

Pengaruh pH dan Temperatur Terhadap Kinerja Sensor ESI Pb²⁺ Tipe Kawat Terlapis Bermembran Kitosan

Wiwin Rewini Kunusa

Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan IPA, Universitas Negeri Gorontalo

Abstrak

Elektroda Selektif Ion (ESI) Timbal dengan perbandingan komposisi membran sensor optimum yaitu kitosan 10%: 40% PVC: 50% *plasticizer* DOP telah dikembangkan dan dikarakterisasi. Sensor yang dibuat mendekati *Nernstian* dengan Faktor *Nernst* sebesar 29,1 mV dekade/konsentrasi dengan koefisien korelasi $R^2 = 0,9661$, konsentrasi linier berkisar antara 1×10^{-4} sampai 1×10^{-1} M, batas deteksi $1,9952 \times 10^{-5}$ M atau 4,13 ppm, waktu respon 30 detik, dan usia pemakaian 70 hari. Kinerja terbaik sensor diperoleh pada perendaman membran sensor dalam larutan Pb(NO₃)₂ 1 M selama 30 menit. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh pH dan temperatur terhadap kinerja ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis kitosan yang ditentukan dengan mengukur respon potensial larutan Pb²⁺ dengan menggunakan buffer asetat pada pH 2-6 dan temperatur 20, 25, 30, 40, 50 °C. Hasil penelitian menunjukkan ESI-Pb(II) menunjukkan kinerja yang baik antara temperatur 25 - 35°C dan pH 4 - 6. Hal ini menunjukkan bahwa ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis kitosan dapat digunakan dalam penentuan timbal pada sampel.

Kata Kunci : Timbal (II), potensiometri, sensor, ESI, kitosan

PENDAHULUAN

Salah satu logam berat pencemar lingkungan adalah timbal. Timbal dihasilkan oleh industri-industri, seperti industri baterai, solder, pelapisan logam (*electroplating*), keramik, dan lain-lain. Timbal merupakan unsur stabil yang sangat toksik bagi hewan dan manusia. Salah satu metode yang dapat digunakan dalam penentuan timbal adalah dengan metode potensiometri menggunakan Elektrode Selektif Ion (ESI). Elektroda selektif ion (ESI) merupakan bagian penting dalam metode potensiometri. ESI digunakan sebagai alat untuk mengukur kadar analit dalam suatu sampel. ESI berkembang cukup pesat karena kemudahannya dalam analisa, baik untuk pengukuran analit molekul sederhana maupun molekul kompleks. Studi dan penelitian tentang pembuatan ESI bertujuan untuk mencari profil kinerja ESI yang sensitif, akurat, selektif, trayek pengukuran yang lebar dengan limit deteksi serendah mungkin.

Dalam penelitian ini, Elektroda Selektif Ion (ESI) Timbal dengan perbandingan komposisi membran sensor optimum yaitu kitosan 10% sebagai bahan aktif membran: 40% PVC: 50%

plasticizer DOP telah dikembangkan dan dikarakterisasi. Rasio kitosan sebagai bahan aktif membran yang digunakan dalam jumlah sedikit 10% karena kandungan polimer yang tinggi dalam larutan dopan memudahkan terjadinya pembentukan agregat dalam proses gelasi yaitu molekul rantai kitosan cenderung mereorganisasi membentuk misel atau agregat misel pada intra/antar molekul diantara molekul kitosan melalui ikatan hidrogen intramolekular. Pembentukan agregat diantara molekul kitosan disebabkan oleh interaksi gugus amina (NH₂) dan hidroksil (OH) satu dengan yang lain membentuk ikatan yang sangat kuat (Aranaz *et al*, 2010). Menurut (Shetty, 2006), ketika konsentrasi polimer meningkat kebebasan pergerakan rantai molekul menjadi terbatas karena meningkatnya jumlah ikatan. Hal ini menyebabkan struktur membran kitosan menjadi lebih rapat, akibatnya proses pertukaran ion tidak optimal karena mobilitas ion-ion Pb²⁺ terhambat sehingga selektifitas membran menurun. Kapasitas pertukaran ion pada membran kitosan ditentukan oleh gugus NH₂ dan OH, maka pembentukan agregat misel menjadikan jumlah gugus NH₂ dan OH yang bebas menjadi berkurang

dan ion-ion Pb^{2+} menjadi sukar untuk melewati membran menyebabkan kapasitas pertukaran ion menurun. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan 10% kitosan selain untuk menghindari pembentukan agregat diantara molekul kitosan pada saat kontak dengan larutan dopan, juga untuk meningkatkan kapasitas pertukaran ion kitosan. Penentuan komposisi membran ini penting karena mempengaruhi konduktivitas membran. Kitosan sebagai turunan kitin merupakan polimer kationik dengan adanya gugus amina yang dapat terprotonasi dalam air. Dengan adanya gugus ini, kitosan dapat mengadsorpsi zat warna dan logam berat. Kitosan sebagai bahan aktif membran ESI Timbal merupakan lapisan tipis semipermeabel yang berada diantara dua fasa. Transpor massa dari satu fasa ke fasa yang lain dapat disebabkan oleh beberapa gaya dorong antara lain perbedaan tekanan, konsentrasi dan potensial listrik. Berdasarkan muatannya, membran dapat dibedakan atas dua macam yaitu membran tidak bermuatan yang biasa disebut membran netral dan membran bermuatan yang disebut juga polielektrolit (Aranaz,2009).

Kinerja ESI Pb^{2+} dipengaruhi oleh lingkungan menyebabkan adanya perubahan harga faktor *Nernst*. Temperatur dapat menyebabkan kesalahan dalam pengukuran yang signifikan sebab peningkatan suhu menyebabkan turunnya aktivitas ion pada kesetimbangan batas fase antarmuka-larutan. Pengaruh suhu dalam penelitian ini diukur pada range 20 - 50°C. Kinerja ESI juga dipengaruhi oleh pH larutan, karena muatan gugus aktif kitosan berubah sebagai fungsi dari pH. Larutan pH analit mempengaruhi proses pengikatan ion Pb^{2+} melalui pembentukan kompleks dalam gugus NH_2 . Pengaruh pH sangat penting peranannya bagi potensial yang terukur, apabila semakin jauh dari harga Faktor *Nernst* teoritis, maka menunjukkan bahwa larutan tidak diperbolehkan diukur pada nilai pH tersebut. Pengaruh pH dalam penelitian ini diukur pada range pH asam hingga netral, yaitu pH 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Perlunya mempelajari parameter-parameter ini sehingga menghasilkan ESI Pb^{2+} yang memiliki karakter dasar ESI yang menunjukkan sensitifitas dan selektifitas yang tinggi.

METODE PENELITIAN

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah potensiometer Fisher Accumet model 955, elektroda pembanding Ag/AgCl merek Hamilton, neraca analitik merek Adventurer model AR 2130, pemanas listrik

Ikamag RH Janke & Kunkel Ika Labortechnik, AAS, FT-IR (SHIMADZU), pengaduk magnet, batang magnet (stirer), statif, neraca analitik, alat gelas/plastik yang lazim digunakan di laboratorium kimia. Bahan-bahan yang dibutuhkan adalah kawat perak (Ag) panjang 10 cm, diameter 0,5 mm, $Pb(NO_3)_2$ p.a (E Merck), $CuSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $CdSO_4$, alkohol 96%, HNO_3 , kitosan dengan DD 65%, PVC (*Polivinilklorida*) dengan BM tinggi 160.000 (Sigma), *Dioktilfialat* (DOP) (Sigma), *Dibutilfialat* (DBP) (Sigma), Tetrahidrofuran (THF) (E,Merrck), kabel koaksial Rg-58, asam asetat 3%, kawat Pt diameter 0,5 mm, plastik polietilen (PE) isolasi ketebalan 0,06 mm, aquades.

Pembuatan larutan induk $Pb(NO_3)_2$ 1 M.

Larutan induk $Pb(NO_3)_2$ 1 M dibuat dari penimbangan padatan $Pb(NO_3)_2$ (BM:207,19) sebanyak 33,12 g dilarutkan dengan akuades dalam gelas kimia kemudian dipindahkan ke labu takar 100 mL dan ditandabatkan hingga mencapai volume 100 mL.

Pembuatan larutan baku $Pb(NO_3)_2$ 1×10^{-8} - 1×10^{-1} M

Larutan $Pb(NO_3)_2$ 1×10^{-8} - 1×10^{-1} M digunakan untuk pengukuran harga potensial ESI Pb^{2+} tipe kawat terlapis. Larutan $Pb(NO_3)_2$ 1×10^{-1} M dibuat dari pengenceran larutan induk $Pb(NO_3)_2$ 1 M dengan cara memipet sebanyak 2,5 mL larutan induk, kemudian dipindahkan ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan sampai tanda batas. Larutan $Pb(NO_3)_2$ 1×10^{-2} M dibuat dari larutan $Pb(NO_3)_2$ 1×10^{-1} M dengan cara yang sama untuk larutan $Pb(NO_3)_2$ 1×10^{-8} - 1×10^{-3} M.

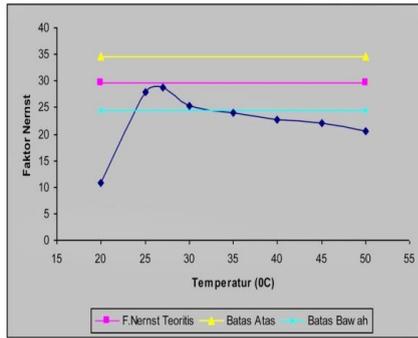
Pembuatan Buffer Asetat pH 2 - 7

Pembuatan larutan buffer asetat dilakukan dengan penambahan NaOH 1 M sejumlah volume tertentu ke dalam 50 mL asam asetat 0,2 M dalam gelas kimia dan diaduk dengan pengaduk magnetik sambil diukur pHnya dengan pH meter sampai pembacaan alat menunjukkan larutan memiliki pH yang diinginkan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Temperatur dan pH terhadap Kinerja ESI Timbal Pengaruh Temperatur

Hasil pengukuran pengaruh temperatur larutan terhadap kinerja ESI Pb^{2+} ditentukan dengan mengukur potensial larutan yakni pada konsentrasi larutan $Pb(NO_3)_2$ 10^{-4} - 10^{-1} M pada temperatur 20-50 °C.



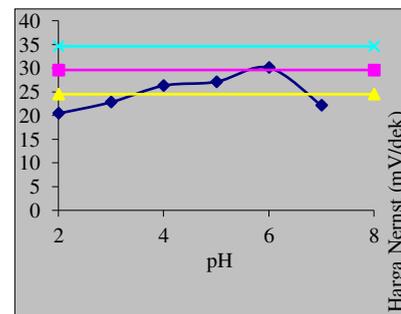
Gambar 1. Pengaruh temperatur terhadap harga faktor Nernst ESI Pb²⁺

Gambar 1. menunjukkan kinerja ESI Pb²⁺ pada temperatur 25 –35 °C berada dalam range teoritis yakni 29±5 mV/dekade konsentrasi untuk kation divalen sedangkan pada temperatur < 25 °C dan temperatur > 35 °C ESI Pb²⁺ memperlihatkan kinerja yang tidak optimal yang ditunjukkan harga faktor *Nernst* yang diperoleh. Harga Faktor *Nernst* semakin jauh dari nilai teoritis, maka menunjukkan bahwa larutan tidak diperbolehkan diukur pada kisaran temperatur tersebut. Peningkatan temperatur 25-35 °C ESI Pb²⁺ memberikan kinerja yang baik oleh karena bertambahnya energi kinetik maka reaksi pertukaran ion semakin meningkat sehingga aktivitas ion Pb²⁺ dalam membran-larutan mencapai kesetimbangan. Ion Pb²⁺ dalam larutan analit akan berdifusi ke dalam permukaan membran kitosan dan berikatan dengan gugus tetap membran yakni (Chit-NH₂)Pb²⁺ sehingga terjadi kesetimbangan pada permukaan membran. Hal ini dapat juga dikaji dari sifat membran itu sendiri. Menurut Mpoukouvalas *et al.*, (2005) perubahan suhu akan mengubah sifat dinamik polimer yaitu terjadinya perubahan energi panas dan kepadatan polimer. Ketika terjadi peningkatan suhu, energi panas dari media air yang ditransfer ke membran akan menaikkan kristalinitas membran dan digunakan oleh bahan aktif membran untuk bergerak bebas membentuk struktur yang lebih teratur atau kristalin. Kristalinitas merupakan faktor yang sangat penting terutama pada polimer bercabang atau linier berpengaruh besar terhadap sifat mekanik dan kinerja transport membran karena temperatur tinggi akan memberikan energi berlebih (Mulder, 1991). Struktur inilah yang diperlukan agar membran bersifat permeabel dan fleksibel. Fleksibilitas membran memudahkan pergerakan ion-ion Pb²⁺ untuk melakukan proses pertukaran ion pada antarmuka membran. Pada temperatur 40-50 °C harga faktor *Nernst*

mengalami penurunan. Hal ini menunjukkan bahwa ESI Pb²⁺ tidak lagi memberikan kinerja yang baik. Perubahan temperatur dapat menyebabkan perubahan pada harga Faktor *Nernst*. Temperatur larutan yang semakin meningkat menyebabkan perubahan harga Faktor *Nernst* akibat berkurangnya migrasi ion-ion pada reaksi antar muka sehingga hantaran listrik yang terjadi tidak maksimal dan dapat juga menyebabkan membran yang digunakan mengalami perubahan komposisi, (Atikah, 2006). Menurut Rundle (2003), perubahan 10 °C pada temperatur sampel dapat merubah harga Faktor *Nernst* sebesar 1 MV/dekade konsentrasi. Meningkatnya temperatur menyebabkan mobilitas ion-ion juga semakin meningkat karena ion-ion dalam larutan akan menyerap energi panas dari kenaikan temperatur dan mengubahnya menjadi energi kinetik atau gerak. Dengan bertambahnya energi kinetik maka reaksi pertukaran ion akan semakin meningkat.

Pengaruh pH Terhadap Kinerja ESI Timbal Tipe Kawat Terlapis

Pengaruh pH terhadap kinerja ESI Pb²⁺ dilakukan dengan pengukuran potensial larutan Pb(NO₃)₂ 10⁻⁴-10⁻¹ M pada pH 2 - 7 ditunjukkan pada Gambar 2.

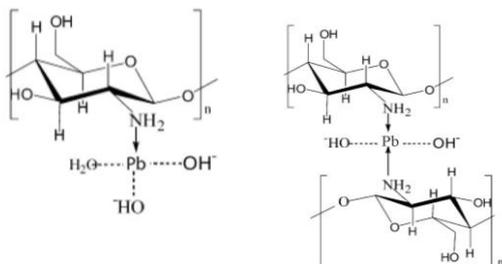


Gambar 2. Pengaruh pH Terhadap Kinerja ESI Timbal Tipe Kawat Terlapis

Gambar 2. menunjukkan perubahan faktor *Nernst* karena gugus aktif kitosan dan spesies Pb(II) yang berubah pada berbagai kondisi pH larutan. Sesuai Gambar 2. spesiasi Pb(II) pada pH 2, 3, dan 4 tidak bersifat Nernstian. Hal ini dikarenakan banyaknya aktivitas pada ion H⁺ dari pada aktivitas dari Pb²⁺. sehingga potensial yang dihasilkan akan terganggu dengan adanya aktivitas ion H⁺ yang semakin banyak dan membuat ion Pb²⁺ tidak dapat berkontak dengan baik pada permukaan membran. Melimpahnya ion H⁺ menjadikan membran tidak mampu lagi untuk menolak ion H⁺ keluar membran menyebabkan tolakan Donan berkurang dan sifat

permselectivitas membran menurun. Menurunnya sifat permselectivitas membran mempengaruhi proses pertukaran ion Pb^{2+} akibatnya respon potensial menurun ditunjukkan oleh faktor *Nernst* yang rendah. Kinerja ESI pada $pH > 5$ adalah sebagai $[PbOH]^+$ dan terjadi pengendapan $Pb(OH)_2$ pada $pH 11$. Dari hasil perhitungan hasil kali kelarutan (KSP) pada berbagai konsentrasi $Pb(NO_3)_2$ 1×10^{-4} - 1×10^{-1} M, pada konsentrasi $Pb(NO_3)_2$ 1×10^{-1} M memiliki KSP $5,3 \times 10^{-8}$ melebihi KSP $Pb(OH)_2$ 3×10^{-16} dan terjadi pengendapan $Pb(OH)_2$ pada $pH 7,14$. Hasil penelitian menunjukkan $pH > 4-6$ ESI Pb^{2+} menunjukkan kinerja dalam range teoritis yakni 29 ± 5 mV/dekade konsentrasi. Pada $pH 6$ ESI Pb^{2+} mencapai kinerja optimum dengan Faktor *Nernst* $30,0$ mV/dekade. Pada $pH 6$ ini ESI Pb^{2+} memberikan kinerja optimum. Ion H^+ yang berikatan dengan bahan aktif kitosan sedikit sehingga Pb^{2+} akan banyak berikatan dengan gugus aktif, NH_3 pada kitosan. Pada kondisi ini akan terjadi kesetimbangan reaksi pada pH netral. Dengan demikian akan terjadi kesetimbangan antara timbal(II) dalam membran dan timbal(II) dalam larutan analit sehingga dapat memberikan harga Faktor *Nernst* yang mendekati faktor *Nernst* teoritis. Pada $pH 7$ Faktor I menurun disebabkan karena semakin tingginya konsentrasi ion OH^- dalam larutan karena terbentuk endapan $Pb(OH)_2$ dan menghasilkan respon potensial yang tidak *Nernstian* ditunjukkan oleh harga Faktor *Nernst* jauh dari nilai range teoritis. Spesi ion OH^- inilah yang bebas bergerak dan berkontribusi pada konduktivitas membran ESI Timbal.

Mengacu dari (Jin *et al*, 2002; Schmul, 2009; Bamgbose, 2010), proses pengikatan ion $Pb(II)$ mencapai optimum pada $pH 4 - 5$. Struktur kompleks Pb-Chitosan pada $pH < 5$ dan $pH > 5$ ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur kompleks Pb-Chitosan pada $pH < 5$ dan $pH > 5$

Gambar 3. beberapa penelitian menjelaskan Gambar (a) $[PbNH_2(OH)_2]$ 0 merupakan struktur. Kompleks ini bermuatan dan memiliki dua gugus OH^- dan satu gugus NH_2

sebagai ligan dan situs keempat bisa ditempati oleh molekul H_2O atau OH pada (C_3). Sehingga kemungkinan terjadi dua reaksi pembentukan kompleks untuk $Pb(II)$ - Chitosan yang bergantung pada pH larutan. Pada $pH < 5$ terbentuk kompleks $([Pb(-NH_2)]^{2+}, 2OH^-, H_2O)$, sedangkan pada gambar (b) $pH > 5$ kompleks yang terbentuk adalah $[Pb(-NH_2)_2]^{2+}, 2OH^-$.

PENUTUP

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, disimpulkan bahwa: (1) kinerja ESI Pb^{2+} bersifat *Nernstian* pada temperatur $25^{\circ}C - 35^{\circ}C$, (2) pada temperatur $25^{\circ}C - 35^{\circ}C$ mencapai optimum dengan menghasilkan factor *Nernst* 29 ± 5 mV/dekade untuk kation divalent, (3) pada temperatur $40-50^{\circ}C$ harga faktor *Nernst* mengalami penurunan, (4) kinerja ESI Pb^{2+} bersifat *Nernstian* pada pH larutan $4 - 6$, (5) pada $pH 6$ ESI Pb^{2+} mencapai kinerja optimum dengan faktor *Nernst* $30,0$ mV/dekade, (6) pada $pH 7$ faktor *Nernst* menurun disebabkan karena tingginya konsentrasi ion OH^- dalam larutan karena terbentuk endapan $Pb(OH)_2$.

DAFTAR PUSTAKA

- Amaral, Renata H., Sizue O., Rogero, Helena M. 2009. *Release From Hydrogel Membranes*. International Nuclear Atlantic Conference – INAC.
- Atikah. 1994. *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis*. Tesis. Bandung: ITB.
- Atikah. 2005. *Fenomena Transport Ion Nitrat Pada Elektroda SElektif Ion Tipe Kawat Terlapis Membran Polivinilklorida dengan Aliquat 336-Nitrat*. Disertasi. PhD Theses 03-08 15:09:31.
- Aranaz, Inmaculada., Marian, Mengibar. 2009. *Functional Characterization of Chitin and Chitosan*. Department Physical Chemistry II.
- Arora, Vandna., Mohindra, Chawla. 2007. *Calixarenes as sensor materials for recognition and separation of metal ions*. Indian Institute of Technology,
- Arvand, Majid., A. Majid Moghimi. 2006. *Potentiometric membrane sensor based on 6-(4-nitrophenyl)-2,4-diphenyl-3,5-diazabicyclo hex-2-ene for detection of Sn(II) in real samples*. Department of Chemistry, Faculty of Science, Guilan University.

- Azeredo, Henriette., Henriqo, Luiz., Bustillos, Roberto. 2010. *Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content*, Vol. 75, Nr. 1, —Journal of Food Science.
- Bailey, P.L. 1976. *Analysis with Ion Selective Electrodes*. Heyden and Son Ltd., Britain, pp 35-36, 55-57.
- Bamgbose J, Adewuyi. 2010. *Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan*. Environmental Management and Toxicology Department, University of Agriculture, Nigeria.
- Beltrán, J. C. García., A. Marcilla. 1998. *Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion*. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante.
- Buck, R. P., Linder, E. 2001. *Tracing The History of Selective Ion Sensor*. Analytical Chemistry Vol 88A-97A.
- Burnett, Robert W., Arthur K. Covington. 2000. *Use of Ion-Selective Electrodes for Blood-Electrolyte Analysis*. Recommendations for Nomenclature, Definitions and Conventions.
- Bezuk, Slobodan Brinić., Eni, Generalić. 2009. *Copper(II) ion selective PVC membrane electrode based on S,S'-bis(2-aminophenyl)ethanebis(thioate)* ISSN 0011-1643, e-ISSN 1334-417X Croat. Chem. Acta 82 (4) 801–806. CCA-3374.
- Camman, Karl. 1979. *Working with Ion Selective Electrodes*. New York.
- Chen, Yo Li. 2008. *Preparation and Characterization of Water Soluble Chitosan Gel For Skin Hidration*. Thesis. University of Sains Malaysia.
- Cheng, Tzong-Jih., Po-Chung Chena. 2006. *Characterization of natural chitosan membranes from the carapace of the soldier crab Mictyris brevidactylus and its application to immobilize glucose oxidase in amperometric flow-injection biosensing system*. Bio-Resources and Agriculture, 68 (2006) 72 – 80.
- Covington, A. K. 2006. *Introduction: Basic Electrode Types, Classification, and Selectivity Consideration*. Ion Selective Electrode Methodology.
- Day, R. A., Underwood, A. L. 2002. *Analisa Kimia Kuantitatif*. Penerbit Erlangga. Jakarta. hal 331.
- Dorfner, K.1991. *Ion Exchange*. New York walter de druyter. Page 378.
- Don, Trong-Ming., Chung-Yang Chuang., Wen-Yen Chiu. 2002. *Studies on the Degradation Behavior of Chitosan-g-Poly (acrylic acid) Copolymers*. Tamkang Journal of Science and Engineering, Vol. 5, No. 4, pp. 235-240.