

DOI: doi.org/10.21009/03.1201.FA36

MODIFIKASI ELEKTRODA KARBON DENGAN NiFeO_x SEBAGAI PLATFORM SENSOR ELEKTROKIMIA UNTUK PENDETEKSIAN DOPAMIN

Anggita Putri Yasin¹⁾, Anggara Budi Susila¹⁾, Angga Hermawan^{2, a)}

¹Program Studi Fisika, FMIPA Universitas Negeri Jakarta, Jl. Rawamangun Muka No. 01, Rawamangun 13220, Indonesia

²Pusat Riset Material Maju, Badan Riset Inovasi dan Nasional, Kawasan PUSPIPTEK, Gedung 440-442, Tangerang Selatan 15314, Indonesia

Email: ^{a)}angga.hermawan@brin.go.id

Abstrak

Pada penelitian ini, telah dilakukan fabrikasi dan karakterisasi elektroda sensor elektrokimia yang dilakukan untuk mendeteksi dopamin, salah satu biomarker penyakit parkinson, berbasis NiFeO_x menggunakan metode lelehan garam. Penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh penggunaan lelehan garam KOH terhadap serta performa sensor elektrokimia dari NiFeO_x . Glassy carbon electrode (GCE) yang telah dimodifikasi dengan NiFeO_x (GCE@NiFeO_x) dikarakterisasi menggunakan teknik voltametri siklik untuk mendeteksi keberadaan dopamin. Pengukuran dilakukan dengan laju pemindaian 20-300 mV/detik pada konsentrasi dopamin 1 mmol dalam elektrolit 0.1 M PBS (*Phosphate Buffered Saline*) dengan rentang potensial -0.1 - 0.4 V vs Ag/AgCl. Hasil penelitian secara voltametri siklik menunjukkan bahwa sampel NiFeO_x sensitive terhadap molekul dopamin ditandai dengan arus puncak oksidasi sebesar 12 μA . Peningkatan ini disebabkan karena adanya peningkatan transfer elektron antara permukaan elektroda GCE@NiFeO_x dengan molekul dopamin dibandingkan dengan hanya menggunakan GCE.

Kata-kata kunci: NiFeO_x , dopamin, voltametri siklik, sensor elektrokimia.

Abstract

In this research, the fabrication and characterization of an electrochemical sensor electrode for the detection of dopamine, one of the biomarkers of Parkinson's disease, based on NiFeO_x using the molten salt method, have been conducted. This research aims to investigate the effect of using KOH molten salt on the phase and morphology characterization, as well as the electrochemical sensor performance of NiFeO_x . Cyclic voltammetry (CV) was performed to investigate electrochemical properties of the glassy carbon electrode (GCE) modified with NiFeO_x (GCE@NiFeO_x) in detecting dopamine. CV measurement was carried out at a scan rate of 20-300 mV/s in a 1 mmol dopamine with 0.1 M PBS (*Phosphate Buffered Saline*) as a supporting electrolyte and potential range of -0.1 to 0.4 V vs Ag/AgCl. The results of CV analysis showed that the NiFeO_x sample was sensitive to dopamine molecules, as indicated by an oxidation peak current of 12 μA . This enhancement was attributed to the increased electron transfer between the GCE@NiFeO_x electrode surface and dopamine molecules compared to using only GCE.

Keywords: NiFeO_x , dopamine, cyclic voltammetry, electrochemical sensor.

PENDAHULUAN

Dopamin adalah salah satu neurotransmitter yang paling banyak diteliti karena fungsinya yang penting dalam tubuh manusia. Dopamin memainkan peran penting dalam sistem kardiovaskular dan saraf pusat [1]. Pada tahun 1957, peran neurotransmitter dopamin pertama kali dieksplorasi dan ditemukan oleh Arvid Carlsson [2]. Pentingnya untuk mengukur jumlah dopamin karena tingkat abnormal dapat menyebabkan berbagai masalah medis dan perilaku. Misalnya, penyakit Parkinson sebagian disebabkan oleh kematian neuron penghasil dopamin. Sampai saat ini, berbagai metode telah dikembangkan untuk mengukur tingkat dopamin, dan biosensing elektrokimia tampaknya menjadi yang paling layak karena ketahanan, selektivitas, kepekaan, dan kemungkinan untuk mencapai pengukuran waktu nyata [3].

Pendeteksian dopamin dengan menggunakan metode elektrokimia dapat dilakukan karena dopamin mudah teroksidasi dan mempunyai aktivitas elektrokimia yang baik. Pendeteksian dengan menggunakan elektrokimia adalah teknik yang sederhana dan nyaman, oleh karena itu semakin menarik minat untuk pengukuran berbagai neurotransmitter [4]. Terjadinya oksidasi dopamin karena terdapat dua elektron yang mengalami proses ireversibel dengan mentransfer dua proton [5]. Pengukuran dengan menggunakan sensor elektrokimia ini menggunakan metode *cyclic voltammetry*.

Cyclic Voltammetry (CV) merupakan suatu teknik pengukuran elektrokimia yang kuat dalam menentukan zat redoks dalam suatu larutan. Keuntungan dalam memakai pengukuran ini yaitu dapat mengamati perilaku redoks pada rentang potensial yang luas dalam waktu yang singkat. Teknik pengukuran CV termasuk metode aktif karena pengukurannya berdasarkan potensial yang terkontrol [6]. Pengukuran dengan teknik *cyclic voltammetry* dilakukan dengan mempolarisasikan elektroda kerja. Yang paling umum digunakan sebagai elektroda kerja yaitu elektroda berbasis karbon seperti grafit, karbon kaca, atau elektroda pasta karbon. Untuk meningkatkan sensitivitas dan batas deteksi berbasis glassy carbon electrode (GCE), modifikasi dapat dilakukan dengan bahan nano seperti nanopartikel logam, graphene, karbon nanotube, dll. Nanopartikel menunjukkan sifat listrik dan fisik yang luar biasa dan sangat sering digunakan untuk elektroda modifikasi permukaan [7].

NiFeO_x merupakan *semimetallic catalyst* untuk mempercepat jalannya reaksi reduksi dan oksidasi terutama dalam konteks sistem elektrokimia, sehingga cocok digunakan untuk mendeteksi senyawa-senyawa yang mengalami proses reduksi-oksidasi, termasuk dopamin. Pada aplikasi pendeteksian molekul biomarker pasti diperlukan metode sederhana, fleksibel, dan ramah lingkungan. Metode yang cocok yaitu dengan menggunakan metode lelehan garam atau *molten salt synthesis* (MSS). *Molten Salt Method* atau yang dikenal dengan metode lelehan garam digunakan untuk meningkatkan reaksi padatan untuk waktu yang lama. Keuntungan dari penggunaan metode ini yaitu ukuran dan bentuk kristal dari sintesis dapat dikendalikan dan juga proses pemanasan relatif rendah.

Pada penelitian ini dilakukan pengujian elektrokimia untuk melihat performa sensor elektrokimia berbasis NiFeO_x untuk melihat pengaruh penggunaan lelehan garam KOH yang disintesis menggunakan metode lelehan garam. Glassy carbon electrode (GCE) yang telah dimodifikasi dengan NiFeO_x (GCE@ NiFeO_x) dikarakterisasi menggunakan teknik voltametri siklik untuk mendeteksi keberadaan dopamin.

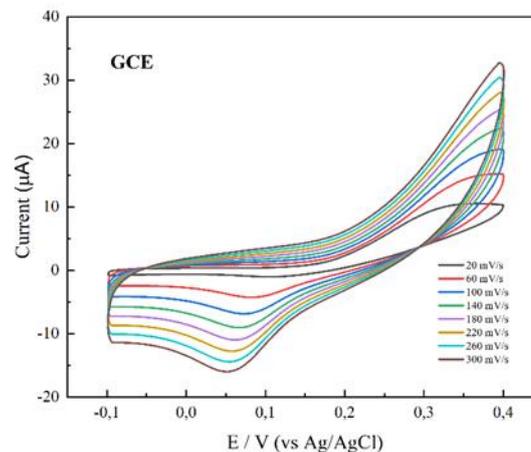
METODOLOGI

Nanopartikel NiFeO_x disintesis menggunakan metode hydrothermal dengan mencampurkan 0.75 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.25 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dan 5 mmol urea dilarutkan dalam 36 mL air deionisasi dan diaduk selama minimal 10 menit. Setelah larutan homogen dituangkan kedalam autoclave stainless steel dan dimasukkan kedalam oven dengan suhu 120°C selama 12 jam. Setelah itu melakukan pencucian beberapa kali dengan air deionisasi menggunakan filtrasi vakum. Sampel yang terkumpul setelah filtrasi dikeringkan semalaman dengan suhu 60°C . Langkah berikutnya melakukan treatment molten salts dengan menggunakan kalium hidroksida (KOH). Mencampurkan 200 mg NiFeOOH dan 20 g KOH kemudian dilakukan kalsinasi pada furnace dengan dialiri gas N_2 pada temperature 400°C selama 2 jam. Sampel kemudian difiltrasi dengan air deionisasi hangat berulang kali sampai garam hilang Sampel yang dihasilkan dikeringkan semalaman dengan suhu

60°C. Komposisi bahan larutan elektrolit yang digunakan yaitu 0.1 M Phosphate Buffered Saline. Penelitian ini menggunakan pengukuran tiga elektroda yaitu glassy carbon sebagai elektroda kerja, Ag/AgCl sebagai elektroda referensi dan platina (Pt) sebagai elektroda pembanding. Pengukuran dengan *cyclic voltammetry* dilakukan menggunakan variasi laju scan 20, 60, 100, 140, 180, 220, 260, dan 300 mV/s dengan rentang potensial -0,1-0,4 V vs Ag/AgCl.

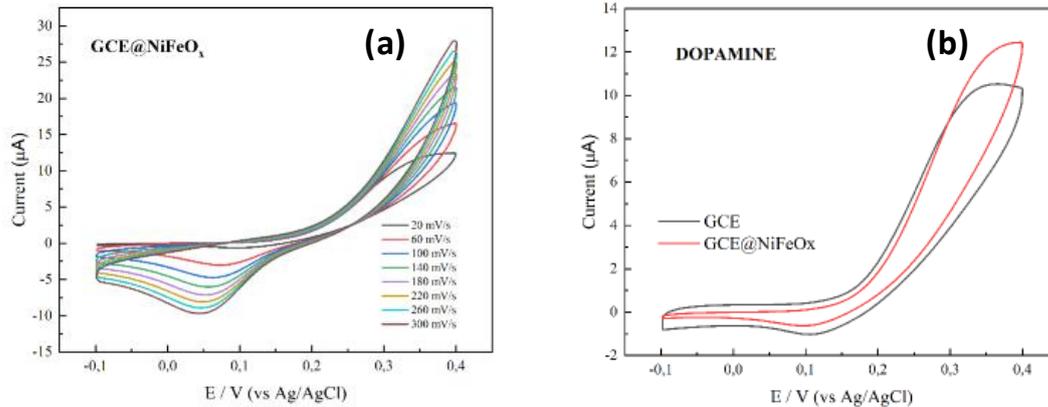
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pendeteksian dopamin (DA) dilakukan dengan menggunakan voltametri siklik. Hasil pengujian elektrokimia *cyclic voltammetry* pada *glassy carbon electrode* (GCE) di 1 mM dopamin ditampilkan pada GAMBAR 1.



GAMBAR 1. Glassy Carbon Electrode (GCE) di 1 mM Dopamin

Pada GAMBAR 1, merupakan pengujian voltametri yang dilakukan untuk mengukur respon arus pada nilai potensial secara berulang. Pada metode ini menggunakan variasi laju pemindaian 20 mV/s, 60 mV/s, 100 mV/s, 140 mV/s, 180 mV/s, 220 mV/s, 260 mV/s, dan 330 mV/s. Secara umum grafik yang terbentuk mempunyai bentuk yang sama pada setiap variasi laju pemindaian. Hasil penelitian pada GAMBAR 1 menunjukkan bahwa pada permukaan GCE hanya pada laju pemindaian 20 mV/s yang menunjukkan reaksi oksidasi ditandai dengan arus puncak sebesar 0.3294 V. Hal ini dikarenakan pada laju pemindaian 20 mV/s merupakan kondisi yang optimum karena mampu memberikan waktu yang cukup untuk proses reduksi dan oksidasi. Dalam konteks reaksi oksidasi dopamin terhadap PBS (elektrolit phosphate-buffered saline), PBS pada umumnya tidak akan menyebabkan oksidasi signifikan pada dopamin secara spontan dikarenakan PBS memiliki fungsi sebagai larutan elektrolit dan buffer dengan tujuan menjaga pH dan kondisi larutan yang stabil. Sedangkan puncak pada scan rate 20 mV/s merupakan puncak reduksi tampak pada tegangan 0.1150 V. Arus puncak reduksi menurun secara linier dengan laju pemindaian, dan potensi puncak hampir tidak berubah dengan kecepatan pemindaian. Arus puncak reduksi pada *scanrate* 20 mV/s didapatkan 10.52 µA, *scanrate* 60 mV/s : 15.21 µA, *scanrate* 100 mV/s : 19,12 µA, *scanrate* 140 mV/s : 22.40 µA, *scanrate* 180 mV/s : 25.39 µA, *scanrate* 220 mV/s : 28.06 µA, *scanrate* 260 mV/s : 30.44 µA, dan *scanrate* 300 mV/s : 32.74 µA.

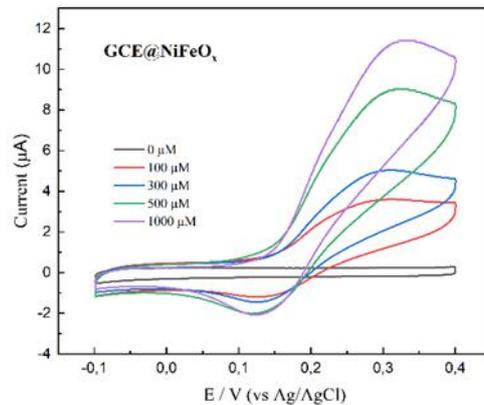


GAMBAR 2. (a) Glassy Carbon Electrode (GCE) dengan dimodifikasi, (b) Perbandingan GCE dan GCE@NiFeO_x pada laju pemindaian 20 mV/s

Pengujian elektrokimia dari elektroda yang dimodifikasi digunakan untuk mengamati transfer elektron yang terjadi dengan menggunakan elektrolit dopamin. Pengujian *cyclic voltammetry* dilakukan dengan rentang tegangan -0.1-0.4 V vs Ag/AgCl. Pada larutan elektrolit akan terjadi proses reaksi oksidasi dan oksidasi (redoks) yang terjadi karena transfer elektron bebas pada elektrolit (dopamin) saat dilakukannya penyapuan tegangan kerja. Pada GAMBAR 2 merupakan grafik pengujian elektrokimia *cyclic voltammetry* pada *glassy carbon electrode* (GCE) dengan dimodifikasi dengan sampel NiFeO_x di 1 mM dopamin. Hasil penelitian menunjukkan pada GCE@NiFeO_x puncak pada nilai tegangan 0.3615 V merupakan puncak oksidasi dan pada nilai tegangan 0.1101V merupakan puncak reduksi yang berada pada laju pemindaian 20 mV/s.

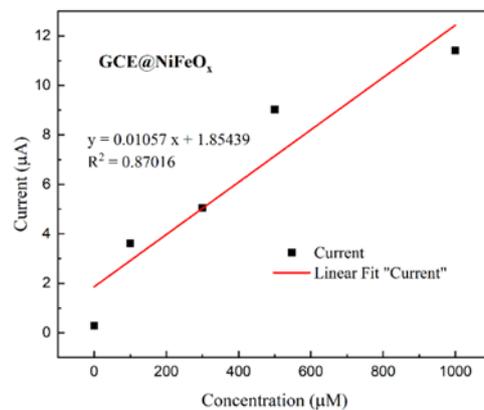
Berdasarkan grafik diatas semakin besar laju pemindaian yang digunakan maka puncak arus juga semakin tinggi ditandai dengan puncak arus reduksi dengan *scan rate* 300 mV/s, tetapi kondisi optimum yang digunakan bukan pada laju pemindaian 300 mV/s. Hal ini terjadi karena pada laju pemindaian 300 mV/s untuk scanning potensial terlalu cepat. Pada *scanrate* 20 mV/s didapatkan puncak arus sebesar 12.44 μA, *scanrate* 60 mV/s : 16.56 μA, *scanrate* 100 mV/s : 19.40 μA, *scanrate* 140 mV/s : 21.55 μA, *scanrate* 180 mV/s : 23.41 μA, *scanrate* 220 mV/s : 25.10 μA, *scanrate* 260 mV/s : 26.48 μA, dan *scanrate* 300 mV/s : 27.93 μA. *Scan rate* yang lebih tinggi cenderung menghasilkan arus puncak yang lebih tinggi. Hal ini disebabkan oleh kecepatan perubahan potensial yang lebih tinggi, yang memungkinkan reaksi redoks terjadi lebih cepat dan menghasilkan arus yang lebih besar. Sedangkan untuk *scan rate* yang lebih rendah cenderung menghasilkan arus puncak yang lebih rendah. Hal ini terjadi karena pada scan rate yang rendah, reaksi redoks memiliki lebih banyak waktu untuk berlangsung, sehingga arus yang dihasilkan cenderung lebih kecil.

Jenis permukaan elektroda yang berbeda juga dapat memberikan pengaruh respon anodik dan katodik yang berbeda. Pada GAMBAR 1 dan GAMBAR 2 dapat terlihat bahwa permukaan GCE dan GCE@ NiFeO_x memiliki perbedaan. GAMBAR 2 menjelaskan bahwa arus puncak pada GCE@NiFeO_x dengan laju pemindaian 20 mV/S lebih tinggi dibandingkan dengan GCE. Laju pemindaian 20 mV/s merupakan kondisi yang optimum karena mampu memberikan waktu yang cukup untuk proses reduksi dan oksidasi. Pada sampel GCE@NiFeO_x dengan laju pemindaian 20 mV/s didapatkan arus sebesar 12.4409 μA dan sampel GCE didapatkan arus sebesar 10.5223 μA. Hal ini menunjukkan bahwa sampel GCE@NiFeO_x sensitif terhadap zat dopamin ditandai dengan adanya perubahan arus yang dihasilkan pada kurva CV.



GAMBAR 3. Elektroda Glassy Carbon yang dimodifikasi dengan NiFeO_x di konsentrasi dopamin 0, 100, 300, 500, 1000 μM

Pada GAMBAR 3 menunjukkan hasil pengujian Elektroda Glassy Carbon yang dimodifikasi dengan NiFeO_x (GCE@ NiFeO_x) dengan variasi konsentrasi dopamin 0, 100, 300, 500, 1000 μM. Dapat terlihat bahwa arus puncak tertinggi ada pada konsentrasi 1000 μM dengan arus sebesar 11,41μA dan arus puncak terendah berada pada konsentrasi 0 μA dengan arus sebesar 0,2675 μA. Hal ini menunjukkan jika konsentrasi dopamin meningkat, jumlah molekul dopamin yang berpartisipasi dalam reaksi elektrokimia juga meningkat. Ini mengakibatkan peningkatan laju reaksi elektrokimia secara keseluruhan. Peningkatan konsentrasi dopamin mengakibatkan peningkatan jumlah molekul dopamin yang berpartisipasi dalam reaksi oksidasi dan reduksi. Semakin banyak molekul dopamin yang ada, semakin banyak transfer elektron yang terjadi pada permukaan elektroda. Ini menyebabkan peningkatan laju transfer elektron dan, akibatnya, meningkatkan arus yang teramati pada puncak oksidasi dan reduksi.



GAMBAR 4. Kurva linear sampel elektroda glassy carbon yang dimodifikasi dengan NiFeO_x

Pada GAMBAR 4, menggambarkan hasil rentang konsentrasi pengukuran *cyclic voltammetry* larutan dopamin 0 μM, 100 μM, 300 μM, 500 μM, dan 1000 μM dengan *intercept* 1.85439 dan slope sebesar 0.01057 sehingga diperoleh persamaan linear $y = 0.01057x + 1.85439$ dengan koefisien regresi $R^2 = 0.87016$. Dapat dikatakan bahwa sampel NiFe terhadap pengaruh penggunaan lelehan garam KOH di berbagai konsentrasi cukup baik untuk pendeteksian di berbagai konsentrasi dopamin.

SIMPULAN

Pengujian elektrokimia dengan modifikasi elektroda karbon dengan NiFeO_x sebagai pendeteksian dopamin telah dilakukan. Perbandingan hasil pengujian dopamin antara GCE dengan GCE@NiFeO_x menunjukkan bahwa GCE yang termodifikasi (GCE@NiFeO_x) menunjukkan kemampuan untuk mendeteksi zat dopamin ditandai dengan arus puncak oksidasi sebesar 12.4409 μ A dan mampu mendeteksi dopamin dengan konsentrasi 100 μ M.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Anggara Budi Susila, M.Si dan Angga Hermawan Ph.D yang telah membimbing dan memberi arahan dalam penelitian ini, serta fasilitas pendukung dari Laboratorium Material Fungsional Dimensi Rendah, Pusat Riset Material Maju, Badan Riset dan Inovasi Nasional (PRRM BRIN) serta dukungan dana melalui Riset dan Inovasi untuk Indonesia Maju (RIIM) dengan nomor pendanaan 82/II.7/HK/2022. Semoga jurnal penelitian ini dapat berguna dan bermanfaat bagi pembaca. Mohon maaf apabila terdapat kekurangan dan kesalahan dalam penulisan jurnal ini.

REFERENSI

- [1] S. Lakard *et al.*, "Electrochemical biosensing of dopamine neurotransmitter: A review," *Biosensors*, MDPI, vol. 11, no. 6, 2021, doi: 10.3390/bios11060179.
- [2] M. Lakshmanakumar *et al.*, "Principles and recent developments in optical and electrochemical sensing of dopamine: A comprehensive review," *J. Int. Measurement Confed*, vol. 183, p. 109873, 2021, doi: 10.1016/j.measurement.2021.109873.
- [3] Caihong Xu *et al.*, "A highly selective and sensitive biosensor for dopamine based on a surface molecularly imprinted layer to coordinate nano-interface functionalized acupuncture needle," *Chemical Engineering Journal*, vol. 436, p. 135203, 2022.
- [4] D. P. Quan *et al.*, "Electrochemically selective determination of dopamine in the presence of ascorbic and uric acids on the surface of the modified Nafion/single wall carbon nanotube/poly(3-methylthiophene) glassy carbon electrodes," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 88, no. 2, pp. 764-770, 2011, doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.08.012.
- [5] D. S. Kim *et al.*, "Electrochemical detection of dopamine using periodic cylindrical gold nanoelectrode arrays," *Science Reports*, vol. 8, no. 1, p. 14049, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-32477-0.
- [6] I. Tonle, E. Ngameni, "Voltammetric Analysis of Pesticides," in *Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis*, pp. 465-488, 2011, doi: 10.5772/18623.
- [7] A. Leniart *et al.*, "An application of a glassy carbon electrode and a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes in electroanalytical determination of oxycarboxin," *Ionics (Kiel)*, vol. 24, no. 7, pp. 2111-2121, 2018, doi: 10.1007/s11581-018-2438-1.
- [8] M. S. Shofiah, E. Suharyadi, "Sintesis Nanopartikel Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) dengan Metode Kopersipitasi dan Karakterisasi Sifat Kemagnetannya," *Jurnal Fisika Indonesia*, vol. 19, no. 56, pp. 20-25, 2015, doi: 10.22146/jfi.24353.
- [9] F. I. Haq *et al.*, "Literature Review: Synthesis Methods of NiFe₂O₄ Nanoparticles for Aqueous Battery Applications," *International Journal of Sustainable Transportation Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 42-52, 2021, doi: 10.31427/ijstt.2021.4.2.1.