

KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) KROMAT TIPE KAWAT TERLAPIS BERBASIS KITOSAN

CHARACTERIZATION OF COATED WIRE ION SELECTIVE ELECTRODE COMPOSED FROM CHITOSAN

Dedeh Kurniasih^{*1)}, Atikah²⁾, Hermin Sulistyarti²⁾

¹⁾ Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Muhammadiyah Pontianak, Jl. Achmad Yani No.111 Pontianak, Kalimantan Barat.

²⁾ Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Jl. Veteran Malang, Jawa Timur

Corresponding author : dedeh.kurnia9@gmail.com

ABSTRAK

Telah dibuat dan dikarakterisasi suatu elektroda selektif ion (ESI) kromat tipe kawat terlapis. Komposisi optimum membran didapatkan dari campuran kitosan, alikuot 336-kromat, polivinilklorida (PVC) dan dioktilftalat (DOP) sebagai *plasticizer* dengan perbandingan 4:0,5:35:60,5 (% b/b) dalam pelarut THF (1:3 b/v). Penambahan alikuot 336-kromat dalam membran dengan bahan aktif kitosan dapat meningkatkan konduktivitas membran sehingga dapat menghasilkan karakter sifat dasar. Karakteristik dasar elektrode selektif ion kromat memberikan karakteristik optimum dengan faktor Nernst 29,77 mV/dek, rentang konsentrasi linier 10^{-6} – 10^{-1} M, waktu respon 40 detik, batas deteksi $1,95 \times 10^{-6}$ M, usia pemakaian 49 hari.

Kata Kunci: elektroda selektif ion (ESI) tipe kawat terlapis, ion kromat, kitosan, alikuot 336-kromat

ABSTRACT

A coated-wire chromate Ion Selective Electrode has been made and characterized. The optimum composition of the membrane used in this electrode was obtained from a mixture of chitosan, 336-chromate aliquot, polyvinyl chloride (PVC) and dioctylphtalat as a plasticizer with a percent weight ratio of 4:0.5:35:60.5, whereas all the components were dissolved in THF (1:3 w/v). The addition of 336-chromate aliquot into a membrane which was composed from chitosan as its active material has enhanced the conductivity of the membrane as one of its prominent characteristic. The basic characteristics of the electrode in its optimum values are as follow: Nernst factor 29.77 mV/s; range of linear concentration 10^{-6} – 10^{-1} M, 40 seconds of response time, 1.95×10^{-6} M of detection limit; and a life-time of 49 days.

Keywords: *wire-coated ion selective electrode, chromate ion, chitosan, 336-chromate aliquot*

PENDAHULUAN

Logam kromium merupakan logam yang banyak berperan dalam berbagai sektor industri misalnya pada industri pelapisan logam (*electroplating*), industri cat/pigmen dan industri penyamakan kulit (*leather tanning*) (Slamet *et al*, 2003). Disamping bertujuan untuk meningkatkan kesejahteraan manusia, penggunaan logam krom tersebut dapat mengakibatkan hasil samping berupa limbah buangan yang berpotensi mencemari lingkungan dan pada akhirnya akan berdampak buruk bagi kesehatan manusia.

Kromium di dalam perairan dapat ditemukan sebagai Cr(III) yang berbentuk kationik (Cr^{3+}) dan Cr(VI) yang berbentuk anionik seperti kromat (HCrO_4^- dan CrO_4^{2-}), dan bikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Oksigen yang terlarut dapat mengoksidasi spesies Cr(III) menjadi Cr(VI) secara lambat pada temperatur kamar (Roto *et al*, 2009). Cr(VI) dalam perairan ini bersifat sangat toksik, korosif, karsinogenik dan memiliki kelarutan yang sangat tinggi dibandingkan Cr(III) dimana tingkat toksisitas Cr(VI) sekitar 100 kali lebih tinggi dari Cr(III). Sifat toksik logam kromium cukup berbahaya, yaitu mengakibatkan kanker paru-paru, luka bernanah kronis dan merusak selaput tipis hidung. Akumulasi kromium dengan konsentrasi sebesar 0,1 mg/g berat badan dapat mengakibatkan kematian (Kustiani, 2005). Berdasarkan

Keputusan Menteri Kesehatan RI No.907/MENKES/SK/VII/2002 tentang syarat-syarat dan pengawasan kualitas air minum, batas maksimum konsentrasi Cr(VI) dalam perairan yang diperbolehkan adalah 0,05 ppm. Oleh karena itu, diperlukan monitoring kadar logam Cr(IV) dalam lingkungan dengan menggunakan suatu metode yang sederhana, mudah dan cepat namun memiliki akurasi dan presisi yang tinggi.

Metode yang selama ini digunakan untuk analisis logam kromium adalah dengan menggunakan spektrofotometri dan kolorimetri. Meskipun metode spektrofotometri memiliki akurasi yang tinggi, metode ini memerlukan pereaksi, instrumentasi yang mahal dan tenaga ahli untuk mengoperasikannya. Sedangkan untuk metode kolorimetri memerlukan waktu yang relatif lama, karena memerlukan preparasi sampel sebelum dilakukan pengukuran (D'Angelo *et al*, 2011). Dengan demikian metode-metode tersebut dianggap kurang praktis digunakan untuk analisis lapangan yang dilakukan secara rutin.

Elektroda selektif ion (ESI) adalah setengah sel elektrokimia (elektroda) yang menggunakan membran selektif ion sebagai elemen pengenal (sensor), karenanya ESI akan lebih merespon analit yang disensornya dibandingkan ion lain yang berada bersama-sama dalam sampel (Lakshminarayanaiah, 1976). Metode ini memiliki kepekaan dan

selektifitas yang tinggi serta pelaksanaan analisisnya cepat (Bailey, 1976). Metode elektroda selektif ion (ESI) tidak memerlukan preparasi sampel serta hanya memerlukan sampel yang sedikit (Atikah, 1994).

Untuk menghasilkan ESI ideal yang menunjukkan respon potensial *Nernstian*, limit deteksi rendah, selektif serta memiliki usia pemakaian lama perlunya melakukan pemilihan bahan aktif dan komposisi bahan penyusun membran yang tepat [8]. Karakter ini dapat dicapai oleh membran yang mikropori, bersifat cukup hidrofobik, lentur sehingga memiliki konduktivitas cukup besar.

Dalam penelitian sebelumnya telah dilaporkan tentang pembuatan dan karakterisasi ESI bikromat tipe kawat terlapis dengan komposisi membran dengan perbandingan % berat bahan aktif kitosan, PVC dan *plasticizer* DOP yaitu 4:34:62 dalam pelarut THF memiliki faktor Nernst 29,40 mv/dek, waktu respon 30 detik, batas deteksi $3,70 \times 10^{-5}$ M (8,00 ppm), usia pemakaian 60 hari. Namun ESI bikromat tersebut hanya memiliki rentang konsentrasi linier $10^{-1} - 10^{-4}$ M (Zulkarnain, 2012). Penelitian tersebut menjadi dasar karakterisasi ESI kromat berbahan aktif kitosan dan polimer campuran PVC (polivinil klorida) yang memiliki ketahanan fisik dan *plasticizer* dalam pelarut THF (tetrahidrofuran). Selain kitosan ditambahkan pula alikuot-336 sebagai bahan aktif tambahan yang

diharapkan dapat menambah kinerja ESI kromat ini.

Pemilihan kitosan sebagai bahan aktif berdasarkan kitosan memiliki karakter hidrofilik yang mampu memfasilitasi proses pertukaran ion serta memiliki sifat konduktivitas listrik yang cukup baik. Akan tetapi, elektroda membran kitosan juga memiliki kekurangan yaitu kebocorannya yang menyebabkan larutan-dalam (*internal solution*) dapat jatuh ke dalam larutan uji (Gea, 2000). Untuk mencegah hal ini maka digunakan PVC sebagai penguat dengan menambahkan sedikit *plasticizer* (Florence, 1970). *Plasticizer* memegang peranan penting dalam asosisasi bahan aktif. Dalam penelitian ini akan digunakan DOP sebagai *plasticizer* yang memiliki parameter kelarutan cukup besar sehingga diharapkan dapat cukup larut dalam membran dan membentuk fase yang homogen.

Agar mendapatkan membran dengan konduktivitas optimum maka dilakukan perendaman logam di dalam membran (*dopan*) (Gea, 2000). Dalam aplikasi, kitosan juga mudah mengalami *swelling* dengan adanya air yang dapat mengurangi kekuatan mekanik polimer kitosan dan kinerja membran. Hal ini yang mendasari harus dilakukan penentuan waktu perendaman optimum yang berfungsi untuk menentukan lama waktu yang digunakan untuk menjenuhkan membran terhadap ion yang akan disensor (Atikah, 1994) yang akan dikaitkan dengan perolehan harga Nernst

yang paling mendekati 29,6 mV/dek sehingga perlunya mengkaji waktu prakondisi untuk menghasilkan ESI yang bersifat *Nernstian*.

Berdasarkan hal-hal yang telah diuraikan sebelumnya, pada penelitian ini dibuat dan dikarakterisasi ESI kromat berbasis kitosan tipe kawat terlapis. Oleh karena itu, perlu dilakukan kajian mendalam terhadap parameter-parameter yang telah diuraikan sebelumnya untuk menghasilkan ESI kromat dengan karakter dasar yang menunjukkan sensitifitas dan selektifitas yang tinggi serta memiliki usia pemakaian lama.

METODE

Alat dan bahan

Alat-alat yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah potensiometer (*Fisher Accumet* model 955), elektroda pembanding Ag/AgCl, pHmeter.

Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan dengan DD 65% polivinilklorida (PVC) dengan BM 160.000 dan dioktilftalat (DOP) yang berasal dari Sigma-Aldrich. Sedangkan bahan-bahan yang berasal dari Merck antara lain alikuot 336-Cl, kalium kromat (K_2CrO_4), natrium oksida (NaOH), asam asetat (CH_3COOH), asam fosfat (H_3PO_4), tetrahidrofuran (THF), alkohol, asam nitrat (HNO_3) pekat. Bahan lainnya yaitu kabel koaksial RG-58, kawat Pt panjang 10 cm dan diameter 0,5 mm, plastik polietilena (PE), dan akuades.

Prosedur

Kitosan cair dibuat dengan melarutkan kitosan bubuk sebanyak 1 g dalam 40 mL asam asetat 3% (v/v) dan diaduk menggunakan stirer selama 24 jam. Membran dibuat dengan berat total campuran kitosan, alikuot 336-Cl, PVC dan DOP sebesar 1 gram yang dilarutkan dalam THF (1:3 b/v) dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 3 jam sampai homogen.

Badan elektroda ini dibuat dari kawat Pt dengan panjang ± 10 cm dan diameter $\pm 0,5$ mm. Pada kedua ujungnya $\pm 1,5$ cm dibiarkan terbuka dan bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilen. Kemudian salah satu ujung dicuci dengan (HNO_3) pekat selama 5 menit untuk menghilangkan kotoran mekanik dan lemak. Selanjutnya dibilas dengan akuades dan dikeringkan dengan alkohol 96%.

Larutan membran yang terbentuk kemudian dilapiskan pada kawat Pt dengan mencelupkan kawat Pt ke dalam larutan membran selama beberapa saat sampai larutan membran menempel pada kawat Pt. Kemudian dikeringkan di udara terbuka selama 30 menit dan dipanaskan dalam oven pada suhu $50^\circ C$ selama 12 jam. Proses selanjutnya adalah prakondisi dengan cara direndam terlebih dahulu dalam larutan K_2CrO_4 1 M (selama 10-60 menit), selanjutnya dibilas dengan akuades dan dipanaskan selama 5 menit sebelum melakukan pengukuran.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi komposisi membran

Pembuatan membran dalam penelitian ini terdiri dari bahan aktif kitosan, alikuot 336-kromat, bahan pendukung PVC dan DOP sebagai *plasticizer* dan THF sebagai pelarut. Komposisi membran optimum ESI kromat yang diperoleh adalah 4 % kitosan : 0,5 % alikuot 336-kromat : 35 % PVC : 60,5 % DOP. Komposisi ini memberikan harga faktor Nernst sebesar 29,77 mV/dek.

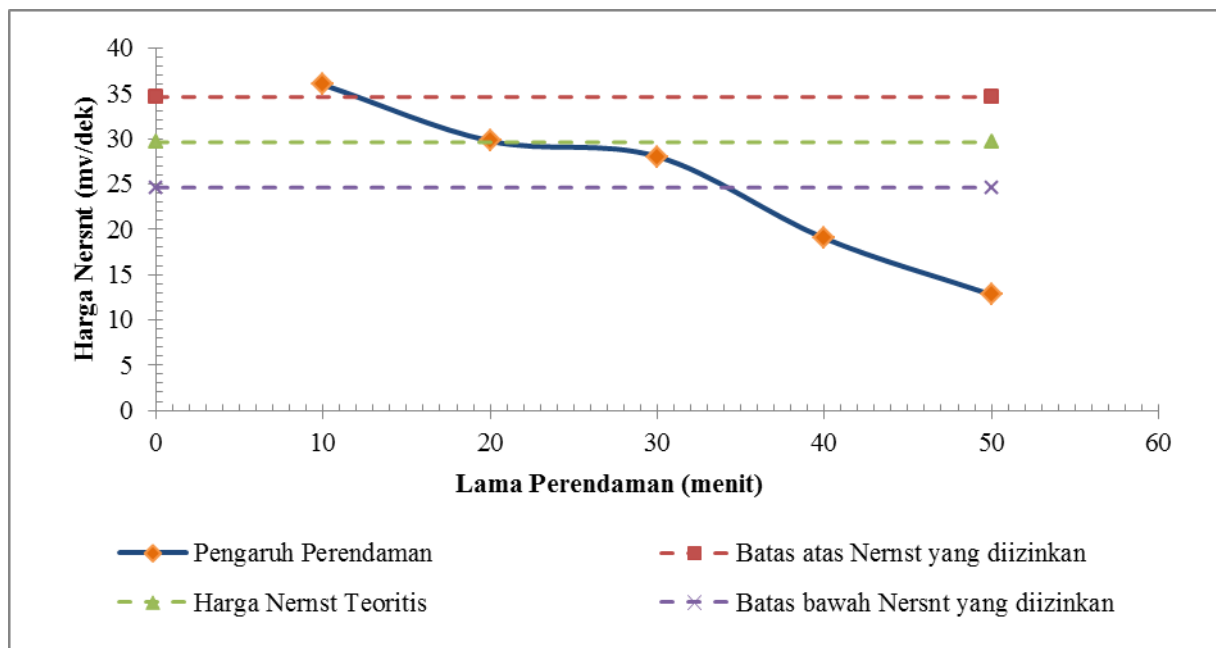
Faktor Nernst dapat dipengaruhi juga oleh besarnya jumlah kitosan, PVC, alikuot 336-kromat dan DOP. Penambahan kitosan dalam jumlah minimum menyebabkan sedikitnya proses transport ion dari analit menuju membran yang terjadi, sedangkan penambahan yang terlalu besar dapat menyebabkan membran bersifat *swelling* sehingga kurang hidrofobik. Jumlah PVC yang sedikit dapat menambah kekuatan sifat mekanik pada membran. Akan tetapi jika jumlah PVC berlebihan dapat menyebabkan meningkatnya jumlah ikatan sehingga kebebasan pergerakan ion pada rantai molekul terbatas. Struktur kitosan dalam membran juga dapat

menjadi rapat dan kaku sehingga proses pertukaran ion-ion menjadi lebih sedikit dan mengakibatkan respon potensial menjadi kecil.

Penambahan DOP yang cukup dapat membuat membran bersifat lentur dan tidak kaku (*rigid*). Bila jumlah DOP sedikit akan membuat membran lebih kaku dan bila berlebihan akan membuat membran kurang hidrofobik dan menyebabkan bahan aktif kitosan lepas ke larutan analit sehingga proses pertukaran ion kromat pada antarmuka membran terhambat, akibatnya dapat menurunkan respon potensial. Penambahan alikuot 336-kromat dalam membran dapat meningkatkan faktor Nernst dan dapat memperlebar rentang konsentrasi linear membran.

Optimasi lama perendaman

Dalam penelitian ini dilakukan proses perendaman ESI pada larutan K_2CrO_4 1 M dengan variasi waktu tertentu. Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1 Grafik optimasi waktu perendaman

Berdasarkan Gambar 1, waktu perendaman yang memenuhi kriteria harga Nernst ialah pada 20 menit dan waktu perendaman maksimal pada 60 menit namun waktu perendaman yang paling mendekati harga Nernst teoritis adalah pada saat 20 menit dengan harga Nernst yang dihasilkan adalah berkisar 29,77 (mV/dek). Hal ini dapat disebabkan pada saat perendaman 20 menit kebutuhan air dalam membran untuk disosiasi telah terpenuhi. Bila jumlah air telah cukup untuk menghidrasi gugus penukar anion dan ion CrO_4^{2-} untuk membentuk pasangan ion. Jumlah air menyebabkan interaksi secara elektrostatik pada pertukaran ion menjadi spesifik sehingga dihasilkan respon yang bersifat Nernstian. Proses disosiasi akan menentukan terjadinya pertukaran ion antara ion kromat pada antarmuka

membran dengan ion kromat pada larutan. Waktu perendaman yang terlalu lama dapat menyebabkan air dalam larutan melebihi kebutuhan membran untuk proses disosiasi sehingga dapat menyebabkan pori-pori membran menjadi membesar sehingga terjadi pengembangan membran dan menyebabkan kepekaan membran berkurang, selain itu juga dapat menyebabkan sulitnya pertukaran ion karena terhalang oleh adanya air.

Karakterisasi ESI kromat

Penentuan bilangan Nernst pada penelitian ini dilakukan pada variasi konsentrasi K_2CrO_4 10^{-8} – 10^{-1} M dan digunakan komposisi membran optimum hasil optimasi membran. Karakter dasar elektroda selektif ion tipe kawat terlapis ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik dasar elektrode selektif ion kromat tipe kawat terlapis

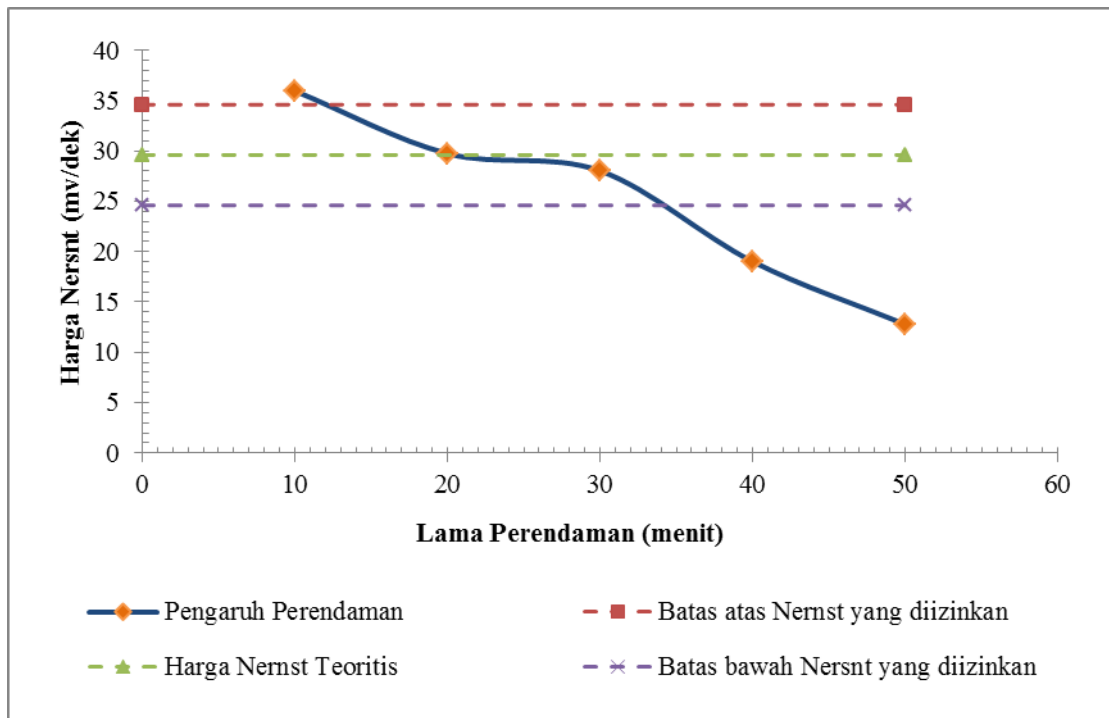
No.	Karakteristik Dasar	Nilai
1	Faktor Nernst (mV/dek)	29,77
2	Rentang konsentrasi linier (M)	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-6}$ (0,1162-11620 ppm)
3	Limit deteksi (M)	$1,82 \times 10^{-6}$ (0,22 ppm)
4	Waktu Respon (detik)	20 – 40
5	Waktu Perendaman (menit)	20
6	Usia Pemakaian (<i>lifetime</i>)	49

Optimasi lama perendaman

Pada penelitian ini dilakukan proses perendaman ESI pada larutan K_2CrO_4 1 M dengan variasi waktu tertentu. Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst ditampilkan pada Gambar 2.

Berdasarkan Gambar 2, waktu perendaman yang memenuhi kriteria harga Nernst ialah pada 20 menit dan waktu perendaman maksimal pada 60 menit namun waktu perendaman yang paling mendekati harga Nernst teoritis adalah pada saat 20 menit dengan harga Nernst yang dihasilkan adalah berkisar 29,77 (mV/dek). Hal ini dapat disebabkan pada saat perendaman 20 menit kebutuhan air dalam membran untuk disosiasi telah terpenuhi. Bila jumlah air telah cukup untuk menghidrasi gugus penukar anion dan ion CrO_4^{2-} untuk

membentuk pasangan ion. Jumlah air menyebabkan interaksi secara elektrostatis pada pertukaran ion menjadi spesifik sehingga dihasilkan respon yang bersifat Nernstian. Proses disosiasi akan menentukan terjadinya pertukaran ion antara ion kromat pada antarmuka membran dengan ion kromat pada larutan. Waktu perendaman yang terlalu lama dapat menyebabkan air dalam larutan melebihi kebutuhan membran untuk proses disosiasi sehingga dapat menyebabkan pori-pori membran menjadi membesar sehingga terjadi pengembangan membran dan menyebabkan kepekaan membran berkurang, selain itu juga dapat menyebabkan sulitnya pertukaran ion karena terhalang oleh adanya air.



Gambar 2. Grafik optimasi waktu perendaman

Waktu respon

Pada konsentrasi 10^{-6} – 10^{-1} M, waktu respon yang dihasilkan kurang dari 20–40 detik. Hal ini menunjukkan karakter ESI kromat yang cukup baik. Waktu respon meningkat seiring dengan makin pekat atau besarnya konsentrasi larutan. Waktu respon juga dapat dipengaruhi oleh kecepatan pengadukan. Oleh karena itu, pergerakan analit dalam larutan akan meningkat sehingga kesetimbangan lebih cepat tercapai.

Usia pemakaian (*Life time*)

Pengukuran usia pemakaian ESI kromat dari awal pembuatan hingga hari ke-49 masih berada pada bilangan Nernst teoritis (29,6 mV/dek). Komposisi membran dan karakter *plasticizer* DOP dapat membentuk membran bersifat

hidrofob mengakibatkan sebagian bahan aktif kitosan terpartisi ke dalam fasa air dan mengadakan asosiasi ion dengan larutan analit. Namun penggunaan ESI secara terus menerus dapat menurunkan sifat mekanik dan hidrofobitas membran karena jumlah air yang terserap ke membran terus bertambah. Hal ini menyebabkan bahan aktif kitosan lepas ke larutan analit sehingga proses pertukaran ion kromat pada antarmuka membran terhambat karena menurunnya konduktivitas, akibatnya respon ESI terhadap kromat menurun dan mengurangi usia pemakaian.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Komposisi optimum membran ESI kromat tipe kawat terlapis adalah 4% kitosan, 0,5% alikuot-kromat, 35% PVC dan 60,5% DOP dalam pelarut THF dengan perbandingan % (b/v) 1:3.
2. Penambahan alikuot 336-kromat dalam membran dengan bahan aktif kitosan dapat meningkatkan konduktivitas membran sehingga dapat menghasilkan karakter sifat dasar ESI kromat yang optimum.
3. ESI kromat memberikan karakteristik optimum dengan faktor Nernst 29,77 mV/dek, rentang konsentrasi linier 10^{-6} – 10^{-1} M, waktu respon 40 detik, dan batas deteksi $1,862 \times 10^{-6}$ M, dan usia pemakaian pada 49 hari.

DAFTAR PUSTAKA

- Ardakani M. 2010. Highly Selective Lead (II) Membrane Electrode Based on New Oxim Phenyl 2-Keto Methyl Quinoline (OPKMQ). *Dept of Chem.* 49(4):228-230.
- Atikah. 1994. *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis*. Tesis Pasca Sarjana ITB.
- Bailey P.L. 1976. *Analisis with Ion-Selective Electrodes*. Heyden and Sons:New York.
- D'Angelo, 2001. Rapid, sensitive, micro scale anion membranes. Bionic Potentials with $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$, Br^-/Cl^- Couples. *J.Phys.Chem* 75:554-561.
- Florence M.T. 1970. Ion Selective Electrodes. *Proceeding of Electrochemistry the Royal Austria Chemical Institute*, p.261-269.
- Gea S. 2000. *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Pb^{2+} - Kitosan Sebagai Sensor Kimia*. Magister PPs USU Medan.
- Kustiani, S. 2005. *Pengaruh Asam Humat Cr(III) dan Cr(VI) terhadap Pertumbuhan Selada (Lactuca satival)*. Skripsi. FMIPA UGM:Yogyakarta.
- Lakshminarayanaiah N. 1976. *Membrans Elektrodas*. Academic Press:London.
- Roto, Tahir,I., Umi S.N. 2009. Aplikasi Pengolahan Polutan Anion Khrom(VI) dengan Menggunakan Agen Penukar Ion Hydrotalicate Zn-Al-SO_4 . *J.Manusia dan Lingkungan* 16(1):42-53.
- Slamet, Riyadi S, Danumulyo D. 2003. Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium (VI) dengan Fotokatalisis TiO_2 . *Makara Teknologi* 7(1):27-32.
- Zulkarnain. 2012. *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Bikromat Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan*. Tesis Pasca Sarjana Universitas Brawijaya,Malang