

PENGARUH KONSENTRASI CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BENZOAT DAN pH LARUTAN TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION BENZOAT BERBASIS *SCREEN PRINTED CARBON ELECTRODE*

Angga Suryantoro, Ani Mulyasuryani (*), Akhmad Sabarudin

*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: mulyasuryani@ub.ac.id

ABSTRAK

Benzoat merupakan bahan pengawet makanan dan minuman yang diperbolehkan pemerintah Indonesia. Tingkat maksimum benzoat dalam makanan dan minuman adalah 600-1000 ppm. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengembangkan elektroda ion selektif benzoat (ESI-benzoat). Desain dari ESI-benzoat berbasis pada *Screen printed carbon electrode*(SPCE). SPCE dilapisi oleh cetyltrimethylammonium benzoat (CTBz) di dalam kitosan. Oleh karena itu, penelitian ini akan dipelajari pengaruh konsentrasi CTABz dan pH terhadap kinerja ESI-benzoat. Kinerja ESI-benzoat ditunjukkan oleh bilangan Nernst, kisaran konsentrasi, batas deteksi, dan respon waktu. Pada penelitian ini, ESI-benzoat dibuat dari CTABz dalam kitosan adalah 0,5 %; 1 %; 1,5 %; 2 %; dan 2,5 % (b/v) dan pH yang dipelajari dari 4 hingga 9. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa konsentrasi CTABz dan pH berpengaruh terhadap kinerja ESI-benzoat. Konsentrasi CTABz dan pH yang optimum adalah 0,5% dan pH 8. ESI-benzoat mempunyai bilangan Nernst sebesar $43,2 \pm 0,27$ mV / dekade pada kisaran konsentrasi benzoat 1×10^{-4} sampai 1×10^{-1} M (12,11 ppm sampai 12,110 ppm). Batas deteksi dari ESI-benzoat adalah $1,44 \times 10^{-4}$ M dan waktu respon 60 detik. Batas deteksi lebih rendah daripada tingkat maksimum benzoat dalam makanan dan minuman..

Kata kunci : Cetyltrimethylammonium, Elektroda Selektif Ion, kitosan, Screen Printed Carbon Electrode

ABSTRACT

Benzoate is a preservative of foods and drinks which is permitted by Indonesia Government. The maximum levels of benzoate in foods and drinks are 600-1000 ppm. The aims of the research was to develop the benzoic of ion selective electrode (ISE-benzoate). The design of ISE-benzoate based on Screen Printed Carbon Electrode (SPCE). The SPCE coated by cetyltrimethylammonium benzoate (CTBz) in chitosan. Therefore, the research studied on the influence of concentration CTABz in chitosan and pH to the performance of ISE benzoate. Performance of ISE benzoate indicated by Nernst number, range of concentration, limits detection, and response time. In this research, ISE benzoate made from CTABz in chitosan is 0.5%; 1%; 1.5%; 2%; and 2.5% (w/v) and the pH studied from 4 to 9. The results of the research showed that the concentration of CTABz and pH affecting to the performance of ISE benzoate. The optimum of concentration CTABz and pH is 0.5% and pH 8. The ISE benzoate has Nernst number of 43.2 ± 0.27 mV/decade at range of concentration of benzoate 1×10^{-4} to 1×10^{-1} M (12.11 ppm until 12,110 ppm). Limit of detection of ISE-benzoate is 1.44×10^{-4} M (17.43 ppm), and 60 seconds for the response of time. The limit of detection lower than the maximum levels of benzoate in foods and drinks.

Keywords : Cetyltrimethylammonium, Ion Selective Electrodes, Chitosan, Screen Printed Carbon Electrode

PENDAHULUAN

Zat pengawet pada makanan dan minuman yang diperbolehkan melalui Pemerintah Republik Indonesia^[1] yaitu asam benzoat dan garam benzoat berkisar 600 – 1000 ppm^[2] sesuai dengan Pemerintah Republik Indonesia. Penggunaan benzoat secara berlebihan dapat menimbulkan dampak negatif yaitu keram perut, menimbulkan kanker, dan merusak sistem syaraf^[3]. Oleh karena itu, perlu dilakukan analisis kandungan benzoat dalam makanan dan minuman. Metode baku penentuan benzoat yang ada saat ini adalah SNI 01-2894-1992, secara titrimetri dan spektrofotometri^[4]. Secara titrimetri kandungan benzoat ditentukan sebagai asam benzoat menggunakan NaOH sebagai penitran dan indikator *fenolftalein*, NaOH tidak hanya bereaksi dengan asam benzoat tetapi juga asam yang dalam sampel. Sedangkan secara spektrofotometri, benzoat diukur pada panjang gelombang 265 – 280 nm, tetapi metode ini kurang selektif. Dengan demikian, diperlukan metode yang lebih selektif untuk menentukan kandungan benzoat. Salah satu alat yang dapat dikembangkan untuk mendeteksi benzoat secara selektif adalah elektroda selektif ion (ESI) benzoat.

ESI adalah elektroda indikator yang berbasis membran digunakan untuk menentukan kandungan ion dalam larutan. ESI menggunakan metode pengukuran secara potensiometri dengan menggunakan dua elektroda yaitu elektroda indikator dan elektroda pembanding. Kinerja dari ESI dapat ditunjukkan oleh kisaran konsentrasi ion yang dapat diukur, waktu respon, bilangan Nernst, dan batas deteksi. Kisaran konsentrasi ion dapat yang diukur oleh ESI adalah 10^{-1} sampai 10^{-5} M. Bilangan Nernst menunjukkan kepekaan dari ESI yaitu untuk ion monovalen sebesar 59,2 mV/dekade. Batas deteksi adalah batas terendah konsentrasi yang direspon oleh elektroda yang dapat dibedakan dengan blanko^[5]. ESI yang berbasis membran terdiri dari membran dan ionofor yang terlapiskan pada material penghantar listrik. Pada penelitian ini membran yang digunakan adalah kitosan, ionofor CTABz, dan penghantar listrik SPCE. Pada pembuatan ESI kationik, ionofor yang digunakan adalah suatu senyawa ammonium kwartener yang berpasangan dengan ion target^[6]. Pada penelitian ini senyawa ammonium kwartener yang digunakan adalah CTAB dan kemudian direaksikan dengan benzoat sebagai ion target.

Membran yang digunakan pada ESI harus bersifat menghantarkan arus listrik (*conductivity*). Kitosan berupa polimer yang bersifat polar karena mempunyai gugus $-NH_2$ dan $-OH$ sehingga dapat menghantarkan listrik, larut dalam asam asetat tidak larut dalam HCl dan HNO_3 . Kepolaran dan kelarutan kitosan dapat dikurangi dengan pembentukan ikatan silang^[7]. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan kitosan sebagai membran pendukung yang telah diikat silang dengan glurtaraldehyd. SPCE merupakan elektroda yang dikembangkan untuk analisis cepat. Karbon yang digunakan di print pada permukaan polimer sehingga menghasilkan

elektroda dua dimensi. Dengan menggunakan SPCE diharapkan volume sampel yang digunakan lebih sedikit sehingga tidak menggunakan banyak pereaksi^[8]. Secara potensiometri ESI benzoat merujuk pada elektroda indikator. Pengukuran potensial sel diperlukan elektroda pembanding, sesuai persamaan :

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{reff}} \quad (1)$$

$$E_{\text{ind}} = k - 0,0592 \log [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \quad (2)$$

Dengan menggunakan elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, maka :

$$E_{\text{sel}} = k - 0,0592 \log [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] - 0,222 \quad (3)$$

$$E_{\text{sel}} = K - 0,0592 \log [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \quad (4)$$

Ion benzoat merupakan basa konjugat dari asam benzoat. Dalam air, jumlah ion benzoat tergantung pada pH sesuai kesetimbangan asam basa. Asam benzoat mempunyai pKa = 4,2. Pada pH < pKa akan lebih banyak sebagai molekul asam benzoat dan sebaliknya pada pH > pKa lebih banyak sebagai ion benzoat^[9]. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH pada kisaran 4 sampai 9. Mekanisme kerja ESI benzoat berdasarkan kesetimbangan ion benzoat dalam air atau larutan dengan ion benzoat yang terikat sebagai ionofor. Jumlah ionofor akan mempengaruhi kebolehdjadian kesetimbangan, sehingga dapat berpengaruh pada signal yang dihasilkan dan berakibat mempengaruhi kepekaan (bilangan Nernst). Dengan menggunakan luas elektroda yang tetap, peningkatan ionofor akan meningkatkan distribusi ionofor pada permukaan elektroda. Akan tetapi, jika ionofor terlalu banyak (tidak sebanding dengan luas permukaan elektroda) akan terjadi ketidakmerataan. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipelajari pengaruh jumlah (%) ionofor.

Metode penelitian

Bahan

Bahan yang digunakan antara lain kitosan, akuades, klorofom (Merck), natrium benzoat (Merck), cetyltrimethylammonium bromide, glutaraldehid 25% p.a (Merck) (v/v), asam asetat glasial, perak nitrat (Merck), natrium hidroksida (Merck), dan asam klorida 37%.

Peralatan

Peralatan yang digunakan antara lain seperangkat destilasi, konektor elektroda (Quasense), neraca analitik (Ohaus Adventurer AR 2130), oven (Memmert), *Screen-printed carbon electrode* (Quasense), potensiometer (SANWA CD 800A), pH meter (Inolab WTW), *motor rotary* (Thermo Scientific), dan peralatan gelas.

Prosedur Kerja

Preparasi Pembuatan Membran pada Elektroda

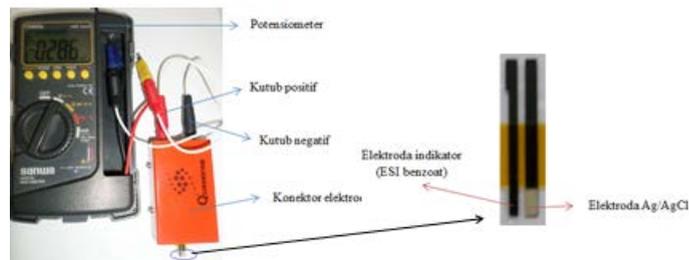
Padatan CTABz ditimbang sebanyak 0,010 g; 0,020 g; 0,030 g; 0,040 g; dan 0,050 g. Kemudian masing – masing ditambahkan 2 mL larutan kitosan dan 0,05 mL larutan gluteraldehid 0,01%, serta diaduk selama 12 jam.

Preparasi Pembuatan ESI benzoat

Screen Printed Carbon Electrodes (SPCE) dilapisi oleh 0,5% (CTABz dalam kitosan), lalu dioven pada suhu sekitar 50⁰C selama 30 menit. Pelapisan tersebut diulang 3 kali. Setelah pelapisan ketiga dioven kembali selama 1 jam dan didiamkan selama 1 hari. Metode ini diulangi kembali untuk 1%; 1,5%; 2%; dan 2,5% (CTABz dalam kitosan).

Pengukuran Potensial Sel

SPCE yang dilapisi oleh ionofor sebagai elektroda indikator dan elektroda terlapisi Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. SPCE dipasang pada konektor elektroda, elektroda indikator dihubungkan pada kutub positif dan elektroda pembanding dihubungkan pada kutub negatif pada potensiometer. Pengukuran potensial sel dilakukan dengan meneteskan larutan sampel pada kedua elektroda secara bersamaan dan dibaca potensial yang dihasilkan oleh larutan. Larutan sampel yang digunakan pada pengukuran yaitu 1×10^{-1} sampai 1×10^{-10} M.

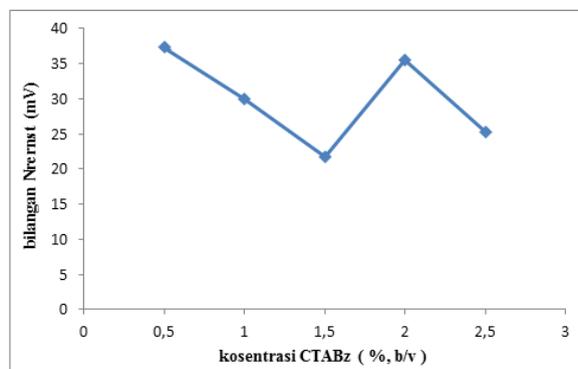


Gambar 1. Rangkain Alat Penelitian dan SPC

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Konsentrasi Ionofor terhadap Kinerja ESI Benzoat

Konsentrasi CTABz merupakan ionofor yang mempengaruhi kinerja ESI benzoat. Hasil penelitian menunjukkan penurunan bilangan Nernst pada dengan konsentrasi CTABz 0,5% hingga 1,5%. Hal ini mungkin disebabkan oleh ketidakmerataan ionofor dalam membran, sehingga hanya sebagian ionofor yang dapat berinteraksi dengan ion benzoat dalam larutan. Hal tersebut menyebabkan kesetimbangan ionofor dalam membran dengan ion benzoat dalam larutan menjadi tidak merata, sehingga perubahan potensial sel yang disebabkan konsentrasi ion benzoat tidak mengikuti persamaan Nernst.



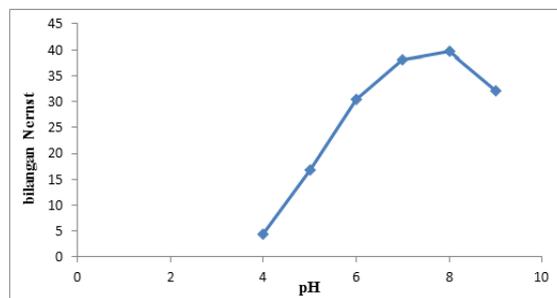
Gambar 2. Kurva hubungan bilangan Nernst dengan konsentrasi CTABz dalam kitosan (% b/v)

Bilangan Nernst meningkat pada elektroda dengan konsentrasi CTABz 1,5% hingga 2%. Elektroda dengan CTABz 2%, ionofor di dalam membran cukup merata. Ionofor yang terdapat dalam membran dapat berinteraksi dengan ion benzoat dalam larutan, maka seluruh permukaan elektroda terlapisi oleh ionofor berinteraksi antara ion benzoat larutan dengan ionofor lebih merata, sehingga harga bilangan Nernst mendekati harga teoritis. Akan tetapi, jumlah ionofor yang terlalu banyak dengan luas permukaan tetap maka dimungkinkan ionofor yang tidak terdistribusi secara merata.

Pada elektroda dengan CTABz 0,5% membentuk satu lapisan luas permukaan yang merata, sedangkan elektroda dengan CTABz 1% dan 1,5% membentuk dua lapisan luas permukaan yang tidak merata. Pada elektroda dengan CTABz 2% membentuk yang homogen, pada elektroda dengan CTABz 2,5% membentuk tiga lapisan yang tidak merata. Dari hasil penelitian pengaruh konsentrasi CTABz dalam kitosan dapat disimpulkan bahwa bilangan Nernst paling mendekati adalah elektroda dengan jumlah CTABz 0,5%. Dengan demikian, pada tahapan penelitian selanjutnya digunakan elektroda dengan konsentrasi 0,5%.

Pengaruh pH Terhadap Kinerja ESI Benzoat

Ion benzoat merupakan basa konjugat dari asam benzoat, sehingga jumlah ion benzoat dalam larutan dipengaruhi oleh pH larutan. Asam benzoat mempunyai pKa 4,2, pada pH tersebut jumlah ion benzoat sama dengan asam benzoat (1:1). Pada pH di atas pKa, jumlah ion benzoat meningkat sesuai dengan kenaikan pH. Pada penelitian ini mempelajari pH larutan benzoat pada kinerja ESI benzoat, untuk itu dilakukan pengaturan larutan ion benzoat pada pH 4 hingga 9. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH 4 hingga 7, bilangan Nernst mengalami peningkatan. Pada pH 7 hingga 8 yang pada (gambar 3), menunjukkan bahwa bilangan Nernst tidak meningkat secara signifikan dan menurun pada pH 9.



Gambar 3. Kurva hubungan antara bilangan Nersnt dengan pH larutan benzoat

Peningkatan bilangan Nernst pada pH larutan 4 hingga 7 sesuai dengan peningkatan jumlah ion benzoat dalam larutan pada kisaran pH benzoat. Hal ini menunjukkan bahwa yang direspon oleh elektroda adalah ion benzoat. Larutan benzoat dengan pH 7 hingga 8 telah membentuk secara sempurna menjadi ion benzoat, sehingga bilangan Nernst relatif tidak berubah. Pada pH 9, bilangan Nernst lebih kecil dari pH 8 padahal secara teoritis jumlah ion benzoat adalah sama pada kedua pH tersebut. Hal ini terjadi mungkin disebabkan oleh perubahan muatan gugus amina pada membran kitosan.

Pembuatan membran kitosan dilakukan penambahan asam asetat glasial, sehingga dapat menyebabkan perubahan gugus $-NH_2$ menjadi $-NH_3^+$. Pada keadaan tersebut, $-NH_3^+$ akan menarik ion-ion asetat dalam larutan, sehingga dapat meningkatkan interaksi ion-ion benzoat dengan ionofor dan seolah-olah bertindak sebagai ionofor menyebabkan terjadinya kesetimbangan kitosan dengan ion asetat. Pada larutan benzoat dengan pH 9, tidak terjadi protonasi gugus $-NH_2$ pada membran kitosan, sehingga yang berfungsi sebagai ionofor adalah CTABz. Perubahan gugus $-NH_3^+$ menjadi $-NH_2$ dalam membran kitosan menyebabkan ion asetat terlepas dalam larutan dan bersifat sebagai ion pengganggu dalam pengukuran ion benzoat. Dari hasil penelitian pengaruh pH larutan terhadap kinerja elektroda dapat disimpulkan bahwa kinerja elektroda terbaik pada pH 8. Dengan demikian karakterisasi elektroda pada pH 8.

Karakterisasi ESI Benzoat

Karakter suatu ESI didasarkan pada kisaran konsentrasi ion yang dapat diukur, waktu respon, bilangan Nernst dan batas deteksi. Karakterisasi ESI benzoat dengan ketebalan membran 10 μm menunjukkan bahwa konsentrasi CTABz yang diemban dalam kitosan dan pH yang optimum yaitu 0,5% (b/v) dan pH 8. Berdasarkan karakterisasi ESI benzoat dapat diketahui bahwa kisaran konsentrasi ESI benzoat dengan ionofor CTABz adalah 1×10^{-4} sampai 1×10^{-1} M (12,11 ppm sampai 12.110 ppm).

Pada penelitian ini dihasilkan waktu respon sebesar 60 detik. Waktu tersebut dihitung sejak elektroda kontak dengan larutan analit hingga diperoleh potensial tetap. Bilangan Nernst ESI benzoat yang dihasilkan pada penelitian ini adalah $43,2 \pm 0,27$ mV/dekade. Bilangan Nernst yang didapatkan dalam penelitian kurang ideal disebabkan oleh ketebalan membran. Ketebalan membran akan berpengaruh terhadap perubahan potensial sel, bila ketebalan membran terlalu tebal dapat memperlambat tercapainya kesetimbangan antara ionofor dengan ion dalam larutan

dan begitupun sebaliknya. Faktor yang mempengaruhi bilangan Nernst yaitu ketebalan membran, homogenitas ionofor pada lapisan membran, dan ionofor yang digunakan. Untuk meningkatkan bilangan Nernst pada ESI benzoat harus dipelajari ketebalan membran, sehingga dengan meningkatnya ketebalan membran dimungkinkan akan meningkatnya interaksi ionofor di dalam membran dengan larutan. Batas deteksi yang dihasilkan ESI benzoat adalah 17,43 ppm, sehingga dapat digunakan untuk menganalisis benzoat dengan koefisien lebih rendah dari ambang batas yang diperbolehkan dalam makanan dan minuman.

KESIMPULAN

Hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa ESI benzoat dapat dibuat dengan menggunakan CTABz (ionofor) yang diimbangkan dalam kitosan. Kinerja ESI benzoat dipengaruhi oleh konsentrasi CTABz dan pH. Kondisi optimum kinerja ESI dihasilkan pada konsentrasi CTABz 0,5% dan pH 8. Pada kondisi tersebut dihasilkan bilangan Nernst 43,2 mV/dekade pada kisaran konsentrasi 1×10^{-4} sampai 1×10^{-1} M, pada waktu respon selama 60 detik, dan batas deteksi 17, 4,3 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

1. Peraturan Menteri Kesehatan, 2012, *Bahan Tambah Makanan Nomor 33 Tahun 2012*, Republik Indonesia.
2. Badan Standarisasi Nasional (BSN), 1995, *Bahan Tambah Makanan*, Indonesia.
3. WHO, 2000, *Benzoic Acid and Sodium Benzoate*, World Health Organization, Geneva.
4. Standar Nasional Indonesia (SNI), 1992, *SNI 01-2894-1992*, Indonesia.
5. Wroblewski, W., 2005, *Ion-Selective Electrodes*, <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorial/ISE>, diakses pada tanggal 3 Februari 2014.
6. Wojciechowski, K. dan K. Linek, 2012, *Anion Selectivity at The Aqueous/Polymeric Membrane Interface: A Streaming Current Study of Potentiometric Hofmeister Effect*, *Electrochimica Acta*, 71, 159– 165.
7. Faridbod, F., M. R. Ganjali, R. Dinarvand dan P. Norouzi, 2008, *Developments in The Field of Conducting and Non-conducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions Over the Past Decade*, *Journal of Analytical Sciences*, 8, 23-38.
8. Alva, S., L.Y. Heng dan M. Ahmad, 2006, *Screen-Printed Potassium Ion Sensor Fabricated from Photocurable and Self Plasticized Acrylic Film*, *Journal of Physical Science*, 17, 141–150.
9. Sciencelab, 2005, *MSDS Benzoic Acid*, <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927096>, diakses pada tanggal 3 Februari 2014.