

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI SENSOR POTENSIOMETRI RHODAMIN B BERBASIS KITOSAN DENGAN *PLASTICIZER* DIOKTIK SEBAKAT (DOS)

Alif Faiza Rahmawati, Atikah*, dan Qonitah Fardiyah

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: atikah_chem@ub.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk membuat dan mengkarakterisasi sensor potensiometri Rhodamin B berbasis kitosan sebagai metoda analisis yang cepat, murah dan memiliki akurasi serta presisi yang tinggi dengan mekanisme pertukaran ion untuk penentuan zat warna rhodamin B. Membran sensor terdiri dari campuran bahan aktif kitosan yang diaktivasi menggunakan asam asetat 3% (b/v), polimer polivinilklorida (PVC) dan pemlastis dioktilsebakat (DOS) dalam pelarut tetrahidrofuran (THF), yang digunakan sebagai membran dengan komposisi tertentu. Membran kemudian digunakan untuk lapisan yang menutupi kawat Pt pada sensor potensiometri. Karakterisasi sifat dasar dilakukan meliputi: faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, limit deteksi, waktu respon, usia pemakaian serta waktu prakondisi dalam larutan ion yang disensornya (rhodamin B). Dari penelitian ini dihasilkan sensor potensiometri Rhodamin B bermembran dengan komposisi kitosan:PVC:DOS 4:35:61 dalam pelarut THF 1:3 (b/v) menghasilkan karakter bersifat *Nernstian* dengan nilai faktor *Nernst* sebesar 57.067 mV/dekade, pada kisaran konsentrasi lebar yaitu 10^{-5} - 10^{-1} M, batas deteksi kecil yaitu 3.981 ppm, waktu respon cepat yakni 50 detik, sensor masih dapat digunakan dalam waktu 14 hari serta perlu waktu perendaman 10 menit.

Kata kunci: kitosan, membran, Rhodamin B, sensor potensiometri

ABSTRACT

This experiment was aimed to make and characterize the potentiometric sensor of Rhodamine B in a chitosan-based as a quick, cheap, high accuracy and precision method with ion exchange mechanism to determine Rhodamine B dye. Sensor membrane consist of the mixture of chitosan active material which was activated with 3% acetic acid (w/v), polyvinyl chloride (PVC) and dioctyl sebacate (DOS) plasticizer in a tetrahydrofuran (THF) solution, these mixture used as a membrane with certain composition. Membrane then used as a layer to cover Pt wire on a potentiometric sensor. The characterization of basic properties was done, that were: Nernst factor, linier concentration range, detection limit, response time, life time and also the preconditions time on a censored ion solution (Rhodamine B). This experiment obtained the membranous Rhodamine B potentiometric sensor with a composition chitosan:PVC:DOS 4 : 35 : 61 on a THF solution 1:3 (w/v) and resulted Nernstian character with 57.067 mV/decade Nernst factor, in a wide concentration range that was 10^{-5} - 10^{-1} M, low detection limit that was 3.981 ppm, quick response time that was 50 seconds, sensor could be used during 14 days and needed a 10 minutes soaking time.

Keywords: chitosan, membrane, Rhodamine B, potentiometric sensor

PENDAHULUAN

Saat ini industri rumah tangga yang bergerak dibidang makanan berjumlah sekitar 500 ribu unit yang tersebar di seluruh Indonesia [1]. Akibat kurangnya pengawasan pemerintah, maka sering terjadi penyalahgunaan produk makanan. Salah satunya adalah penggunaan zat warna Rhodamin B. Rhodamin B merupakan salah satu zat warna yang dilarang

penggunaannya menurut Peraturan Menteri Kesehatan RI no 722/Menkes/Per/IX/1988 [2] karena bersifat toksik, karsinogenik serta *non biodegradable* yang memiliki kecenderungan ditimbun dalam tubuh. Oleh karena itu analisis penggunaan zat warna Rhodamin B dalam makanan yang diproduksi IRTP sangat penting.

Sejauh ini metoda analisis yang digunakan untuk mendeteksi zat warna tekstil pada makanan masih berupa *test kit* yang masih bersifat kualitatif. Oleh karena itu diperlukan alat analisis yang sensitif, selektif, cepat, murah, sederhana dan dapat menentukan kadar suatu zat warna Rhodamin B secara kuantitatif. Pada penelitian ini digunakan sensor potensiometri bermembran sebagai sensor ion untuk mendeteksi Rhodamin B. Untuk membuat sensor potensiometri Rhodamin B ini diperlukan membran yang bersifat sebagai penukar anion yang potensial, sensitif dan selektif. Membran terdiri dari campuran bahan aktif kitosan yang terprotonasi dalam suasana asam (pKa kitosan 6,3) dan bahan pendukung membran campuran PVC dan pemlastis DOS. Adanya ion positif (+) pada kitosan, menyebabkan kitosan dapat mengikat zat warna yang memiliki ion negatif melalui interaksi elektrostatif membentuk asosiasi ion. Menurut penelitian Kurniati [3], zat yang diadsorpsi adalah anion dalam bentuk RCOO^- dalam Rhodamin B. Kitosan bersifat hidrofilik dan dapat mengalami *swelling* [4], sehingga perlu didukung dengan matriks polimer PVC yang bersifat hidrofobik dan memiliki transisi gelas (T_g) relatif tinggi yaitu 81°C , sehingga diperlukan penambahan pemlastis yang berfungsi untuk menurunkan T_g pada suhu kamar. Pada penelitian ini pemlastis yang digunakan adalah DOS dengan komposisi yang sesuai sehingga dihasilkan membran yang homogen, hidrofob, memiliki tetapan dielektrik cukup tinggi, fleksibel, dan konduktivitas listrik cukup besar agar sensor yang dihasilkan bersifat *Nernstian*.

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan sensor potensiometri Rhodamin B berbasis kitosan yang dapat digunakan sebagai metoda alternatif untuk menentukan kadar Rhodamin B secara praktis, sensitif, cepat, murah dan sederhana.

METODE PENELITIAN

Alat dan bahan

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah potensiometer merek Fischer, pH meter merek inolab, elektroda pembanding kalomel, pengaduk magnet, batang magnet, neraca analitik merek Adventurer model AR 2130, oven, dan seperangkat alat gelas kimia. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah Rhodamin B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$),

Asam asetat 3% (v/v), H₃PO₄ 85%, polimer polivinilklorida (PVC) (sigma), pemlastis DOS (sigma), pelarut Tetrahydrofuran (THF) (E-mark), kitosan.

Prosedur

Langkah pertama yang dilakukan dalam penelitian ini adalah pembuatan larutan baku Rhodamin B dengan rentang konsentrasi 10⁻⁸-10⁻¹M, pembuatan membran berbahan aktif kitosan yang diprotonasi menggunakan asam asetat 3% (b/v), dicampur dengan PVC dan pemlastis DOS dengan komposisi tertentu, dilarutkan dalam pelarut THF dengan perbandingan 1:3 (b/v) dan diaduk selama 3 jam. Larutan membran yang sudah siap digunakan untuk melapisi kawat Pt pada badan elektroda sensor potensiometri, selanjutnya dilakukan pemanasan pada temperatur 50°C selama 12 jam. Sebelum digunakan, sensor potensiometri direndam dalam larutan induk Rhodamin 0,5 M selama 5-25 menit dengan interval waktu 5 menit untuk mengetahui waktu perendaman optimum yang menghasilkan sensor yang bersifat *Nernstian*. Tahap selanjutnya adalah mengukur potensial larutan Rhodamin B 10⁻⁸-10⁻¹ M. Hasil pengukuran potensial dibuat kurva hubungan antara konsentrasi (x) dan potensial (y) yang dinyatakan sebagai persamaan garis regresi linier: $Y = ax + b$. Kemudian ditentukan Slope yang menunjukkan Nilai faktor *Nernst* atau sensitivitas metoda potensiometri dan dapat ditentukan juga karakteristik dasar sensor potensiometri yang dihasilkan meliputi rentang konsentrasi linier dan limit deteksinya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi komposisi membran

Hasil optimasi membran yang dilakukan dengan memvariasikan berat antara bahan aktif kitosan, PVC dan pemlastis DOS, dimana ketiga campuran tersebut dilarutkan dalam pelarut THF dengan perbandingan 1:3 (b/v) disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh komposisi membran terhadap harga faktor *Nernst*

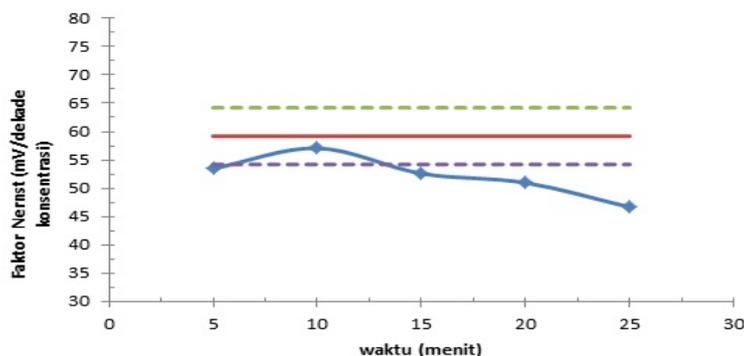
Komposisi membran	Komposisi bahan (b/b)			de-dm	Faktor Nersnt	R ²
	Kitosan (%)	PVC (%)	DOS (%)			
1	4	33	63	1,221	50,968	0,980
2	4	34	62	1,21	54,866	0,998
3	4	35	61	1,199	57,067	0,979

Data dalam Tabel 1 menyatakan bahwa komposisi membran 3 memberikan harga faktor *Nersnt* sebesar 57,067 mV/decade, nilai yang dihasilkan hampir mendekati nilai teoritis (59,2 mV/decade). Hal ini disebabkan pada komposisi membran 3 yaitu dengan

perbandingan kitosan : PVC : DOS adalah 4:35:61 memiliki nilai perbedaan parameter kelarutan ($de-dm$) yang paling kecil sehingga membran yang dihasilkan paling homogen. Dapat dinyatakan untuk menghasilkan sifat *Nernstian* diperlukan perbandingan PVC:DOS tertentu yakni 1,74 (komposisi 3) sementara semakin besar perbandingan komposisi PVC:DOS semakin tidak *Nernstian* yakni 1,9 (komposisi 1) dan 1,82 (komposisi 2). Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa *plsticizer* sebagai pelarut membran menentukan harga tetapan dielektrik membran sehingga pada membran yang homogen (komposisi 3) kitosan yang didoping Rhodamin B telah mampu terdissosiasi dalam membran membentuk bahan aktif kitosan terprotonasi bermuatan positif dan anion Rhodamin B bermuatan negatif yang merata diseluruh membran sehingga ion Rhodamin B yang mengadakan pertukaran ion dengan ion Rhodamin B dalam larutan membentuk asosiasi ion kitosan-Rhodamin B lebih mudah terekstrak dalam membran memberikan respon potensial yang *Nernstian*.

Optimasi waktu perendaman

Hubungan antara waktu perendaman dengan nilai faktor *Nernst* yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva hubungan antara waktu perendaman (menit) terhadap nilai faktor *Nernst* (mV/dekade)

Keterangan: - - - - batas atas nilai Faktor *Nernst* teoritis, — nilai Faktor *Nernst* teoritis, ◆—◆ Nilai Faktor *Nernst* penelitian, - - - - batas bawah nilai Faktor *Nernst* teoritis

Data dalam Gambar 1 menyatakan bahwa harga faktor *Nernst* yang paling mendekati teoritis adalah pada perendaman selama 10 menit yaitu 57,067 mV/decade. Hal ini disebabkan larutan induk Rhodamin B yang digunakan sangat pekat yaitu 0,5 M, sehingga dalam waktu 10 menit sudah mampu menjenuhkan membran dengan larutan Rhodamin B dari analit dan kebutuhan air untuk proses dissosiasi telah terpenuhi. Pada waktu 5 menit jumlah air dalam membran belum mampu menyebabkan proses dissosiasi dan jumlah Rhodamin B belum jenuh, sehingga respon tidak *Nernstian*. Sebaliknya pada perendaman 15-25 menit terjadi degradasi

komposisi membran yaitu kitosan mengalami swelling dengan adanya kontak dengan air yang terlalu lama sehingga dihasilkan nilai faktor *Nernst* yang menyimpang dari teoritis.

Karakteristik dasar sensor potensiometri Rhodamin B

Nilai faktor *Nernst*, kisaran konsentrasi dan batas deteksi

Hasil pengukuran nilai potensial pada rentang konsentrasi Rhodamin B 10^{-8} - 10^{-1} M yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Harga faktor *Nernst*, kisaran konsentrasi dan batas deteksi sensor potensiometri rhodamin B

[Rhodamin B] (M)	-log [Rhodamin B]	Potensial sensor potensiometri (mV)			
		1	2	3	Rata-rata
10^{-8}	8	417	418	417	417,33
10^{-7}	7	429	430	430	429,67
10^{-6}	6	507	507	506	506,67
10^{-5}	5	553	552	553	552,67
10^{-4}	4	476	476	476	476
10^{-3}	3	421	421	420	420,67
10^{-2}	2	354	355	355	354,67
10^{-1}	1	328	328	328	328
Faktor <i>Nernst</i> (mV/dekade)		57,2	56,9	57,1	57,067
R^2		0,978	0,979	0,979	0,979
Kisaran konsentrasi			10^{-5} - 10^{-1} M		
Batas deteksi			3,981 ppm		
Faktor <i>Nernst</i> rata-rata			57,067		

Berdasarkan data Tabel 2 dapat dinyatakan bahwa sensor potensiometri Rhodamin B yang dihasilkan cukup baik untuk pengukuran analisis kimia, yakni sensitif yang ditunjukkan oleh nilai Faktor *Nernst* yang dihasilkan adalah 57,067 mV/dekade yang hampir mendekati dengan nilai Faktor *Nernst* teoritis untuk ion monovalent yaitu 59,2 mV/dekade. Selain itu sensor potensiometri yang dihasilkan memiliki rentang konsentrasi yang lebar yaitu 10^{-5} - 10^{-1} dan memiliki nilai batas deteksi yang rendah yaitu 3,981 ppm, serta memerlukan waktu prakondisi dalam larutan yang disensornya selama 10 menit sebelum digunakan pengukuran.

Waktu respon

Waktu respon merupakan waktu yang dibutuhkan oleh sensor potensiometri untuk mencapai kesetimbangan antara ion RCOO^- dalam membran dan analit yang ditunjukkan dengan adanya harga potensial yang konstan terhadap waktu. Data hasil penentuan waktu respon pada berbagai konsentrasi Rhodamin B disajikan dalam Tabel 3.

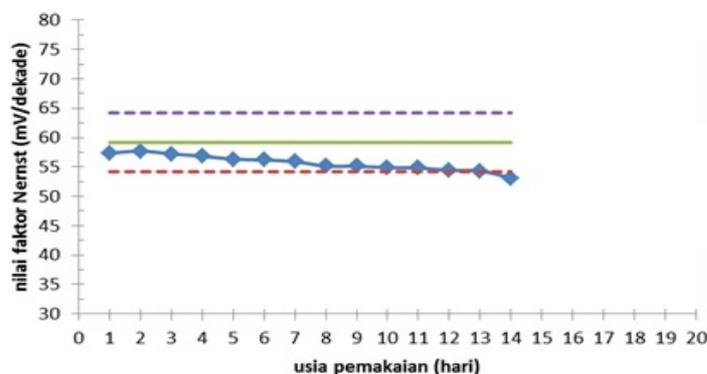
Tabel 3. Waktu respon sensor potensiometri Rhodamin B

[Rhodamin B] (M)	-log [Rhodamin B]	Waktu respon (detik)
1×10^{-1}	1	20
1×10^{-2}	2	30
1×10^{-3}	3	50
1×10^{-4}	4	40
1×10^{-5}	5	50

Data dalam Tabel 3 menyatakan bahwa waktu respon dipengaruhi oleh konsentrasi larutan analit, semakin besar konsentrasi analit waktu respon semakin cepat. Hal ini karena semakin besar konsentrasi analit yang mengisi kapasitas tukar ion bahan aktif membran menyebabkan semakin cepat tercapainya kesetimbangan reaksi pertukaran ion antara ion analit Rhodamin B dalam larutan dengan ion anlit dalam membran sehingga menghasilkan waktu respon yang dihasilkan sensor potensiometri semakin cepat, dan sebaliknya pada konsentrasi analit semakin kecil. Pada rentang konsentrasi linier 10^{-5} - 10^{-1} waktu respon sensor antara 20 - 50 detik. Hal ini menunjukkan bahwa sensor potensiometri yang dihasilkan memiliki waktu respon yang cepat yaitu 50 detik pada konsentrasi respon linier terkecil. Semakin cepat waktu respon yang dibutuhkan maka kualitas sensor potensiometri yang dihasilkan akan semakin baik.

Usia pemakaian

Usia pemakaian ditentukan untuk mengetahui berapa lama sensor potensiometri Rhodamin B dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi ion Rhodamin B. Hal ini ditunjukkan oleh besarnya penyimpangan nilai faktor *Nernst* dari harga teoritisnya. Hasil pengukuran nilai faktor Nersnt pada berbagai waktu (hari) disajikan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Kurva hubungan faktor Nernst (mV/dekade) terhadap waktu (hari) untuk penentuan usia pemakaian.

Keterangan: - - - - batas atas nilai Faktor Nernst teoritis, — nilai Faktor Nernst teoritis, ◆—◆ Nilai Faktor Nernst penelitian, - - - - batas bawah nilai Faktor Nernst teoritis

Data pada Gambar 2 menunjukkan terjadi penurunan nilai faktor Nernst melebihi batas bawah nilai faktor Nernst teoritis yaitu 54,2 mV/dekade pada hari ke-14. Hal ini dikarenakan terjadinya degradasi salah satu komponen membran yaitu kitosan. Kitosan dapat mengalami *swelling* pada pemakaian berulang kali dan dengan lama kontak dengan air yang lama. Air dari larutan analit dapat masuk ke dalam membran mengisi ruang kosong dalam membran dan terjebak pada rantai polimer kitosan. Ketika kitosan mengalami *Swelling* maka mobilitas polimer akan bertambah dan memudahkan adanya penetrasi pelarut, menyebabkan kitosan akan lebih mudah mengikat air karena banyak ion Rhodamin B yang berdifusi meninggalkan membran. Hal ini akan menyebabkan semakin sulitnya terjadi kesetimbangan pertukaran ion serta homogenitas membran sulit dipertahankan.

KESIMPULAN

Berdasarkan dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa komposisi optimum membran sensor potensimetri Rhodamin B berbasis kitosan adalah perbandingan berat kitosan:PVC:DOS adalah 4%:35%:61% dalam pelarut THF 1:3 (b/v), memerlukan waktu perendaman optimum selama 10 menit. Sensor potensimetri Rhodamin B yang dihasilkan memiliki karakteristik dasar yang baik untuk pengukuran analisis Rhodamin B yakni: bersifat *Nernstian* dengan nilai Faktor *Nernst* sebesar 57,067 mV/dekade, kisaran konsentrasi lebar 10^{-5} - 10^{-1} M, batas deteksi kecil yaitu 3,981 ppm, waktu respon cepat yakni 50 detik serta sensor masih dapat digunakan dalam 14 hari

DAFTAR PUSTAKA

1. Media Indonesia, 2004, *Zat Kimia Masih Ditemukan Dalam Makanan Anak*, diakses tanggal 20 Juni 2012.
2. Djarismawati, Sugiharti, dan Nainggolan. R., 2004, Pengetahuan dan Perilaku Pedagang Cabe Merah Giling dalam penggunaan Rhodamin B di Pasar Tradisional di DKI Jakarta, *Jurnal Ekologi Kesehatan*, 3.,pp. 7-12.
3. Kurniati T., 2012, *Sensor Zat Warna Rhodamin B Bermembran Polimer Campuran PVC (POLYVINYLCHLORIDE)- Plasticizer (DOP) dengan Kitosan Sebagai Carrier*, Thesis, PPS Unbra, Malang.
4. Ito A.M., Sato dan Anma T., 1997, *Permeability of CO₂ Through Chitosan Membrane Swollen by Water Vapor In Feed Gas*, *Die Angewadnte Makromolekulare Chemie* 248: 85-94.