

Al-Kimia

Preparasi Material Sensor Kreatinin dengan Metode *Molecularly Imprinted* Menggunakan Prekursor MBAA dan AMPSA

Karmanto, Ahmad Amjad Muzani

Synthesis of N-Benzenesulfonyl-*p*-Coumaramide from *p*-Coumaric Acid

Nasriadi Dali, Arniah Dali

Penurunan Konsentrasi BOD₅, COD dan Padatan Tersuspensi pada Air Limbah dengan Menggunakan Teknologi Lahan Basah Buatan (*Constructed Wetland*)

Philipi de Rozari, Sherly M.F. Ledoh

Uji Aktivitas Antibakteri Limbah Kulit Pisang Kepok (*Musa acuminata x balbisiana*), Kulit Pisang Uli (*Musa Paradisiaca Sapientum*), dan Kulit Pisang Nangka (*Musa sp L*)

Andi Nursanti, Irma Herawati Suparto, Tetty Kemala

Analisis Flavonoid Total Akar Tabar Kedayan (*Aristolochia foveolata* Merr)

Siti Jubaidah, Henny Nurhasnawati

Analisis Komposisi Asam Lemak Dari Mikroalga Laut *Navicula salinicola*

Liska Ramdanawati, Dewi Kurnia, Vita Aji Kusumaning Tyas, Zeily Nurachman

Deteksi Bakteri Patogen *Salmonella typhi* pada Sayuran Mentah Menggunakan Metode *nested Polymerase Chain Reaction*

Idar, Shinta Kusumawardhani, Mia Tria Novianti

Uric Acid Biosensor Based on Biofilm of *L. plantarum* using *Screen-Printed Carbon Electrode* Modified by Magnetite

Dian Siska RF, Deden Saprudin, Dyah Iswantini, Novik Nurhidayat

Kadar Fenolat dan Flavonoid Total serta Kapasitas Antioksidan Ekstrak Etanol dan Fraksi Jahe Merah (*Zingiber officinale var. Rubrum*)

Dwi Koko Pratoko, Firdha Aprillia Wardhani, Nia Kristiningrum, Fifteen Aprilia Fajrin, Dian Agung Pangaribowo

Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Dari Tulang Ikan Tuna (*Thunnus Albacores*) Dengan Xrf, Ftir, Dan Xrd

Sitti Chadijah, Hardiyanti, Sappewali

Penentuan Sifat Fisikokimia Madu Hutan (*Apis dorsata*) Sulawesi Selatan

Sjamsiah*, Rismawati Sikanna, Azmalaeni Rifkah.A, Asri



Al-Kimia

EDITOR IN CHIEF

Sjamsiah

MANAGING EDITOR

Aisyah

REVIEWER

Ambara Rahmat Pradipta

Sarifah Fauziah

Suminar Setiati Achmadi

Muharram

Safri Ishmayana

Desi harneti Putri Huspa

Ajuk Sapar

Muhammad Qaddafi

St .Chadijah

Asri Saleh

Asriyani Ilyas

SECTION EDITOR

Rani Maharani

Ummi Zahra

Firnanelty Rasyid

A.Nurfitriani Abubakar

Chusnul Chatimah Asmad

Satriani

PUBLISHER

Department of Chemistry

Faculty of Science and Technology

Universitas Islam Negeri Alauddin Makassar

Jl. H. M. Yasin Limpo No. 36 Gowa South Sulawesi Indonesia

E -mail: al-kimia@uin-alauddin.ac.id

Al-Kimia

TABLE OF CONTENT

Preparasi Material Sensor Kreatinin dengan Metode <i>Molecularly Imprinted</i> Menggunakan Prekursor MBAA dan AMPSA Karmanto, Ahmad Amjad Muzani	97-112
Synthesis of N-Benzenesulfonyl- <i>p</i> -Coumaramide from <i>p</i> -Coumaric Acid Nasriadi Dali, Arniah Dali	113-119
Penurunan Konsentrasi BOD ₅ , COD dan Padatan Tersuspensi pada Air Limbah dengan Menggunakan Teknologi Lahan Basah Buatan (<i>Constructed Wetland</i>) Philiphi de Rozari, Sherly M.F. Ledoh	120-128
Uji Aktivitas Antibakteri Limbah Kulit Pisang Kepok (<i>Musa acuminata x balbisiana</i>), Kulit Pisang Uli (<i>Musa Paradisiaca Sapientum</i>), dan Kulit Pisang Nangka (<i>Musa sp L</i>) Andi Nursanti, Irma Herawati Suparto, Tetty Kemala	129-134
Analisis Flavonoid Total Akar Tabar Kedayan (<i>Aristolochia foveolata</i> Merr) Siti Jubaidah, Henny Nurhasnawati	135-140
Analisis Komposisi Asam Lemak Dari Mikroalga Laut <i>Navicula salinicola</i> Liska Ramdanawati, Dewi Kurnia, Vita Aji Kusumaning Tyas, Zeily Nurachman	141-149
Deteksi Bakteri Patogen <i>Salmonella typhi</i> pada Sayuran Mentah Menggunakan Metode <i>nested Polymerase Chain Reaction</i> Idar, Shinta Kusumawardhani, Mia Tria Novianti	150-159
Uric Acid Biosensor Based on Biofilm of <i>L. plantarum</i> using <i>Screen-Printed Carbon Electrode</i> Modified by Magnetite Dian Siska RF, Deden Saprudin, Dyah Iswantini , Novik Nurhidayat	160-170
Kadar Fenolat dan Flavonoid Total serta Kapasitas Antioksidan Ekstrak Etanol dan Fraksi Jahe Merah (<i>Zingiber officinale var. Rubrum</i>) Dwi Koko Pratoko, Firdha Aprillia Wardhani, Nia Kristiningrum, Fifteen Aprilia Fajrin, Dian Agung Pangaribowo	171-183
Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Dari Tulang Ikan Tuna (<i>Thunnus Albacores</i>) Dengan Xrf, Ftir, Dan Xrd Sitti Chadijah, Hardiyanti, Sappewali	184-190
Penentuan Sifat Fisikokimia Madu Hutan (<i>Apis dorsata</i>) Sulawesi Selatan Sjamsiah, Rismawati Sikanna, Azmalaeni Rifkah.A, Asri Saleh	191-199

Preparasi Material Sensor Kreatinin dengan Metode *Molecularly Imprinted* Menggunakan Prekursor MBAA dan AMPSA

Karmanto*, Ahmad Amjad Muzani

¹Departemen of Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Sunan Kalijaga Islamic State University, Yogyakarta

*Email : karmanto@uin-suka.ac.id or karmanto45@gmail.com

Received: August, 7, 2018 / Accepted: December, 13, 2018

doi: 10.24252/al-kimia.v6i2.5592

Abstract: Synthesis and preparation of creatinine sensor material by molecularly imprinted method using *N,N'*-Methylenebisacrylamide (MBAA) and 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA) as precursors, on nylon membrane had been conducted. The precursor i.e. MBAA and AMPSA is used as cross-linker monomer, and functional monomer respectively, with the creatinine as template. The performance of creatinine sensor material been studied by instrument response (resistance) pattern analysis to concentration of creatinine. The result of FTIR spectra and SEM photograph, indicated the formation of molecularly imprinted polymer (MIP) on nylon membrane. Logarithmic pattern is appears as instrument response to concentration change of creatinine. Linear correlation of instrument response and creatinine concentration is observed at concentration ranges 1 to 5 ppm of creatinine. Comparative studies show that performance of nylon coated membrane is better than non-coated membrane. Linearity, limit detection, and limit quantification value of coated membrane is 0.9592; 1.2066 ppm; and 4.0221 ppm respectively. On the other hand for non-coated membrane, linearity, limit detection, and limit quantification value obtained is 0.8799; 2.1607 ppm and 7.2044 ppm respectively.

Keywords: Creatinine sensor, Molecularly Imprinted Polymer, Nylon membrane, MBAA, AMPSA

1. PENDAHULUAN

Berdasarkan data dari 8th Report Of Indonesian Renal Registry 2015, jumlah pasien dialisis baru untuk kasus penyakit gagal ginjal terus meningkat dari tahun ke tahun. Penyakit gagal ginjal harus dideteksi lebih dini agar segera dapat ditangani sebelum benar-benar rusak. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk menguji kinerja ginjal adalah dengan cara analisis urin atau urinalisis. Metode urinalisis yang umum digunakan saat ini adalah metode urinalisis secara kimiawi dan biologi. Kedua metode ini memiliki beberapa kekurangan, diantaranya adalah memerlukan alat maupun bahan yang kompleks dan rumit, dan disisi lain reagen sisa dari pengujian tersebut relatif kurang lingkungan.

Kerusakan ginjal dapat diindikasikan dari meningkatnya kadar urea dan kadar kreatinin. Kreatinin merupakan indikator kerusakan ginjal yang efektif apabila dibandingkan dengan urea (Doloksaribu, 2008). Kadar kreatinin yang terdapat di dalam urin dapat memberikan indikasi kerusakan ginjal, laju filtrasi glomerular ginjal dan *diabetic nephropathy* (Khan & Wernet, 1997). Metode penentuan kadar kreatinin dalam urin dan serum yang saat ini sering digunakan adalah dengan reaksi Jaffe. Metode Jaffe memerlukan bermacam reagen, waktu analisis yang lama, membutuhkan instrumen spektrofotometer yang mahal dan memerlukan instalasi yang tidak fleksibel. Oleh karena itu diperlukan metode lain yang lebih murah dan praktis dalam penentuan kreatinin dalam urin.

Metode yang lebih praktis dan murah diperlukan agar akses kesehatan dapat merata di seluruh daerah, karena pelayanan kesehatan merupakan salah satu hak dasar rakyat yang harus dipenuhi. Akses kesehatan yang merata merupakan hal yang penting untuk diwujudkan, sehingga diperlukan pengembangan instrumen ataupun metode analisis kesehatan yang murah dan sifatnya portable.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan alat instrumen analisis yang dapat mendeteksi kreatinin berdasarkan sensor resistansi. Potensi pengembangan instrumen sensor resistansi tersebut dapat dilakukan dengan penambahan membran nilon-MIP (*Molecularly Imprinted Polymer*) yang selektif terhadap kreatinin.

Kreatinin merupakan hasil akhir dari metabolisme kreatin. Kadar kreatinin yang terdapat di dalam urin dapat memberikan indikasi kerusakan ginjal, laju filtrasi glomerular ginjal dan diabetic nephropathy, serta penyakit ginjal lainnya (Khan & Wernet, 1997). Serum dengan kadar kreatinin yang tinggi bisa digunakan sebagai indikasi beberapa kerusakan pada ginjal seperti nekrosis tubulus (penyebab gagal ginjal akut), glomerulonefritis (kerusakan pada glomerulus), dan merupakan petunjuk rendahnya kemampuan filtrasi dari glomerulus (Baron, 1992; Levey dkk, 1999; Stevens dan Levey, 2004).

MIP merupakan polimer sintesis yang memiliki rongga khusus yang dirancang untuk molekul target (*template*). MIP sering disebut sebagai antibodi buatan atau antibodi plastik karena fakta bahwa polimer ini dapat mengenali dan mengikat analit sasaran secara selektif, seperti yang dilakukan antibodi didalam tubuh. Keunggulan MIP dari antibodi adalah lebih stabil pada pH, suhu, pelarut organik, memiliki kekuatan mekanik yang tinggi, biaya rendah, mudah digunakan, dan cukup mudah untuk membuatnya. MIP telah banyak digunakan dalam pemisahan, sensor, katalis, dan berbagai pengujian karena sifatnya yang sangat kuat dan dapat beroperasi di bawah berbagai kondisi (Mattiasson dan Lei, 2015).

Pembuatan MIP pada intinya mencakup tiga langkah: (1) monomer fungsional disusun di sekitar molekul target (*template*) untuk membentuk kompleks di media yang tepat; (2) crosslinkers dan inisiator kemudian ditambahkan ke dalam sistem kompleks tersebut, sehingga interaksi antara monomer fungsional dan molekul target (*template*) diikat oleh polimerisasi yang terjadi dengan pengaruh panas atau cahaya; (3) molekul target (*template*) dihilangkan dari kompleks yang telah terpolimerisasi dengan menggunakan bahan kimia atau metode fisika, maka terbentuk rongga yang cocok persis dengan molekul target (*template*) dari segi bentuk, ukuran dan posisi gugus fungsi yang terkena. Setelah itu, lubang pada MIP ini dapat secara selektif mendeteksi molekul target dari suatu larutan substrat (Alexander dkk, 2006).

MIP disusun oleh ikatan silang dari monomer fungsional diantara molekul target (*template*). Penghilangan molekul target (*template*) dari polimer yang dibuat akan meninggalkan rongga yang memiliki ukuran, bentuk, dan fungsi kimia sesuai dengan molekul target. Selektivitas dari MIP hasil berasal dari adanya rongga khusus yang spesifik dirancang untuk sasaran analit/molekul target tertentu. MIP dapat dibuat dengan kovalen, non-kovalen dan semikovalen molecular imprinting. Pencetakan dengan cara non kovalen telah menjadi metode yang paling banyak digunakan untuk membuat MIP karena kesederhanaan dan akses yang mudah ke berbagai monomer fungsional yang tersedia secara komersial. Pembuatan dengan cara non kovalen menggunakan ligan yang selektif dan memiliki afinitas tinggi dilekatkan melalui interaksi gaya ikatan non-kovalen lemah-menengah (seperti ikatan hidrogen, interaksi elektrostatik, efek hidrofobik, koordinasi logam-ion, dan Van der Waals) antara *template* dan monomer fungsional (Mattiasson dan Lei, 2015).

2. METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah UV Hand lamp (Herolab tipe UV-4 SL), inkubator, satu set peralatan soxhlet, tabung reaksi, rak tabung reaksi, mikropipet,

aluminium foil, gelas kimia, labu ukur, pipet tetes, neraca analitik, kaca arloji, kertas saring, instrumen sensor resistansi, laptop, botol semprot, instrumen FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS 10) dan instrumen SEM (Hitachi SU3500).

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid* (AMPSA) (Sigma aldrich), benzoil peroksida (Sigma aldrich), *dimethylformamide* (DMF) (Merck), aseton (Jt beaker), metanol (Merck), *N, N'-methylene bisacrylamide* (MBAA) (Sigma aldrich), kreatinin (Analyticon fluitest), aquabides, kertas membran nilon mikrofiltrasi 0,45 mikrometer (Whatman), elektroda tembaga (Alfa kimia), dan NaCl (Merck).

Prosedur Penelitian

1. Preparasi Membran Nilon MIP-kreatinin

Kertas membran nilon mikrofiltrasi dicuci dengan ekstraksi soxhlet menggunakan metanol selama 4 jam. Kemudian dikeringkan dan direndam dalam 0,15 M larutan benzoil peroksida dalam aseton selama 5 menit. Membran kemudian dikeringkan dan direndam selama 5 menit ke dalam larutan yang mengandung 10 mM kreatinin, 40 mM monomer fungsional AMPSA, 100 mM *cross linker* MBAA yang dilarutkan dalam *Dimethylformamide* (DMF). Setelah itu dilakukan iradiasi UV pada panjang gelombang 365 nm selama 60 menit. Molekul kreatinin sebagai template yang terikat pada jaringan polimer yang terbentuk kemudian dihilangkan dengan cara ekstraksi soxhlet menggunakan metanol panas selama 2 jam. Membran lalu dikeringkan dan ditimbang untuk dihitung selisih dengan berat awal sebelum dilakukan polimerisasi (Sergeyeva dkk, 2013). Karakterisasi dilakukan dengan instrumen FT-IR dan SEM untuk membran nilon tanpa modifikasi, membran nilon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi, dan membran nilon MIP-kreatinin setelah diekstraksi (nilon-MIP).

Pembuatan MIP Tanpa pelapisan pada Membran Nilon

Pembuatan polimer MIP tanpa pelapisan pada membran nilon dilakukan dengan membuat larutan yang mengandung 10 mM kreatinin, 40 mM monomer fungsional *2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid* (AMPSA), 100 mM *cross linker* *N, N'-Methylenebisacrylamide* (MBAA) yang dilarutkan dalam *Dimethylformamide* (DMF). Larutan monomer tersebut ditambahkan 1 mL 0,15 M larutan benzoil peroksida dalam aseton dan digojog agar homogen. Setelah itu dilakukan iradiasi UV pada panjang gelombang 365 nm selama 60 menit. Larutan hasil iradiasi UV kemudian didiamkan sampai kering dan terbentuk polimer MIP. Polimer tersebut lalu dikarakterisasi dengan menggunakan instrumen FT-IR.

2. Uji Performa Membran Nilon MIP untuk Analisis Sampel Latih

Analisis Pola Respon Sensor terhadap Larutan Standar Kreatinin

Kajian pola respon sensor terhadap larutan kreatinin dilakukan dengan membuat suatu deret larutan standar kreatinin dengan konsentrasi 0,1; 0,3; 0,7; 1; 1,5; 2; 5; 10; 20; 30; 40; dan 50 ppm. Pembuatan larutan standar dimulai dengan cara dilakukan penimbangan 0,0050 g kreatinin (pa) yang diencerkan dalam labu ukur 50 mL sehingga diperoleh konsentrasi 100 ppm. Larutan kreatinin 100 ppm kemudian digunakan untuk membuat variasi konsentrasi larutan standar dengan cara diambil sebanyak 0,025; 0,075; 0,175; 0,250; 0,375; 0,5; 1,25; 2,5; 5; 7,5; 10, dan 12,5 mL. Masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan aquabides sampai tanda lalu digojok agar homogen. Kemudian dilakukan pengukuran resistensi masing-masing larutan tersebut dengan menggunakan alat sensor resistansi. Data hasil pengukuran tersebut kemudian dibuat grafik hubungan waktu dengan resistansi masing-masing larutan sampel dan grafik hubungan konsentrasi sampel dengan resistansi yang terukur.

Pengaruh garam NaCl terhadap Respon Instrumen

Kajian pengaruh garam NaCl terhadap respon resistansi larutan sampel dilakukan dengan membuat suatu deret larutan standar NaCl dengan konsentrasi 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 4; dan 5 ppm yang masing-masing mengandung kreatinin 5 ppm. Pembuatan larutan standar dimulai dengan cara dilakukan penimbangan 0,0050 g NaCl yang diencerkan dalam labu ukur 50 mL sehingga diperoleh konsentrasi 100 ppm. Larutan induk kreatinin 100 ppm dibuat dengan penimbangan 0,0050 g kreatinin kemudian diencerkan dalam labu ukur 50 mL dan digojok. Larutan NaCl 100 ppm kemudian digunakan untuk membuat variasi konsentrasi larutan standar dengan cara diambil sebanyak 0,025; 0,075; 0,125; 0,175; 0,250; 0,5; 0,75; 1 dan 1,25 mL. Masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan larutan kreatinin 100 ppm sebanyak 1,25 mL serta ditambahkan aquabides sampai tanda lalu digojok. Kemudian dilakukan pengukuran resistensi masing-masing larutan tersebut dengan menggunakan sensor resistansi. Data hasil pengukuran tersebut kemudian dibuat grafik hubungan waktu dengan resistansi masing-masing konsentrasi sampel dan grafik hubungan konsentrasi dengan resistansi.

Uji Kinerja Membran Nilon MIP

Analisis kadar kreatinin sampel latih dilakukan dengan cara membuat suatu deret larutan standar kreatinin dengan konsentrasi 0; 0,3; 0,7; 1,5; 2; 3; 4; 5; 7; 10; 20 dan 30 ppm yang masing-masing mengandung NaCl 5 ppm. Pembuatan larutan standar dimulai dengan cara dilakukan penimbangan 0,0050 g kreatinin yang diencerkan dalam labu ukur 50 mL sehingga diperoleh konsentrasi 100 ppm. Larutan induk NaCl dibuat dengan penimbangan 0,0050 g NaCl kemudian diencerkan dalam labu ukur 50 mL dan digojok. Larutan kreatinin 100 ppm kemudian digunakan untuk membuat variasi konsentrasi larutan standar dengan cara diambil sebanyak 0; 0,075; 0,175; 0,375; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,75; 2,5; 5 dan 7,5 mL. Masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan larutan NaCl 100 ppm sebanyak 1,25 mL serta ditambahkan aquabides sampai tanda lalu digojok. Kemudian dilakukan pengukuran resistensi masing-masing larutan tersebut dengan menggunakan sensor resistansi.

Pengukuran dilakukan dengan dua jenis membran, yaitu membran nilon tanpa modifikasi dan membran nilonyang dimodifikasi dengan pelapisan MIP. Data dari kedua pengukuran tersebut dihitung nilai koefisien korelasinya untuk menentukan linieritas, batas deteksi, dan batas kuantifikasi dari masing-masing pengukuran. Linieritas data pengukuran dihitung dengan membuat persamaan garis kurva regresi antara konsentrasi sebagai absis (sumbu x) dan nilai resistansi sebagai ordinat (sumbu y). Nilai koefisien korelasi diperoleh secara otomatis dari perhitungan pada microsoft excel. Batas deteksi dan kuantifikasi dihitung secara statistik berdasarkan persamaan regresi yang dimunculkan secara otomatis pada microsoft excel. Nilai simpangan baku blanko akan sama dengan simpangan baku residual (S_y/x). Nilai b merupakan arah garis linier (kepekaan arah) dari kurva antara respon terhadap konsentrasi. Nilai b merupakan slope pada persamaan garis $y = a+bx$ yang diperoleh dari persamaan kurva regresi hubungan konsentrasi dengan nilai resistansi (Harmita, 2004).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi Membran Nilon MIP-kreatinin

Pembuatan membran nilon-MIP-kreatinin dilakukan dengan cara pelapisan polimer MIP kreatinin pada membran nilon. Proses ini diawali dengan preparasi polimer MIP-kreatinin. MIP-kreatinindisintesis dengan menggunakan monomer MBAA sebagai agen pengikat silang (*cross linker*) dan AMPSA sebagai gugus fungsional, serta kreatinin sebagai template. Metode polimerisasi yang digunakan adalah polimerisasi iradiasi dengan sinar ultraviolet pada panjang gelombang 365 nm. Reaksi polimerisasi yang dilakukan merupakan jenis polimerisasi rantai radikal bebas. Inisiator yang digunakan untuk sintesis adalah benzoil peroksida. Kertas membran nilon mikrofiltrasi digunakan sebagai media tempat pembentukan polimer.

Mekanisme polimerisasi radikal bebas terdiri dari tiga tahap yang berbeda yaitu tahap inisiasi, propagasi, dan terminasi/penghentian (Cormack dan Elorza, 2004). Tahap inisiasi rantai radikal bebas terjadi dengan penambahan radikal bebas (R^*) ke monomer. Radikal bebas terbentuk ketika benzoil peroksida terpapar iradiasi dari sinar ultraviolet dan terbentuk benzoil peroksida radikal. Radikal benzoil peroksida tersebut dapat menyerang monomer MBAA dan memicu reaksi berantai sehingga terbentuk polimer. Pada tahap ini disebut reaksi propagasi dan terus berlangsung hingga suatu reaksi terminasi mentidakaktifkan ujung rantai tersebut atau hingga monomer habis dikonsumsi. Tahap propagasi akan menghasilkan suatu rangkaian polimer yang tersusun dari monomer-monomer tersebut. Polimer yang terbentuk memiliki kemungkinan susunan monomer yang tidak teratur dan terbentuk ikatan silang (*crosslinking*) oleh monomer MBAA karena memiliki ikatan rangkap di kedua ujung monomer.

Kreatinin dalam proses polimerisasi digunakan sebagai template yang pada akhirnya akan dihilangkan dengan metode ekstraksi sokhlet. Kreatinin yang terdapat dalam larutan dapat terjebak oleh gugus-gugus tertentu yang spesifik ketika terjadi proses polimerisasi. Sehingga ketika polimer tersebut dibersihkan dengan ekstraksi sokhlet menggunakan pelarut metanol, kreatinin tersebut dapat larut dan membentuk celah-celah spesifik yang hanya sesuai untuk molekul kreatinin. Pengamatan dilakukan terhadap perubahan massa pada membran nilon, membran nilon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi dan membran nilon MIP-kreatinin setelah diekstraksi. Data perubahan massa tersebut ditampilkan pada Tabel 1.

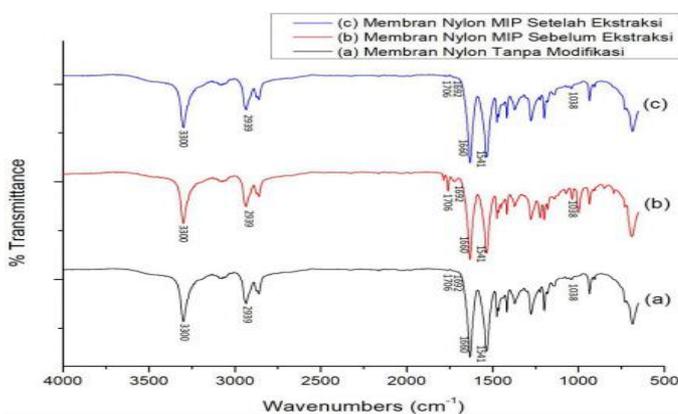
Tabel 1. Pengukuran pertambahan massa membran nilon MIP-kreatinin

Sampel	Membran Nilon (g)	Membran Nilon MIP-Kreatinin (g)		Selisih Membran Nilon dengan Membran Nilon MIP-Kreatinin setelah Diekstraksi	
		Sebelum Diekstraksi	Setelah diekstraksi	(g)	(%)
A	0.1004	0.1172	0.1014	0.0010	1.00
B	0.0969	0.1138	0.098	0.0011	1.14
C	0.0937	0.1871	0.0959	0.0022	2.35
Rata-rata :				0.0014	1.4930

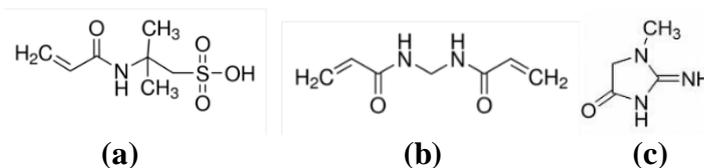
Karakterisasi Membran Nilon MIP-kreatinin

Analisis gugus fungsi dengan Spektrofotometer Inframerah

Hasil analisis gugus fungsi material polimer yang dilapiskan pada membran nilon ditampilkan pada Gambar 1. Berdasarkan data hasil analisis spektra inframerah pada Gambar 1, terlihat bahwa ada beberapa puncak-puncak khas yang tidak berubah pada membran nilon, nilon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi maupun nilon MIP-kreatinin setelah diekstraksi. Puncak yang tidak berubah diantaranya pada 3300 cm^{-1} yang merupakan vibrasi regang N-H pada membran nilon (Xue, 1997). Spektra pada 1660 cm^{-1} dan 1541 cm^{-1} merupakan serapan dari gugus amida I dan II dari membran nilon (Farahmand dkk, 2015). Bilangan gelombang 2939 cm^{-1} merupakan vibrasi regang dari C-H (Choi dkk, 2002).



Gambar 1. Spektra FTIR membran nilon, nilon MIP sebelum ekstraksi dan nilon MIP setelah ekstraksi



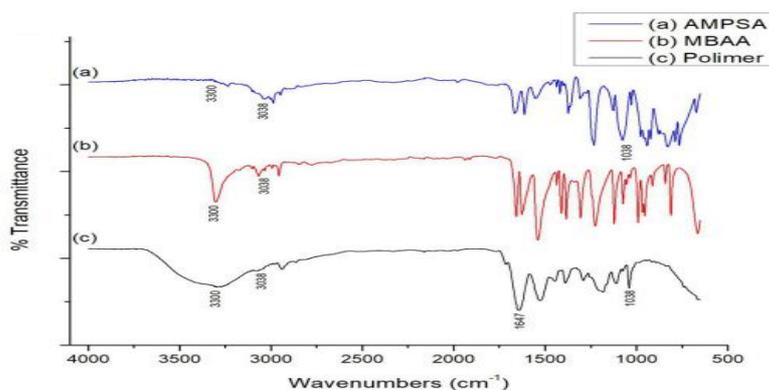
Gambar 2. Struktur molekul AMPSA (a), molekul MBAA (b), kreatinin (c)

Spektra karakteristik kreatinin terlihat dari vibrasi C=O pada bilangan gelombang 1692 cm^{-1} dan vibrasi C=N pada bilangan gelombang 1647 cm^{-1} (Khadro dkk, 2010). Serapan pada 1692 cm^{-1} sedikit meningkat pada spektra membran nilon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi, hal ini dimungkinkan karena konsentrasi kreatinin yang digunakan dalam proses polimerisasi hanya sedikit. Serapan pada bilangan gelombang 1692 cm^{-1} kembali turun untuk spektra membran nilon MIP-kreatinin setelah diekstraksi, hal ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan jumlah kreatinin setelah dilakukan ekstraksi. Penurunan serapan kreatinin menunjukkan bahwa proses ekstraksi dapat melarutkan dan menghilangkan kreatinin pada polimer yang terbentuk. Perubahan spektra serapan vibrasi C=N (1647 cm^{-1}) tidak terlihat dimungkinkan karena berdekatan dengan daerah serapan gugus amida dari membran nilon, yaitu pada 1660 cm^{-1} .

Pertumbuhan puncak-puncak serapan terlihat pada spektra nilon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi, diantaranya adalah pada bilangan gelombang 1038 cm^{-1} yang merupakan karakteristik spektra dari vibrasi regang S=O dari AMPSA (Pandey dkk, 2015). Spektra membran nilon MIP-kreatinin pada bilangan gelombang 1038 cm^{-1} juga memiliki nilai serapan yang lebih tinggi daripada spektra membran nilon sebelum dipolimerisasi. Peningkatan serapan pada daerah vibrasi S=O menunjukkan bahwa pada membran nilon MIP-kreatinin yang terbentuk mengandung gugus S=O yang berasal dari prekursor AMPSA yang berfungsi sebagai monomer fungsional. Pertumbuhan puncak juga terlihat pada bilangan gelombang 1706 cm^{-1} yang merupakan karakteristik spektra C=O untuk monomer MBAA (Wu dan Freeman, 2009).

Berdasarkan hasil analisis FTIR pada membran nilon MIP yang dibuat belum jelas terlihat apakah dengan metode iradiasi UV dapat membentuk polimer yang diinginkan. Hal ini dikarenakan spektra tersebut terbiaskan oleh spektra dari membran nilon, sehingga untuk mengamatinya dilakukan percobaan dengan membuat polimer MIP tanpa membran nilon. Hasil analisis FTIR dari MIP tanpa pelapisan pada membran nilon tersebut ditampilkan pada Gambar 3. Spektra inframerah pada Gambar 3 menunjukkan bahwa terdapat puncak yang muncul pada monomer namun berkurang intensitasnya atau bahkan tidak muncul pada polimer yang terbentuk. Puncak pada bilangan gelombang 3038 cm^{-1} merupakan vibrasi regang dari =C-H untuk monomer AMPSA (Shon dkk, 2001). Hilangnya puncak atau berkurangnya serapan vibrasi ikatan =C-H menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi polimerisasi. Proses penggabungan tersebut terjadi dengan cara iradiasi radikal bebas sehingga menyebabkan reaksi polimerisasi dengan jalan menyerang pada ikatan rangkap C=C untuk membentuk suatu rantai polimer. Polimer yang terbentuk juga ditandai dengan pelebaran puncak daerah bilangan gelombang 2800-3500 cm^{-1} yang merupakan kombinasi dari berbagai tipe vibrasi regang dari ikatan C-H (Farahmand dkk, 2015).

Data inframerah dari polimer yang terbentuk masih menunjukkan kemunculan puncak serapan karakteristik untuk vibrasi regang simetrik dari S=O pada bilangan gelombang 1038 cm^{-1} (Pandey dkk, 2015). Gugus S=O dari monomer AMPSA dapat berfungsi sebagai gugus fungsional yang akan mengikat kreatinin (Sergeyeva dkk, 2013). Serapan karakteristik kreatinin terlihat pada bilangan gelombang 1647 cm^{-1} yang merupakan serapan vibrasi ikatan C=N untuk molekul kreatinin (Khadro dkk, 2010).



Gambar 3.Spektra inframerah MBAA, AMPSA, dan polimer MIP.

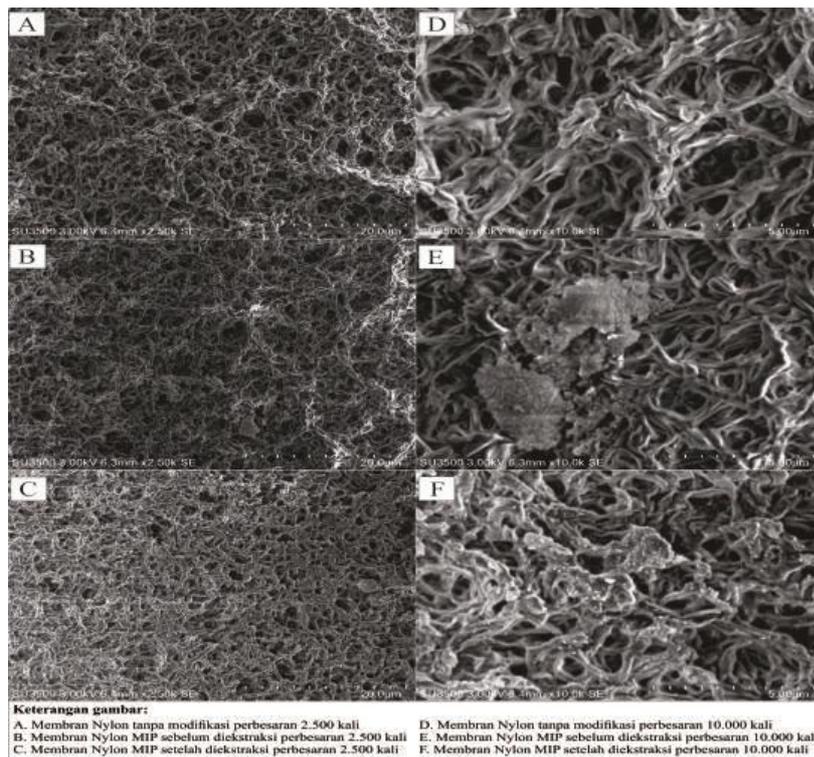
Analisis Morfologi Permukaan dengan Scanning Electron Microscopy (SEM)

Hasil analisis SEM pada gambar 4 menampilkan morfologi permukaan dari membran nilon (A dan D), membran nilon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi (B dan E) dan membran nilon MIP-kreatinin setelah diekstraksi (C dan F). Hasil dari analisis menggunakan SEM menunjukkan bahwa membran nilon sebelum dilakukan modifikasi masih terlihat jelas serat-seratnya dan pori-porinya masih terlihat jelas seperti yang terlihat pada gambar A. Gambar B untuk membran nilon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi terlihat pori-porinya sudah terlapisi oleh polimer sehingga pori-porinya terlihat lebih tertutup. Gambar C untuk membran nilon MIP-kreatinin setelah dilakukan ekstraksi terlihat bahwa terdapat lapisan yang menempel pada serat nilon memiliki pola dan lubang-lubang yang lebih tertata.

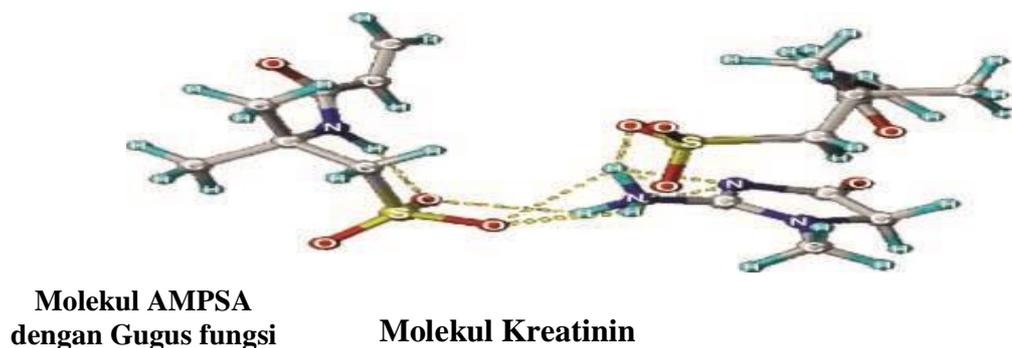
Gambar dengan perbesaran 10.000 kali pada gambar D-F menunjukkan bahwa terdapat perbedaan yang terlihat jelas. Berdasarkan pengamatan terlihat bahwa pada membran nilon (gambar D) memiliki serat-serat dan rongga-rongga yang terlihat jelas. Morfologi membran yang telah dipolimerisasi (gambar E) terlihat gumpalan yang kemungkinan merupakan hasil polimerisasi ataupun sisa-sisa prekursor yang menggumpal. Pengamatan pada membran nilon MIP-kreatinin setelah dilakukan ekstraksi (gambar F) terlihat gumpalan yang ada memiliki sebaran dan pola yang lebih tertata, dimungkinkan kreatinin maupun sisa-sisa prekursor dapat larut setelah proses ekstraksi dengan sokhlet. Hasil uji SEM tersebut menunjukkan bahwa proses pelapisan membran nilon dengan MIP-kreatinin telah berhasil dilakukan, selain itu terdapat perbedaan morfologi membran antara sebelum dan sesudah pencucian dengan cara ekstraksi sokhlet menggunakan metanol.

Kajian Performa Membran Nilon MIP-kreatinin

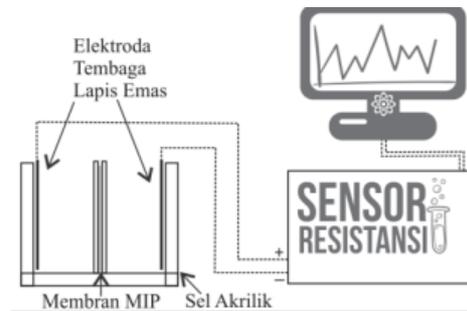
Pengembangan yang dilakukan dalam penelitian ini adalah dengan menambahkan membran nilon MIP-Kreatinin dan menggunakan elektroda tembaga yang dilapisi emas pada sel analisis. Proses pelapisan dengan emas dilakukan agar elektroda tersebut tidak bereaksi dengan larutan analit karena bersifat inert. Skema pengukuran sensor resistansi terlihat pada Gambar 6.



Gambar 4. Hasil analisis morfologi permukaan dengan SEM



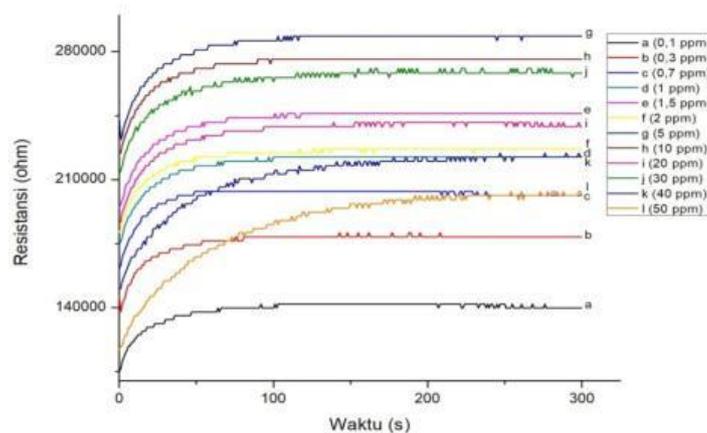
Gambar 5. Interaksi kompleks kreatinin dengan AMPSA (Sergeyeva dkk, 2013).



Gambar 6. Skema pengukuran sensor resistansi.

Analisis Pola Respon Sensor terhadap Larutan Sampel Latih

Hasil data yang diperoleh dari sensor berupa nilai resistansi larutan sampel selama 300 detik. Data resistansi muncul setiap detik, sehingga untuk setiap pengukuran sampel diperoleh 300 data resistansi sampel. Data tersebut dibuat grafik sehingga diperoleh pola resistansi yang terbaca untuk setiap sampel analit. Pola yang terlihat adalah pada detik-detik awal nilai resistansi terus meningkat dan semakin lama akan konsisten membaca pada nilai resistansi tertentu. Hasil pengukuran pola respon resistansi alat terhadap berbagai macam variasi konsentrasi terlihat pada gambar 7.



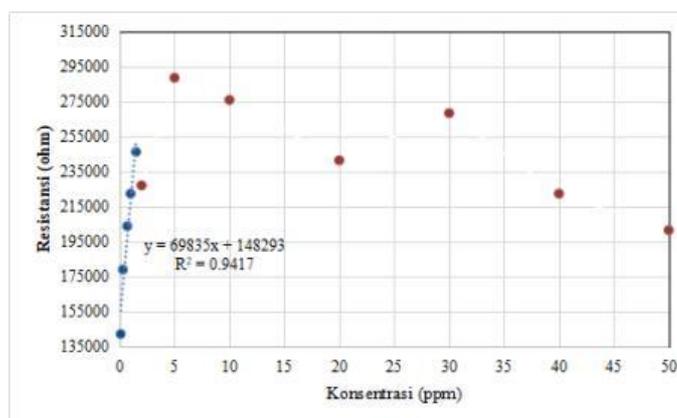
Gambar 7. Grafik hubungan waktu dengan respon resistansi.

Berdasarkan grafik pada Gambar 7 tersebut terlihat bahwa sensor memiliki karakteristik dinamis dan respon sensor cenderung mengikuti orde pertama (Fraden, 2004). Respon sensor terhadap resistansi kreatinin bersifat logaritmik dan cenderung stabil pada sekitar detik ke-100 dan relatif mempertahankan nilai resistansi tertentu. Grafik tersebut juga menunjukkan bahwa masing-masing konsentrasi memiliki nilai resistansi tertentu yang semakin lama nilainya tetap dan stabil. Nilai resistansi yang tetap dan stabil tersebut merupakan nilai resistansi larutan sampel.

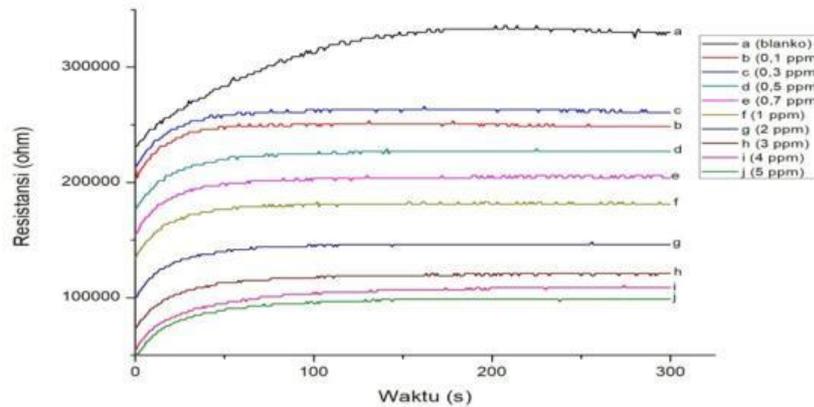
Grafik hubungan antara konsentrasi dengan respon resistansi sensor menunjukkan bahwa pada rentang konsentrasi 0,1-1,5 ppm memiliki kelinieritas yang baik sekali. Sedangkan pada konsentrasi selanjutnya yang lebih tinggi relatif terjadi penurunan resistansi yang tidak teratur. Hal ini dikarenakan respon sensor mengalami saturasi atau kejenuhan pada konsentrasi diatas 1,5 ppm. Hasil pengukuran tersebut menunjukkan bahwa alat sensor resistansi yang digunakan memiliki kapasitas analisis pada rentang kerja pada konsentrasi 0,1-1,5 ppm. Grafik yang diperoleh memiliki nilai linearitas R^2 sebesar 0,9417 seperti terlihat pada Gambar 8.

Kajian Pengaruh Keberadaan NaCl terhadap Respon Resistansi Alat

Sampel urin mengandung berbagai macam zat yang dimungkinkan dapat mengganggu respon sensor, diantaranya adalah ion Na^+ dan ion Cl^- . Penambahan NaCl dalam hal ini berfungsi sebagai senyawa pengganggu buatan yang kemungkinan berada dalam urin. Keberadaan ion-ion tersebut dalam urin (real sample) kemungkinan dapat mengganggu selektivitas dari membran nilon-MIP yang dibuat, sehingga perlu dilakukan kajian terhadap pengaruh keberadaan NaCl terhadap hasil pengukuran resistansi dari larutan kreatinin. Hasil dari pengukuran yang telah dilakukan terlihat pada Gambar 9. Ion Na^+ maupun Cl^- bersifat elektrolit dan menghantarkan listrik, sehingga dapat menurunkan nilai resistansi yang terbaca. Dari data yang diperoleh dapat dibuat hubungan antara penambahan NaCl terhadap resistansi. Sehingga dapat dibuat grafik hubungan antara konsentrasi dengan nilai resistansi seperti terlihat pada Gambar 10. Berdasarkan Gambar 10 terlihat bahwa keberadaan ion NaCl sangat mempengaruhi hasil dari pengukuran resistansi. Hubungan konsentrasi dengan resistansi bersifat eksponensial yang terlihat dari persamaan garis pada grafik. Semakin tinggi konsentrasi NaCl maka nilai resistansi yang terbaca turun secara eksponensial. Hal ini dikarenakan NaCl merupakan elektrolit yang dapat menghantarkan listrik, sehingga dapat menurunkan nilai resistansi. Sampel nyata (urin) tidak hanya terdapat zat pengganggu NaCl, namun masih banyak zat lain yang dapat memberikan gangguan terhadap respon resistansi.



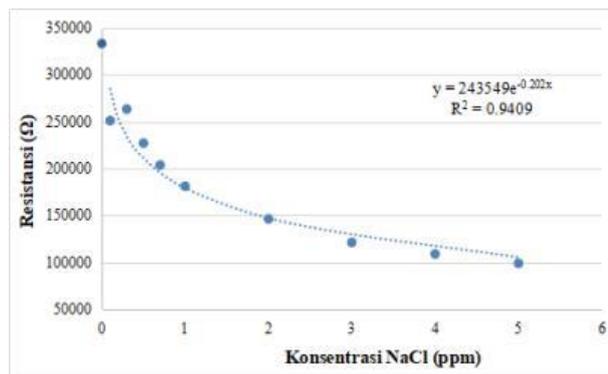
Gambar 8. Grafik hubungan konsentrasi kreatinin (0-50 ppm)



Gambar 9. Grafik hubungan waktu pengukuran dengan respon resistansi pada berbagai variasi konsentrasi NaCl.

Aplikasi teknik analisis dengan sensor resistansi ini paling sesuai jika dilakukan dengan metode adisi standar, yaitu dengan menambahkan sampel urin pada setiap larutan standar yang dibuat. Penambahan sampel urin yang sama pada setiap larutan standar yang dibuat akan memberikan kandungan zat yang sama pada setiap variasi konsentrasi larutan standar. Masing-masing larutan standar analit akan memiliki matriks pengganggu yang sama sehingga tidak terjadi interferensi atau gangguan analisis yang signifikan pada respon instrumen.

Perbedaannya dengan metode kurva kalibrasi adalah larutan sampel urin memiliki zat pengganggu yang bervariasi sedangkan larutan standar kreatinin yang digunakan tidak terdapat pengganggu. Hal ini akan menyebabkan perbedaan respon resistansi yang cukup jauh sehingga nilai resistansi sampel urin tidak masuk pada daerah kerja kurva standar. Penyebabnya antara lain dikarenakan keberadaan ion-ion dalam urin yang dapat menurunkan resistansi, sedangkan dalam larutan standar kreatinin metode kurva standar tidak terdapat zat pengganggu.

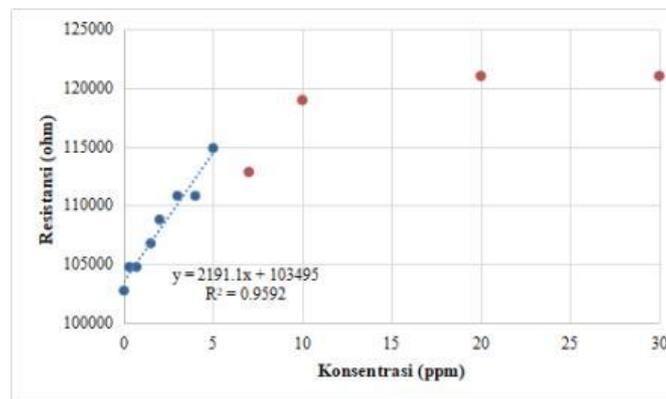


Gambar 10. Grafik pengaruh penambahan konsentrasi NaCl terhadap nilai respon resistansi.

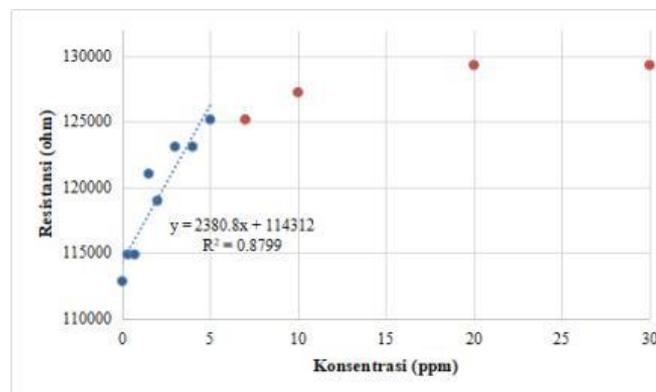
Uji Kinerja Membran Nilon MIP-Kreatinin

Uji kinerja membran nilon MIP dilakukan untuk menguji kemampuan membran dalam memberikan respon resistansi terhadap suatu sampel latih yang mengandung NaCl.

Hasil pengukuran larutan sampel latihan dengan membran nilon MIP maupun nilon tanpa modifikasi terlihat pada Gambar 11 dan Gambar 12. Berdasarkan kedua grafik terlihat bahwa kondisi linear berada pada rentang konsentrasi 0-5 ppm. Hal ini dikarenakan respon sensor mengalami saturasi atau kejenuhan diatas konsentrasi 5 ppm. Artinya penambahan senyawa NaCl sebagai interferensi justru meningkatkan rentang kerja sensor, sebelumnya pada sampel larutan tanpa NaCl memiliki rentang 0,1-1,5 ppm sedangkan pada sampel larutan dengan NaCl memiliki rentang 0-5 ppm.



Gambar 11. Grafik Hubungan Konsentrasi terhadap Resistansi membran nilon MIP-kreatinin.



Gambar 12. Grafik hubungan konsentrasi terhadap resistansi membran nilon tanpa modifikasi.

Membran nilon MIP-kreatinin memiliki linearitas respon sensor yang lebih baik daripada membran nilon tanpa pelapisan MIP-Kreatinin pada rentang konsentrasi 0-5 ppm. Nilai R^2 membran nilon MIP sebesar 0,9592 dan untuk membran nilon tanpa pelapisan MIP-Kreatinin sebesar 0,8799. Data pada rentang konsentrasi 0-5 ppm dianalisis nilai limit deteksi dan limit kuantifikasinya seperti terlihat pada tabel 3.

Tabel 3. Nilai limit deteksi dan limit kuantifikasi.

Jenis Membran	R ²	Limit Deteksi	Limit Kuantifikasi
Membran Nilon MIP-kreatinin	0,9592	1,2066	4,0221
Membran Nilon	0,8799	2,1607	7,2044

Kinerja dari membran nilon MIP-kreatinin memiliki limit deteksi 1,2066 yang artinya metode ini mampu mendeteksi konsentrasi terkecil hingga 1,2066 ppm lebih baik dari membran nilon tanpa modifikasi yang hanya mampu mendeteksi konsentrasi kreatinin terkecil hingga 2.1607 ppm. Limit kuantifikasi dari membran nilon MIP-kreatinin adalah 4,0221 yang artinya metode ini mampu mendeteksi konsentrasi kreatinin hingga 4,0221 ppm dengan presisi dan akurat. Limit kuantifikasi untuk membran nilon tanpa modifikasi lebih besar yaitu 7.2044 ppm. Modifikasi membran nilon dengan MIP mampu memberikan performa sensor yang lebih baik dibandingkan dengan membran nilon tanpa modifikasi.

4. PENUTUP

Preparasi membran nilon MIP-kreatinin telah berhasil dilakukan dilihat dari munculnya spektra karakteristik untuk vibrasi C=O dari kreatinin (1692 cm^{-1}) pada membran nilon MIP sebelum diekstraksi dan kembali turun setelah diekstraksi, terbentuknya polimer terlihat dari hilangnya puncak serapan pada bilangan gelombang 3038 cm^{-1} yang merupakan vibrasi regang dari =C-H untuk monomer AMPSA serta hasil uji SEM yang menunjukkan bahwa proses pelapisan membran nilon dengan MIP-kreatinin telah berhasil dilakukan.

Uji performa sensor menunjukkan bahwa respon sensor terhadap berbagai variasi konsentrasi sampel latih bersifat logaritmik dan memiliki rentang kerja (daerah linier) pada konsentrasi 0-5 ppm. Membran nilon MIP kreatinin memiliki performa yang lebih baik daripada membran nilon tanpa modifikasi dengan nilai linieritas R² sebesar 0,9592; limit deteksi 1,2066 ppm dan limit kuantifikasi 4,0221 ppm untuk membran nilon MIP kreatinin sedangkan membran nilon tanpa modifikasi memiliki nilai linieritas R² 0,8799; limit deteksi 2,1607 ppm dan limit kuantifikasi 7,2044 ppm.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih penulis sampaikan kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (LP2M) Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga yang telah memberikan bantuan dan dukungan finansial dalam skema pembiayaan Hibah Penelitian Kategori Madya dengan nomor SK.129.20 tahun anggaran 2017.

DAFTAR PUSTAKA

- Alexander C., Andersson H.S., Andersson L.I., Ansell R.J., Kirsch N., O'Mahony I.A.N., Whitcombe M.J.(2006). Molecular Imprinting Science and Technology: A Survey of the Literature for the Years Up to and Including 2003. *J. Mol. Recognit*, 19:106-180.
- Baron, D.N. (1992). *Patologi Klinik*, diterjemahkan oleh Johannes Gunawan. Jakarta: Penerbit buku kedokteran EGC.
- Choi, Y.S., Wang, K.H., Xu, M., Chung I.J. (2002). Synthesis of Exfoliated Polyacrylonitrile/Na-MMT Nanocomposites via Emulsion Polymerization. *Chem. Mater*, 14: 2936-2939.
- Cormack, P.A.G. dan Elorza A.Z. (2004). Review Molecularly Imprinted Polymers: synthesis and characterization. *J. Chromatogr*, B 804 (2004) 173–182.
- Doloksaribu, B. (2008). Pengaruh Proteksi Vitamin C terhadap Kadar Ureum, Kreatinin dan Gambaran Histopatologis Ginjal Mencit yang dipapar Plumbum. Medan: Universitas Sumatra Utara.
- Farahmand, E., Ibrahim F., Hosseini S., Rothan H.A., Yusof R., Koole L.H., Djordjevic I. (2015). A Novel Approach for Application of Nylon Membranes in the Biosensing Domain. *Applied Surface Science*, 353: 1310–1319.
- Fraden, Jacob, (2004). *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Application*, 3rd Edition. New York: Springer-Verlag, Inc.
- Harmita, (2004). Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, I (3) : 117 - 135.
- Indonesian Renal Registry. (2015). *8th Report of Indonesian Renal Registry*. Diakses dari www.indonesianrenalregistry.org. pada 1 Januari 2018.
- Khadro, B., Sanglar C., Bonhomme A., Errachid A., Jaffrezic-Renault N. (2010). Molecularly Imprinted Polymers (MIP) Based Electrochemical Sensor for Detection of Urea and Creatinine. *Procedia Engineering*, 5: 371–374.
- Khan, G.F. dan Wernet W. (1997). A Highly Sensitive Amperometric Creatinine Sensor. *Anal Chim Acta*, 351: 151-158.
- Mattiasson, B. dan Lei Y. (2015). *Molecularly Imprinted Polymers in Biotechnology*. Switzerland: Springer International Publishing.
- Pandey, R.P., Das A.K., Shahi V.K. (2015). 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic Acid Grafted Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-Based Acid-/ Oxidative-Resistant Cation Exchange for Membrane Electrolysis. *ACS Appl. Mater. Interface*, 7: 28524–28533.
- Sergeyeva, T.A., Gorbachb L.A., Piletska E.V., Piletskyc S.A., Brovkob O.O., Honcharovab L.A., Lutsykb O.D., Sergeevab L.M., Zinchenkoa O.A., El'skayaa A.V. (2013). Colorimetric Test-Systems for Creatinine Detection Based on Composite Molecularly Imprinted Polymer Membranes. *Analytica Chimica Acta*, 770: 161– 168.
- Shon, Y-S., Wuelfing W.P., Murray R.W. (2001). Water-Soluble, Sulfonic Acid-Functionalized, Monolayer-Protected Nanoparticles and an Ionically Conductive Molten Salt Containing Them. *Langmuir*, 17: 1255-1261.

- Wu, YH., dan Freeman B.D. (2009). Structure, Water Sorption, and Transport Properties of Crosslinked N-vinyl-2-pyrrolidone/ N,N-methylene bisacrylamide Films. *Journal of Membrane Science*, 344: 182–189.
- Xue G. (1997). Fourier Transform Raman Spectroscopy and Its Application for the Analysis of Polymeric Materials. *Prog.Polym. Sci.*, 22: 313-406.