

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Epinefrin merupakan senyawa kimia jenis katekolamin dengan rantai alkil amina yang melekat pada cincin benzena yang mengikat dua gugus hidroksil. Di dalam tubuh, epinefrin disintesis secara biologis di kelenjar adrenal dan tersebar pada jaringan saraf dan cairan biologis tubuh dalam bentuk kation (Shahrokhian, *et al.*, 2009). Epinefrin berfungsi sebagai hormon (epinefrin) dan neurotransmitter (norepinefrin) yang memiliki peran penting dalam mengatur tekanan darah, sistem kekebalan tubuh, detak jantung, lipolisis, dan metabolisme glikogen pada mamalia (Alpat, *et al.*, 2016). Kadar epinefrin yang tidak normal dalam tubuh dapat mengindikasikan kondisi tubuh sedang mengalami stress atau adanya tumor jinak pada kelenjar adrenal (feokromositoma) (Tezerjani, *et al.*, 2017). Kadar epinefrin pada plasma darah penderita feokromositoma adalah lebih dari 200 pg/mL sedangkan pada urin adalah lebih dari 30 $\mu\text{g}/24$ jam (Gniado, *et al.*, 2020) sehingga penentuan kadar epinefrin dalam cairan biologis tubuh penting untuk dilakukan sebab dapat digunakan untuk diagnosis dan evaluasi efek terapi untuk penderita feokromositoma (Li, *et al.*, 2007). Di dalam tubuh, epinefrin sering ditemukan berdampingan dengan dopamin dan asam urat. Selain itu, epinefrin memiliki struktur yang mirip dengan dopamin (Cincotto, *et al.*, 2014). Oleh karena itu, diperlukan suatu metode yang selektif dan sensitif untuk membantu menentukan konsentrasi epinefrin pada sampel biologis.

Beberapa metode telah dikembangkan untuk analisis epinefrin dalam berbagai jenis sampel. Metode itu diantaranya adalah analisis secara spektrofotometri menggunakan sampel sediaan obat dengan limit deteksi 10×10^{-6} M (Bulatov, *et al.*, 2012), *high performance liquid chromatography* menggunakan sampel otak tikus dengan limit deteksi $0,9 \times 10^{-9}$ g/mL (Wu, *et al.*, 2016), *flow injection analysis* menggunakan sampel sediaan obat dengan limit deteksi $1,9 \times 10^{-9}$ M (Liu, *et al.*, 2011), elektroforesis kapiler menggunakan sampel serum darah dengan limit deteksi $5,88 \times 10^{-7}$ M (Weng, *et al.*, 2013) dan fluorometri

menggunakan sampel urin dengan limit deteksi 3×10^{-12} M (Davletbaeva, *et al.*, 2016). Namun, beberapa metode yang telah dilakukan ini memiliki beberapa kelemahan seperti analisis dalam waktu cukup lama, membutuhkan preparasi yang rumit, membutuhkan reagen yang cukup banyak dan limit deteksi yang kurang maksimal.

Metode alternatif lain untuk analisis epinefrin adalah secara voltammetri. Kelebihan dari metode voltammetri adalah analisisnya mudah, cepat, tidak membutuhkan preparasi yang rumit dan dapat digunakan untuk analisis lebih dari satu senyawa dalam waktu yang bersamaan (simultan) (Alpat, *et al.*, 2016). Voltammetri adalah metode yang telah dikembangkan untuk menentukan kadar epinefrin dikarenakan epinefrin dapat mengalami reaksi redoks. Dalam keadaan teroksidasi, epinefrin melepaskan dua ion hidrogen membentuk senyawa epinefrin quinon (Ding, *et al.*, 2016). Epinefrin dalam keadaan teroksidasi memiliki potensial yang berdekatan dengan dopamin sehingga jika dilakukan analisis epinefrin dan dopamin secara simultan dengan metode voltammetri menggunakan elektroda konvensional akan menghasilkan kurva yang saling tumpang tindih (Cincotto, *et al.*, 2014). Oleh karena itu, masih diperlukan pengembangan elektroda yang dimodifikasi yang bersifat selektif dan sensitif untuk membantu menentukan konsentrasi epinefrin dan dopamin secara simultan pada cairan ekstraselular tubuh.

Analisis epinefrin secara voltammetri menggunakan berbagai macam elektroda termodifikasi telah dilakukan. Ding, *et al* (2016) menggunakan elektroda gelas termodifikasi grafena yang dilapisi *poly(brilliant cresyl blue)* untuk menentukan kadar epinefrin. Tezerjan, *et al* (2014) mempelajari selektifitas elektroda pasta karbon termodifikasi GO dan EDDPT dalam campuran epinefrin, dopamin dan acetaminofen secara simultan. Cincotto, *et al* (2014) meneliti elektroda GO termodifikasi SiO_2 dan AgNPS untuk analisis epinefrin dan dopamin secara simultan dalam sampel urin. Namun demikian pengembangan material penyusun elektroda masih perlu dilakukan.

Pada penelitian ini digunakan grafena termodifikasi polimelamin (PM) dan nanopartikel emas (AuNPs) sebagai material elektroda. Grafena adalah material monolayer dua dimensi yang tersusun oleh atom karbon dengan hibridisasi sp^2 .

Grafena memiliki sifat mekanik yang kuat, mobilitas elektron yang tinggi pada suhu ruang, permukaan yang luas, dapat menghantarkan listrik dan tahan terhadap panas tinggi (Safaei, *et al.*, 2017). Karena keunikan sifat tersebut, grafena sering digunakan di berbagai bidang penelitian seperti sel membran, penyimpanan energi, absorben untuk gas dan cairan, terutama untuk elektroda pada biosensor elektrokimia (Ding, *et al.*, 2016). Elektroda berbasis grafena memiliki mobilitas elektron yang baik sehingga dapat melakukan transfer elektron dengan cepat dan memiliki puncak redoks yang spesifik (Khan, 2017). Salah satu cara sintesis grafena adalah secara eksfoliasi elektrokimia dari grafit dengan sistem dua elektroda menggunakan batang grafit sebagai anoda dan platina sebagai katoda dalam larutan yang mengandung ion SO_4^{2-} sebagai larutan elektrolit (Singh & Tripathi, 2018).

Melamin (1,3,5-triazina-2,4,6-triamina) adalah basa organik yang merupakan trimer dari sianamida. Adanya 3 gugus amina dalam cincin triazine pada melamin menyebabkan melamin dapat mengalami reaksi polimerisasi membentuk polimelamin. Polimelamin adalah polimer konduktor yang memiliki gugus amina dan cincin benzena sehingga dapat meningkatkan sensitivitas, selektivitas, reproduksibilitas dan meningkatkan jumlah sisi aktif pada elektroda (Peng, *et al.*, 2016). Konduktivitas dari polimelamin disebabkan karena adanya sistem terkonjugasi dan delokalisasi elektron π di sepanjang rantai utama (*backbone*) sehingga dapat meningkatkan respon arus dan mempercepat transfer elektron dari analit ke permukaan elektroda (Shen, *et al.*, 2015). Salah satu cara polimerisasi melamin pada permukaan elektroda adalah dengan metode elektropolimerisasi. Metode ini mudah digunakan sebab tingkat ketebalan dari polimelamin dapat dikontrol dengan cara mengatur jumlah siklus yang digunakan (Gupta & Goyal, 2014).

Nanopartikel emas (AuNPs) adalah material yang sangat menjanjikan sebab memiliki karakteristik luas permukaan dan volume yang besar, konduktivitas tinggi dan dapat memfasilitasi proses transfer elektron sehingga AuNPs sering diaplikasikan di bidang elektronik, katalisis, dan biosensor (Yanez-Sedeno & Pingarron, 2005). Salah satu cara modifikasi elektroda dengan AuNPs adalah dengan deposisi elektrokimia AuNPs ke permukaan elektroda. Elektroda

termodifikasi AuNPs memiliki limit deteksi yang lebih rendah dan proses transfer elektron dari analit ke permukaan elektroda menjadi lebih cepat (Kannan & John, 2009). Selain itu adanya AuNPs pada elektroda yang telah dimodifikasi dengan polimer konduktif memiliki aktivitas yang sinergis sebab dapat meningkatkan konduktivitas elektrokimia, meningkatkan jumlah sisi aktif dan meningkatkan kestabilan polimer (Pingarron, *et al.*, 2008).

Penelitian ini bertujuan untuk membuat elektroda grafena/PM/AuNPs serta mempelajari sifat elektrokimia epinefrin dan dopamin secara simultan pada permukaan elektroda grafena/PM/AuNPs. Luas permukaan efektif elektroda dipelajari secara elektrokimia menggunakan larutan $[K_4Fe(CN)_6]$ 0,5 mM dengan elektrolit pendukung KCl 0,1 M. Teknik CV digunakan untuk mempelajari sifat elektrokimia epinefrin dan dopamin secara simultan pada permukaan elektroda dengan variasi laju pindai dan pH. Teknik DPV digunakan untuk analisis kuantitatif epinefrin dan dopamin secara simultan dan mempelajari validasinya yang meliputi linieritas, sensitivitas, limit deteksi, presisi, akurasi, selektivitas dan aplikasi dari elektroda grafena/PM/AuNPs yang dibuat untuk analisis campuran epinefrin dan dopamin pada sampel urin.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan di atas, maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Bagaimana karakteristik elektrokimia elektroda grafena/PM/AuNPs?
2. Bagaimana sifat elektrokimia epinefrin dan dopamin secara simultan pada permukaan elektroda grafena/PM/AuNPs dengan variasi laju pindai dan pH larutan dengan teknik CV?
3. Bagaimana hasil validasi metode yang meliputi : linieritas, sensitivitas, limit deteksi, akurasi, presisi, dan selektivitas dengan adanya asam urat menggunakan elektroda grafena/PM/AuNPs pada kondisi optimum teknik CV untuk deteksi epinefrin dan dopamin secara simultan dengan teknik DPV?

4. Berapakah kadar epinefrin dan dopamin pada sampel urin yang dianalisis menggunakan elektroda kerja grafena/PM/AuNPs secara voltammetri?

1.3 Tujuan Penelitian

1.3.1 Tujuan umum

Tujuan umum penelitian ini adalah membuat elektroda grafena/ PM/AuNPs sebagai sensor epinefrin dan dopamin secara simultan dengan metode voltammetri yang memiliki limit deteksi rendah, sensitif, selektif dan akurat.

1.3.2 Tujuan khusus

Tujuan khusus dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Mempelajari karakteristik elektrokimia elektroda grafena/PM/AuNPs.
2. Menentukan sifat elektrokimia epinefrin dan dopamin secara simultan pada permukaan elektroda grafena/PM/AuNPs dengan variasi laju pindai dan pH larutan dengan teknik CV.
3. Melakukan uji elektroda grafena/PM/AuNPs pada kondisi optimum teknik CV untuk deteksi epinefrin dan dopamin dengan teknik DPV serta menentukan validasinya meliputi sensitivitas, limit deteksi, daerah linieritas, akurasi, presisi dan selektivitas dengan adanya asam urat.
4. Menentukan kadar epinefrin dan dopamin pada sampel urin yang dianalisis menggunakan elektroda kerja grafena/PM/AuNPs secara voltammetri.

1.4 Manfaat Penelitian

Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat diperoleh metode baru analisis epinefrin dan dopamin secara simultan dengan metode voltammetri menggunakan elektroda kerja grafena/PM/AuNPs dengan limit deteksi rendah, sensitif, selektif dan akurasi yang baik.