

Pengaruh Elektrolit Terhadap Sinyal Pada Sensor Pestisida

Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh¹, Dhody Pazar Ramadani¹ dan Ani Mulyasuryani^{1*}

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

Jl. Veteran, Malang, 65145, Indonesia

*mulyasuryani@ub.ac.id

Abstrak

Telah diteliti pengaruh elektrolit terhadap sinyal sensor pestisida menggunakan sensor diazinon dan sensor klorpirifos. Sensor menggunakan reseptor *molecularly imprinted polymer* (MIP) poli vinil alkohol (PVA)-Fe₃O₄. Komposisi reseptor MIP PVA-Fe₃O₄ untuk sensor diazinon adalah PVA 70,19 %; Fe₃O₄ 1,72 %; glutaraldehid 12,48 %; asam sitrat 15,59 % dan diazinon 0,02 %. Komposisi reseptor MIP PVA-Fe₃O₄ untuk sensor klorpirifos adalah PVA 82,8 %; Fe₃O₄ 0,5%; glutaraldehid 7,4 %; asam sitrat 9,2 % dan klorpirifos 0,1 %. Reseptor dilapiskan pada permukaan *screen printed carbon electrode* (SPCE). Besaran sinyal yang terbaca adalah potensial listrik dimana pembacaannya dibandingkan terhadap Ag/AgCl. Pengukuran diazinon dilakukan pada pH 2 dan pH 6 untuk klorpirifos, keduanya dalam HCl, buffer fosfat dan buffer fosfat-KCl. Hasil penelitian menunjukkan bahwa jenis elektrolit berpengaruh terhadap penurunan sinyal. Penurunan sinyal menyebabkan peningkatan kepekaan sensor. Kepekaan dari sensor diazinon adalah 33,8 mV/dekade pada pH 2, dalam buffer fosfat-KCl, rentang konsentrasi 10⁻⁵-10⁻¹² M, dan waktu respon 150 detik. Kepekaan sensor klorpirifos adalah 24 mV/dekade pada pH 6, dalam buffer fosfat, rentang konsentrasi 10⁻⁶-10⁻¹³ M, dan waktu respon 150 detik.

Kata Kunci: elektrolit, diazinon, klorpirifos, *molecularly imprinted polymer*, sensor kimia

Pendahuluan

Pestisida secara umum banyak digunakan dalam dunia pertanian untuk mengurangi kerusakan hasil pertanian serta meningkatkan hasil produksi pertanian. Namun, penggunaan pestisida dampak buruk terhadap kesehatan manusia dan hewan [1]. Organofosfat merupakan salah satu jenis pestisida yang mempunyai resiko paling besar terhadap kesehatan manusia [2]. Diazinon dan klorpirifos merupakan golongan organofosfat yang sulit larut dalam air dan mudah terpartisi ke dalam fasa organik sehingga keduanya dapat ditemukan dalam hasil-hasil pertanian [3]. Batas diazinon dan klorpirifos yang diperbolehkan pada hasil pertanian berupa wortel adalah 0,5 mg/kg [4]. Jika kedua senyawa tersebut ditemukan berlebih pada residu hasil pertanian, maka akan menghalangi kinerja enzim kolinesterase sehingga dapat mengganggu kesehatan [5]. Oleh karena itu, dibutuhkan suatu metode untuk menganalisis kadar diazinon dan klorpirifos dalam hasil pertanian.

Sensor kimia merupakan suatu perangkat untuk merespon analit tertentu melalui reaksi kimia. Sensor kimia secara umum terdiri dari reseptor, transduser dan detektor. Reseptor merupakan bagian penting dalam sensor kimia untuk mengenali analit secara selektif. Reseptor yang telah banyak dikembangkan adalah membran selektif [6]. Salah satu membran selektif yang banyak dikembangkan saat ini adalah *molecularly imprinted polymer* (MIP). MIP telah banyak dikembangkan untuk meningkatkan selektivitas dari sensor kimia [7]. MIP sebagai reseptor telah banyak dikembangkan untuk mendeteksi klenbuterol [8], hidroksizin [9], kokain [10] dan melamine [11]. Dengan demikian, pada penelitian ini sensor pestisida diazinon dan klorpirifos dibuat menggunakan reseptor MIP.

Molecularly imprinted polymer (MIP) tersusun atas molekul tercetak, monomer fungsional dan pereaksi pengikat silang [7]. Penggunaan monomer fungsional memerlukan pelarut volatil sehingga dapat digantikan dengan polimer [12]. Pada penelitian ini, reseptor MIP tersusun atas molekul tercetak diazinon (sensor diazinon), molekul tercetak klorpirifos (sensor klorpirifos), polimer PVA, pereaksi pengikat silang glutaraldehid dan katalis asam sitrat. PVA dapat digunakan sebagai polimer dalam pembuatan reseptor MIP karena PVA dapat larut dalam air [12]. Penambahan material pendukung Fe_3O_4 dalam pengembangan sensor kimia telah banyak dikembangkan. Fe_3O_4 merupakan suatu material yang bersifat super paramagnetik, konduktif dan pseudokapasitif [13]. Modifikasi MIP dengan Fe_3O_4 telah digunakan untuk mendeteksi gemifloksasin mesilat [14], glifosat [15] dan hidroklorotiazida [16]. Penggunaan MIP- Fe_3O_4 sebagai reseptor merupakan suatu langkah untuk meningkatkan kepekaan dari sensor kimia [7]. Oleh sebab itu, pada penelitian ini digunakan reseptor MIP-PVA- Fe_3O_4 yang dilapiskan pada permukaan elektroda kerja *screen printed carbon electrode* (SPCE) untuk mendeteksi pestisida diazinon dan klorpirifos

Sinyal berupa potensial sel dihasilkan dari beda potensial membran terhadap potensial pembanding Ag/AgCl [17]. Ketika larutan ditetaskan, beda potensial membran akan terbentuk pada permukaan reseptor sebagai akibat perbedaan konsentrasi antara pestisida di dalam dan di luar membran. Kemudian sinyal diteruskan ke transduser dan terbaca pada detektor. Adanya Fe_3O_4 berpengaruh terhadap pembentukan beda potensial membran. Fe_3O_4 dapat menarik ion-ion dalam larutan membentuk lapisan ganda listrik (*electrical double layer*) [13]. Lapisan ganda listrik yang terbentuk menimbulkan kapasitansi pada permukaan reseptor. Jika kapasitansi yang dihasilkan lebih besar, maka beda potensial membran akan mengalami penurunan dan sinyal yang dihasilkan menjadi lebih kecil. Dengan demikian, pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh elektrolit terhadap sinyal pada sensor pestisida diazinon dan klorpirifos.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu akuadem, *poly vinyl alcohol* (PVA), asam sitrat (CV. Kridatama, Malang, Indonesia), glutaraldehid 50% (Sigma Aldrich), insektisida diazinon 600 EC (Dow), klorpirifos 200 EC (Dursban), HCl 37% (Merck), nanopartikel Fe_3O_4 , etanol (Merck), $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), natrium hidroksida (Merck), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), Etanol (Merck), H_3PO_4 (Merck), KH_2PO_4 (Merck), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck), KCl (Merck).

Metode

Pembuatan Sensor Diazinon dan Klorpirifos

Larutan PVA 5% sebanyak 0,9 mL dimasukan kedalam botol sampel. Ditambahkan larutan asam sitrat 5% sebanyak 0,2 mL untuk sensor diazinon dan 0,1 mL untuk sensor klorpirifos. Ditambahkan suspensi Fe_3O_4 5% sebanyak 22 μL untuk sensor diazinon dan 5,5 μL untuk sensor klorpirifos. Setelah itu ditambahkan larutan diazinon 40 ppm sebanyak 0,3 mL untuk sensor diazinon dan larutan klorpirifos 600 ppm sebanyak 9,1 μL untuk sensor klorpirifos. Kemudian masing-masing ditambahkan glutaraldehid 4% sebanyak 0,2 mL untuk sensor diazinon; 0,1 mL untuk sensor klorpirifos dan diaduk.

Larutan campuran dipipet sebanyak 5 μL dan dilapiskan pada SPCE. Setelah itu dioven selama 1 jam dengan suhu 50°C dan didinginkan di dalam desikator. Pengukuran menggunakan sensor diazinon dilakukan pada larutan diazinon 10^{-12} – 10^{-5} M dalam HCl pH 2, buffer fosfat pH 2 dan buffer fosfat-KCl pH 2. Pengukuran menggunakan sensor Klorpirifos dilakukan pada

larutan diazinon 10^{-13} – 10^{-6} M dalam HCl pH 6, buffer fosfat pH 6 dan buffer fosfat-KCl pH 6. Pengukuran dilakukan dengan meneteskan 50 μ L larutan uji ke permukaan SPCE.

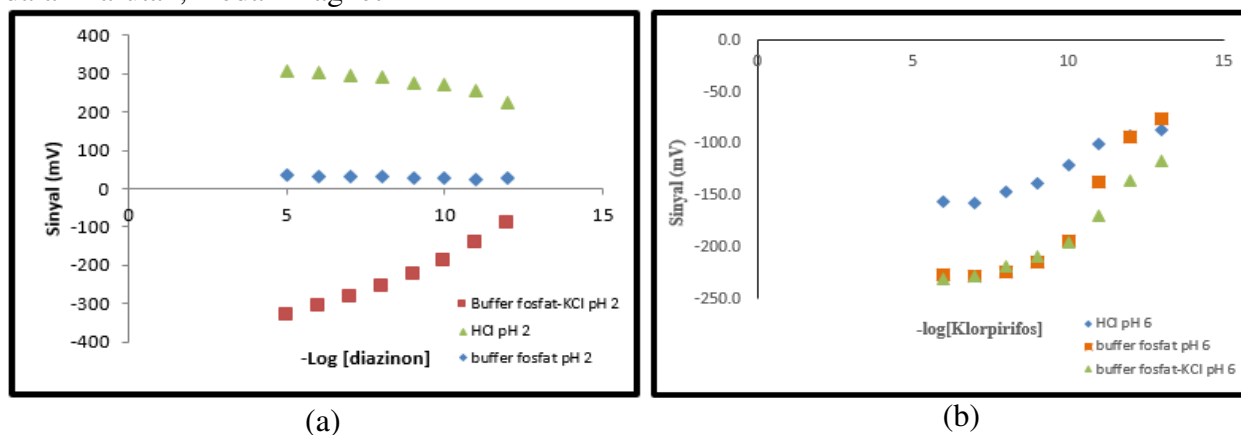
Tabel 1. Komposisi membran reseptor

Komposisi	Kadar di dalam membran (w/w)	
	Sensor diazinon	Sensor klorpirifos
PVA 5%	70,19 %	82,8%
Asam sitrat 5%	15,59 %	9,2%
Glutaraldehyd 4%	12,48 %	7,4%
Suspensi Fe ₃ O ₄ 5%	1,72 %	0,5%
Bahan aktif	0,02%	0,1%

Hasil dan Pembahasan

Pada pengembangan sensor pestisida, telah dipelajari pengaruh elektrolit terhadap sinyal. Sensor pestisida yang dikembangkan adalah sensor diazinon dan klorpirifos. Sinyal terbentuk akibat adanya perbedaan konsentrasi antara pestisida di dalam membran dan di dalam larutan. Sinyal akan terbaca terhadap Ag/AgCl. Dalam penelitian ini, larutan elektrolit yang dipelajari untuk sensor diazinon adalah HCl, buffer fosfat, dan buffer fosfat-KCl (pH 2 untuk sensor diazinon dan pH 6 untuk sensor klorpirifos).

Gambar a dan b menunjukkan bahwa elektrolit berpengaruh terhadap besarnya sinyal yang dihasilkan. Kekuatan ion dalam HCl pH 6 sebesar 10^{-6} M; buffer fosfat pH 6 sebesar 4×10^{-4} M; buffer fosfat-KCl pH 6 sebesar $4,1 \times 10^{-4}$ M, sedangkan untuk HCl pH 2 sebesar 1×10^{-2} M; buffer fosfat-KCl pH 2 sebesar $1,6 \times 10^{-4}$ M ; dan buffer fosfat pH 2 sebesar $1,5 \times 10^{-4}$ M. Berdasarkan kurva tersebut, pada kondisi pengukuran menggunakan HCl menghasilkan sinyal paling besar. Hal ini dikarenakan Fe₃O₄ memiliki sifat paramagnetik sehingga dapat menarik ion H⁺ dan Cl⁻ yang memiliki jari-jari ion terhidrasi relatif kecil ke permukaan membran reseptor. Medan magnet yang ditimbulkan oleh Fe₃O₄ ketika berinteraksi dengan ion H⁺ dan Cl⁻ yang memiliki mobilitas yang baik didalam larutan dapat menimbulkan medan listrik sehingga konduktivitas membran reseptor meningkat. Sinyal pada buffer fosfat dan buffer fosfat-KCl pada kedua sensor lebih rendah daripada sinyal pada HCl. Hal tersebut akibat dari kekuatan ion di dalam larutan, medan magnet



Gambar 1. Kurva hubungan antara $-\log$ [diazinon] (a) dan $-\log$ [klorpirifos] (b) terhadap sinyal

Gambar a dan b menunjukkan bahwa elektrolit berpengaruh terhadap besarnya sinyal yang dihasilkan. Kekuatan ion dalam HCl pH 6 sebesar 10^{-6} M; buffer fosfat pH 6 sebesar 4×10^{-4} M; buffer fosfat-KCl pH 6 sebesar $4,1 \times 10^{-4}$ M, sedangkan untuk HCl pH 2 sebesar 1×10^{-2} M;

buffer fosfat-KCl pH 2 sebesar $1,6 \times 10^{-4}$ M ; dan buffer fosfat pH 2 sebesar $1,5 \times 10^{-4}$ M. Berdasarkan kurva tersebut, pada kondisi pengukuran menggunakan HCl menghasilkan sinyal paling besar. Hal ini dikarenakan Fe_3O_4 memiliki sifat paramagnetik sehingga dapat menarik ion H^+ dan Cl^- yang memiliki jari-jari ion terhidrasi relatif kecil ke permukaan membran reseptor. Medan magnet yang ditimbulkan oleh Fe_3O_4 ketika berinteraksi dengan ion H^+ dan Cl^- yang memiliki mobilitas yang baik didalam larutan dapat menimbulkan medan listrik sehingga konduktivitas membran reseptor meningkat. Sinyal pada buffer fosfat dan buffer fosfat-KCl pada kedua sensor lebih rendah daripada sinyal pada HCl. Hal tersebut akibat dari kekuatan ion di dalam larutan, medan magnet dari Fe_3O_4 dapat menarik ion-ion ke permukaan membran sehingga akan membentuk lapisan ganda listrik (*electrical double layer*). Jika lapisan ganda listrik (*electrical double layer*) yang dihasilkan lebih tebal, maka akan menghasilkan kapasitansi dan menurunkan konduktivitas permukaan. Hal tersebut mengakibatkan beda potensial membran menjadi lebih rendah. Penurunan beda potensial membran berbanding lurus dengan penurunan sinyal.

Elektrolit di dalam larutan juga dapat mempengaruhi besarnya potensial elektroda pembanding Ag/AgCl. Hal tersebut dikarenakan elektroda pembanding merespon anion didalam larutan sehingga sinyal yang dihasilkan berbeda untuk setiap larutan elektrolit. Dalam larutan HCl pH 2 dengan konsentrasi Cl^- sebesar 1×10^{-2} M potensial sel elektroda pembanding yang dihasilkan sebesar 341 mV, untuk larutan buffer fosfat-KCl pH 2 konsentrasi Cl^- di dalam larutan sebesar 1×10^{-5} M potensial sel elektroda pembanding sebesar 518 mV, untuk larutan buffer fosfat pH 2 elektroda pembanding merespon adanya ion fosfat yang memiliki konsentrasi 1×10^{-4} M potensial sel elektroda pembanding yang dihasilkan sebesar 459 mV. Sedangkan di dalam larutan HCl pH 6 dengan konsentrasi Cl^- sebesar 1×10^{-6} M potensial sel elektroda pembanding yang dihasilkan sebesar 577 mV, untuk larutan buffer fosfat-KCl pH 6 konsentrasi Cl^- di dalam larutan sebesar 1×10^{-5} M potensial sel elektroda pembanding sebesar 518 mV, untuk larutan buffer fosfat pH 6 elektroda pembanding merespon adanya ion fosfat yang memiliki konsentrasi 1×10^{-4} M potensial sel elektroda pembanding yang dihasilkan sebesar 459 mV. Berdasarkan teori, jika potensial pembanding meningkat, maka sinyal yang dihasilkan akan mengalami penurunan [17]. Namun, pada sensor klorpirifos dalam HCl dihasilkan sinyal yang lebih besar karena konsentrasi HCl yang sangat rendah sehingga dimungkinkan Cl^- tidak di respon oleh elektroda pembanding Ag/AgCl. Kepekaan sensor diazinon dan klorpirifos dapat dilihat pada tabel 2. Kepekaan sensor diazinon optimum yang dihasilkan yaitu 33,8 mV/dekade, pada buffer fosfat-KCl pH 2 dengan rentang konsentrasi $10^{-12} - 10^{-5}$ M dan waktu respon 150 detik. Sedangkan untuk sensor klorpirifos kepekaan sensor optimum yang dihasilkan sebesar 24 mV/dekade, pada buffer fosfat pH 6 dengan rentang konsentrasi $10^{-13} - 10^{-6}$ M dan waktu respon 150 detik.

Tabel 2. Kepekaan sensor diazinon dan klorpirifos dalam masing-masing kondisi

Kondisi	Kepekaan sensor (mV/dekade)	
	Sensor diazinon	Sensor klorpirifos
HCl	10,7	11,6
Buffer fosfat	1,4	24
Buffer fosfat-KCl	33,8	17

Kesimpulan

Elektrolit dalam larutan berpengaruh terhadap sinyal yang dihasilkan pada sensor pestisida diazinon dan klorpirifos. Sinyal terbesar yang dihasilkan oleh sensor diazinon dan klorpirifos adalah pada HCl. Kepekaan sensor diazinon terbaik dihasilkan pada kondisi larutan buffer fosfat-KCl pH 2 adalah 33,8 mV/dekade pada rentang konsentrasi 10^{-12} – 10^{-5} M dan waktu respon 150 detik. Kepekaan sensor klorpirifos terbaik dihasilkan pada kondisi larutan buffer fosfat pH 6 adalah 24 mV/detik pada rentang konsentrasi 10^{-13} – 10^{-6} M dan waktu respon 150 detik.

Referensi

- [1] Sarangapani, C., N.N. Misra, V. Milosavljevic, P. Bourke, F. O'Regan, and P.J. Cullen, 2016, Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma, *J. Water Process Eng.*, vol. 9, hal. 225–232.
- [2] Uchendu, C., 2012, The organophosphate, chlorpyrifos, oxidative stress and the role of some antioxidants: A review, *African J. Agric. Research*, vol. 7, no. 18.
- [3] Toft, P., 2004, Chlorpyrifos in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, *Chem. hazards Drink.*, hal. 1–6.
- [4] Badan Standarisasi Nasional, 2008, “Batas maksimum residu pestisida pada hasil pertanian”, SNI, vol. 7313, no. 2008, hal. 70–79.
- [5] Pramana, D., A. Mulyasuryani, and R. Triandi Tjahjanto, 2018, “Membranes of Nata de coco-nanoparticles Fe₃O₄ For Diazinon Sensors”, *J. Pure Appl. Chem. Res.*, vol. 7, no. 3, hal. 275–281.
- [6] Eggins, B.R., 2004, Analytical Techniques in the Science - Chemical Sensor and Biosensor.
- [7] Li, S., Y. Ge, S.A. Piletski, and J. Lunec, 2012, Molecularly Imprinted Sensors : Overview and Applications. Oxford, UK: Elsevier.
- [8] Liang, R.N., Q. Gao, and W. Qin, 2012, Potentiometric sensor based on molecularly imprinted polymers for rapid determination of clenbuterol in pig urine, *Fenxi Huaxue/ Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 40, no. 3, hal. 354–358.
- [9] Javanbakht, M., S.E. Fard, A. Mohammadi, M. Abdouss, M.R. Ganjali, P. Norouzi, and L. Safaraliee, 2008, Molecularly imprinted polymer based potentiometric sensor for the determination of hydroxyzine in tablets and biological fluids, *Anal. Chim. Acta*, vol. 612, no. 1, hal. 65–74.
- [10] Smolinska-Kempisty, K., O.S. Ahmad, A. Guerreiro, K. Karim, E. Piletska, and S. Piletsky, 2017, New potentiometric sensor based on molecularly imprinted nanoparticles for cocaine detection, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 96, hal. 49–54.
- [11] Liang, R., R. Zhang, and W. Qin, 2009, Potentiometric sensor based on molecularly imprinted polymer for determination of melamine in milk, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 141, hal. 544–550.
- [12] Patachia, S., C. Croitoru, and G. Moise, 2009, Molecularly Imprinted Poly (Vinyl Alcohol) Films for the Selective Absorption of Glycyrrhizic Acid From Aqueous Solutions, *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 8, no. 4, hal. 663.
- [13] Wu, N.L., S.Y. Wang, C.Y. Han, D.S. Wu, and L.R. Shiue, 2003, Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes, *J. Power Sources*, vol. 113, no. 1, hal. 173–178.
- [14] Abdallah, N.A., H.F. Ibbrahim, and N.H. Hegabe, 2017, Comparative study of molecularly imprinted polymer and magnetic molecular imprinted nanoparticles as recognition sites for the potentiometric determination of gemifloxacin mesylate, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 11, hal. 10894–10910.
- [15] Duan, G.W., J. Zhang, Y. Li, Y.M. Xu, F. Yin, and Y.Z. Fu, 2017, The preparation of

- Fe₃O₄/molecular-imprinted nanocomposite and the application on the recognition and separation of glyphosate, *Inorg. Nano-Metal Chem.*, vol. 47, no. 4, hal. 481–487.
- [16] Kumar, N. and R.N. Goyal, 2017, Melamine/Fe₃O₄ Nanoparticles Based Molecular Imprinted Highly Sensitive Sensor for Determination of Hydrochlorothiazide: An Antihypertensive Drug, vol. 164, no. 6, hal. 240–246.
- [17] Harvey, D., 2000, Modern Analytical Chemistry.