

APLIKASI ELEKTRODA SELEKTIF ION SULFAT BERBASIS PIROPILIT UNTUK PENENTUAN SULFAT PADA MINUMAN

Fajar Rizqy Maulidah, Qonitah Fardiyah*, Atikah

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: fardiyah@ub.ac.id

ABSTRAK

Beberapa metode telah dikembangkan untuk penentuan sulfat dalam suatu sampel. Pada penelitian ini telah dilakukan aplikasi elektroda selektif ion sulfat berbasis piropilit untuk menentukan sulfat pada minuman. Keberadaan sulfat pada minuman, khususnya pada jajanan es dapat ditentukan dengan metode potensiometri menggunakan ESI sulfat tipe kawat berlapis berbasis piropilit. Hasil penelitian ESI sulfat yang telah dibuat menunjukkan respon *Nernstian* terbaik pada kisaran konsentrasi 10^{-5} – 10^{-1} M atau setara dengan 0.96 – 9600 ppm sulfat. Mempunyai kepekaan rata-rata sebesar 29.7 mV/dekade dengan limit deteksi pengukuran 1.15×10^{-6} M atau setara dengan 0.1104 ppm sulfat. Pengaruh pH dan ion asing juga dipelajari dalam penelitian ini. Variabel penelitian ini meliputi pH larutan yang divariasikan dari pH 3 – 10 dan ion asing yang digunakan adalah ion Cl^- dan ion PO_4^{3-} dengan konsentrasi 10^{-3} M menggunakan metode larutan tercampur. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada pH 7 ESI sulfat memberikan respon *Nernstian* terbaik. Adanya kehadiran ion asing ion Cl^- dan ion PO_4^{3-} tidak memberikan pengaruh terhadap kinerja ESI sulfat yang telah dibuat. Hal ini ditunjukkan dengan nilai koefisien selektivitas (K_{ij}) yang kurang dari satu. Konsentrasi sulfat yang terukur dengan ESI sulfat berbasis piropilit sebesar 1,093 ppm sulfat (sampel es coklat) dan 1,459 ppm sulfat (sampel es melon) dimana konsentrasi tersebut masih dalam batas aman untuk dikonsumsi. (ambang batas maksimal sulfat yang diperbolehkan dalam minuman sebesar 250 ppm, menurut SMCL).

Kata kunci: faktor Nernst, ion asing, pH, potensiometri

ABSTRACT

Several methods have been developed for the determination of sulfate in a sample. In the application of this research has been conducted sulfate ion selective electrode based piropilit to determine sulfate in beverages. The presence of sulfate in beverages, especially in hawker ice can be determined by potentiometric method using sulfuric ISE piropilit based coated wire type. The results have been made ISE sulfate demonstrated the best *Nernstian* response in the concentration range of 10^{-5} - 10^{-1} M or the equivalent of 0.96 - 9600 ppm sulfate. Having an average sensitivity of 29.7 mV / decade with a detection limit of measurement 1.15×10^{-6} M or equal to 0.1104 ppm sulfate. Effect of pH and foreign ions are also studied in this research. The variables of this study include the pH of the solution was varied from pH 3-10 and foreign ions used are ion Cl^- and ion PO_4^{3-} concentration of 10^{-3} M mixed solution method. The results showed that at pH 7 ISE sulfate best *Nernstian* response. The presence of foreign ions Cl^- ion and ion PO_4^{3-} no effect on the performance of ISE sulfate has been made. This is indicated by the selectivity coefficient (K_{ij}) is less than one. Sulfate concentrations were measured by ISE-based piropilit sulfate at 1.093 ppm sulfate (chocolate ice samples) and 1.459 ppm sulfate (melon ice samples) where the concentration is still within safe limits for consumption. (Maximum threshold sulfate beverages are allowed in the amount of 250 ppm, according to SMCL).

Keywords : Nernst factor, ion exchange, pH, potentiometric

PENDAHULUAN

Pada proses pembuatan produk minuman yang dilakukan oleh industri rumah tangga sebagian besar bahan baku yang digunakan berasal dari air sungai. Diindikasikan dalam air sungai banyak terkandung kontaminan, salah satunya adalah ion sulfat. Ion sulfat dalam air mempunyai beberapa spesi diantaranya H_2SO_4 , HSO_4^- dan SO_4^{2-} . Apabila air sungai yang mengandung ion sulfat dikonsumsi oleh manusia maka dapat menimbulkan iritasi pada saluran pencernaan, efek *laxative* dan dehidrasi yang berlebihan. Menurut SMCL batas maksimum sulfat yang terkandung dalam air minum sebesar 250 ppm [1].

Beberapa teknik analisis selama ini dikembangkan untuk analisis sulfat [2]. Teknik yang sedang berkembang adalah teknik analisis sensor elektrokimia yang berupa elektroda selektif ion (ESI). ESI merupakan sensor elektrokimia (elektroda) yang menggunakan membran selektif ion sebagai elemen penngenal (sensor) yang bersifat potensiometrik [3,4].

Pada saat ini sudah banyak diteliti terkait dengan pembuatan ESI untuk ion sulfat yang pada umumnya menggunakan membran cair. Membran cair merupakan ESI yang terbuat dari bahan cairan senyawa organik yang memiliki berat molekul yang tinggi dan bersifat tidak larut air [5]. Kelemahan membran cair yaitu responnya diganggu hidrostatis, pengadukan dan hadirnya bahan aktif permukaan [6]. Sehubungan dengan adanya kelemahan dari beberapa metode sebelumnya, maka dalam penelitian ini dikembangkan metode penentuan kadar sulfat dalam minuman menggunakan elektroda selektif ion (ESI) sulfat tipe kawat terlapis berbasis piropilit yang sebelumnya harus dilakukan penelitian terkait pengaruh pH dan ion asing secara potensiometri. Pada dasarnya pengukuran ESI dapat bekerja ketika timbul beda potensial yang mendekati membran yang merupakan antarmuka dari membran dan larutan analit yang berprinsip dari sel galvanik. Potensial tersebut berupa listrik, fungsi dari timbulnya potensial tersebut dapat memisahkan dua larutan yang bersifat elektrolit yang terjadi pada antarmuka membran [7]. Pada saat kontak dengan larutan analit, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran dengan larutan. Jika anion yang berada dalam larutan dapat menembus batas antarmuka membran dengan larutan yang tidak saling campur, maka akan terjadi reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran sampai mencapai kesetimbangan elektrokimia [8]. ESI sulfat tipe kawat terlapis yang digunakan dalam penelitian ini menggunakan kawat platina (Pt) karena bersifat inert, tahan terhadap pengaruh kimia dan fisika serta tidak berpengaruh terhadap membran [9].

METODA PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan yang diperlukan antara lain: mineral piropilit, K_2SO_4 p.a, K_2CO_3 p.a, NH_4Cl p.a, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ p.a, $NaOH$ p.a, H_3PO_4 85% (b/b) $B_j = 1,71$ Kg/L, HNO_3 65% (b/b), dan akuades. Seluruh bahan kimia yang digunakan diproduksi oleh Merck Germany. Alat yang diperlukan antara lain : Elektrode pembanding Ag/AgCl merek Hamilton, Potensiometer merek Schoot Gerate model CG 820 untuk pengukuran potensial listrik, Voltmeter untuk menstabilkan arus, Neraca Analitik merek Adventurermodel AR 2130, Oven, Pengaduk magnetik, Pemanas listrik ikamag RH Janke & Kunkel Ika Labortechnik, Termometer, Statif, Botol semprot, Botol sampel dan seperangkat peralatan gelas.

Prosedur pembuatan ESI sulfat tipe kawat terlapis

Kawat Pt yang berdiameter 0,5 mm dipotong dengan panjang ± 5 cm, setelah kawat berukuran ± 5 cm, 1,5 cm pada ujung atas dan bawah dibiarkan terbuka dan ujung lainnya ditutup dengan plastik polietilen sehingga didapat ujung atas dan ujung bawah. Pada ujung atas dirangkaikan dengan kabel koaksial RG 58 yang disambungkan ke pH meter sedangkan pada ujung bawah direndam dengan asam nitrat (HNO_3) 65% selama 5 menit kemudian dibilas dengan akuades dan dikeringkan sehingga dihasilkan badan elektroda. Kemudian dilapiskan membran cair yang telah dibuat dengan komposisi tertentu. Pengaruh pH

Larutan bufer fosfat dibuat dengan cara memipet 25,0 mL larutan H_3PO_4 0,1 M kemudian dimasukkan ke dalam gelas kimia 50 ml dan ditambah dengan larutan $NaOH$ 0,1 M hingga pH 3. Pembuatan larutan sulfat dengan konsentrasi 1×10^{-1} M, dilakukan dengan memipet 25,0 mL larutan sulfat 0,4 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 ml secara kuantitatif, diencerkan dengan akuades hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen. Larutan Sulfat $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$ M yang telah dibuat diukur potensialnya pada pH 3 – 10 dengan penambahan buffer fosfat hingga didapatkan data potensial, dari harga potensial yang didapat dapat dihitung Faktor Nernst serta dapat dibuat kurva hubungan antara pH dengan Faktor Nernst.

Pengaruh ion asing

Larutan Sulfat $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$ M dipipet sebanyak 12,5 ml dan dimasukkan masing-masing ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan larutan ion asing Cl^- atau PO_4^{2-} sebanyak 0,25 ml yang didapat dari pengenceran larutan ion asing Cl^- atau PO_4^{2-} masing-masing 0,1 M yang diencerkan ke konsentrasi 1×10^{-3} M. Setelah itu ditambahkan

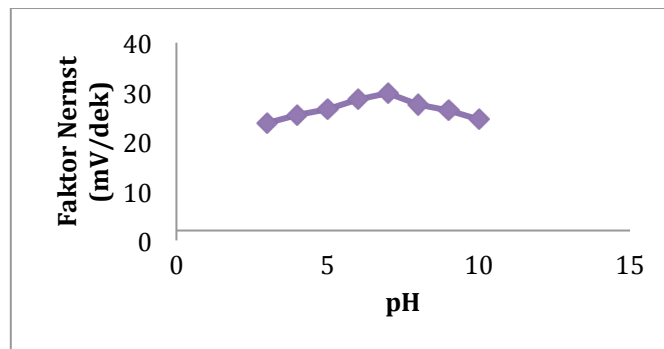
larutan Buffer pH 7 hingga pH larutan analit menjadi pH 7 dan ditanda bataskan dengan akuades hingga di dapat volume total 25 ml. Kemudian di lakukan pengukuran potensial.

Aplikasi ESI sulfat berbasis piropilit

Pada penentuan aplikasi ESI sulfat berbasis piropilit ini sampel uji berupa es coklat dan es melon dengan merek tertentu yang di ambil dari daerah pandaan. Sampel es tesebut di biarkan semalaman dan di letakkan dalam lemari es dengan temperatur ± 4 °C. Filtrat dari sampel es di ambil dan di encerkan 1 : 10 dan di biarkan pada temperatur ruang hingga temperatur sampel sama dengan temperatur ruang. dilakukan pengukuran potensial dan dihitung kadar sulfat yang terdapat dalam masing-masing sampel es tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penentuan pengauh pH terhadap kinerja ESI sulfat tipe kawat terlapis berbasis piropilit yang digunakan dalam penelitian ini pada rentang konsentrasi larutan sulfat $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$ M dan rentang pH 3 – 10 disajikan dalam Gambar 1. Evaluasi pengaruh pH terhadap kinerja ESI sulfat dilakukan dengan mengevaluasi harga Fakor Nernst yang diperoleh dibandingkan dengan harga Faktor Nernst teoritis untuk ion divalen adalah $29,6 \pm 5$ mV/dekade konsentrasi. Batas minimal harga Faktor Nernst yang diijinkan adalah 24,6 mV/dekade konsentrasi dan batas maksimal yang diperbolehkan adalah 34,6 mV/dekade konsentrasi.



Gambar 1. Pengaruh pH terhadap faktor Nernst ESI sulfat bermembran piropilit

Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa pada kondisi asam banyak terkandung ion H^+ sehingga dapat mempengaruhi selektivitas membran dalam pengukuran analit. Jika banyak terkandung ion H^+ pada membran maka situs aktif atau gugus positif pada membran yang terbentuk dari proses kalsinasi cenderung akan merespon kation dibandingkan anionnya. Hal tersebut menggambarkan bahwa minimnya ion H^+ yang terkandung pada antar muka membran sehingga proses kesetimbangan elektrokimia dapat terjadi meskipun tidak optimum.

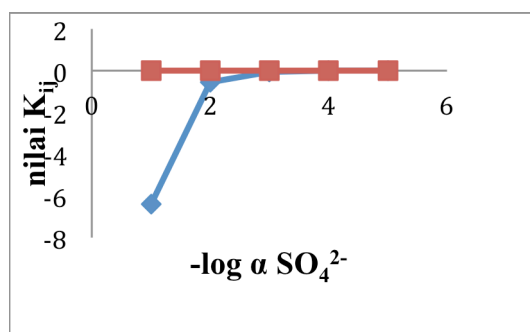
Hal tersebut dikarenakan ion sulfat lebih banyak yang terikat oleh ion H^+ yang berada pada analit yang bersifat asam. Jika dianalogkan jumlah ion sulfat yang menempel pada antar muka membran sangat sedikit sehingga respon potensial yang terukur tidak *Nernstian*. Semakin banyak ion H^+ yang berada pada analit maka akan semakin banyak penghambat pada saat proses penukaran ion dari bahan aktif membran (piropilit) dengan larutan analit sehingga potensial yang dihasilkan sangat rendah. Hal ini juga dapat mempengaruhi harga Faktor Nernst dari ESI sulfat tersebut.

Pada pH 7 dengan Faktor *Nernstian* sebesar 29,83 merupakan pH optimum dari kinerja ESI sulfat bermembran piropilit. Hal ini terbukti karena diperoleh Faktor Nernst sebesar 29,83 mV/dekade konsentrasi. Secara teoritis harga Faktor Nernst yang dihasilkan pada pH 7 sangat mendekati harga faktor Nernst ion divalen. Selain itu juga dikarenakan membran dapat menolak ion H^+ yang terkandung dalam larutan analit untuk berikatan dengan membran sehingga pada saat pengukuran potensial tidak terjadi gangguan dari ion H^+ dan pertukaran ion dari antar muka membran dengan larutan analit serta dapat terjadi kesetimbangan elektrokimia dapat terjadi secara optimum. Berdasarkan uraian di atas elektroda selektif ion (ESI) sulfat berbasis piropilit yang telah dibuat dapat digunakan untuk rentang pH 4 hingga pH 9 dapat digunakan karena pada pH tersebut didapat harga faktor Nernst kisaran harga faktor Nernst teoritis.

Pengaruh ion asing

Hasil pengukuran pengaruh ion asing Cl^- dan $H_2PO_4^-$ terhadap kinerja ESI sulfat dilakukan dengan menentukan harga koefisien selektivitas berdasarkan persamaan (1), yaitu ukuran selektivitas ESI dalam merespon ion utama saja atau dapat juga merespon ion asing yang berada dalam larutan analit pada konsentrasi ion utama sulfat $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$ M tanpa dan dengan ion asing Cl^- dan $H_2PO_4^-$ dengan konsentrasi tetap yaitu 1×10^{-3} M disakikan dalam Gambar 2.

Data dalam Gambar 2 menyatakan bahwa harga koefisien selektivitas $KSO_4^{2-},x-$ dipengaruhi oleh konsentrasi ion dalam larutan, menunjukkan semakin besar konsentrasi larutan ion utama sulfat harga $KSO_4^{2-},x-$ semakin kecil. Hal ini menunjukkan bahwa selektivitas ESI ditentukan oleh entalpi solvasi yang berarti ditentukan oleh ukuran ion asing dalam larutan. Semakin tinggi konsentrasi larutan ion utama SO_4^{2-} maka nilai K_{ij} pada ion Cl^- dan PO_4^{3-} semakin menurun, sehingga harga Koefisien selektivitas yang dihasilkan kurang dari 1, yang berarti ion asing Cl^- dan ion asing PO_4^{3-} tidak mengganggu kinerja ESI sulfat



Gambar 2. Pengaruh ion asing terhadap koefisien selektivitas ESI sulfat bermembran piropilit.

bermembran piropilit. Hal ini karena kelarutan ion Cl^- lebih besar jika dibandingkan kelarutan SO_4^{2-} yaitu 34,6 gr/ 100 gr air sedangkan kelarutan SO_4^{2-} 11,1 gr/100 gr air. Selain itu juga karena jari-jari ion SO_4^{3-} yang lebih besar jika diandingkan jari-jari ion asing Cl^- dan PO_4^{3-} menyebabkan ion SO_4^{2-} akan cepat mencapai fasa antar muka membran dan mempermudah proses difusi ion-ion dalam lapisan rangkap listrik untuk mengontrol potensial Donnan antara membran dan larutan analit sehingga ion asing Cl^- dan PO_4^{3-} akan ditolak keluar oleh membran. Ion SO_4^{2-} lebih berdifusi dengan membran jika dibandingkan dengan ion asing Cl^- dan PO_4^{3-} .

Aplikasi ESI sulfat berbasis piropilit

Penentuan kadar sulfat dari sampel jajanan es yang di ambil secara acak di daerah Pandaan diindikasikan mengandung sulfat menggunakan ESI sulfat tipe kawat terlapis bermembran piropilit ditentukan secara langsung melalui pengukuran potensial larutan sampel secara potensiometri menggunakan kurva baku Hasil yang diperoleh akan di bandingkan dengan hasil pengukuran sampel es yang diukur menggunakan metoda spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang 420 untuk mengetahui apakah kedua metoda memiliki akurasi dan presisi sama.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa ESI sulfat tipe kawat terlapis bermembran piropilit dapat digunakan pada pH 4-9, menunjukkan selektivitas lebih terhadap ion yang disensornya sulfat dibandingkan ion asing klorida dan fosfat serta dapat diaplikasikan salam sampel jajanan es coklat 1,093 ppm dan es melon 1,459 ppm dengan akurasi 99,645 % dan presisi 99,83 %.

DAFTAR PUSTAKA

1. Minnesota Department Of Health, 2008, Sulfate In Well Water, <http://www.health.state.us/divs/eh/wells/waterquality/sulfate.html>, diakses pada tanggal 4 juni 2012.
2. Mutrofin, S., Susilo A., dan Setianingsih T., 2005, Karakterissi Mineral Piropilit Alam Sumbermanjing Malag Selatan, *Jurnal Penelitian Universitas Brawijaya, Laporan Penelitian, Biaya Dana DPP/SPP*, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan.
3. Ediologito, W., 2005, Pengaruh pH Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion H_2PO_4 Menggunakan Membran Berpendukung PVC Dengan Aliquat 336, *Jurnal MIPA*, Universitas Hasanuddin, Makasar.
4. Wroblewski, Wojciech., 2005. Ion Selective Electrode. <http://www.csr.gch..pw.edu.pl>, diakses pada tanggal : 16 Agustus 2012.
5. Lynde, S.A., 1997. Enviromental Sampling And Monitoring. <http://www.environmental/teach/smprimer.html>. diakses pada tanggal : 19 november 2012.
6. Yuniarti, A., 2010. Pengaruh pH dan Ion Asing Terhadap Kinerja Sensor Ion Sulfat Berbasis Kitosan. *Skripsi Fakultas MIPA*, Universitas Brawijaya Malang.
7. Fardiyah. Q., 2003. Aplikasi Elektroda Selektif Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentua Secara Tak Langsung Gas NO. *Tesis Fakultas MIPA*, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
8. Bailey P.L., 1976, Analysis With Ion Selective Electrodes. Heyden & Son Ltd, London.
9. Lakshminarayanaiah, N., 1976, Membrane Electrodes. Academic Press, New York.