



PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA 2011

**“ Penerapan Ilmu Kimia Dalam Menjawab
Tantangan Pembangunan Nasional “**



**Program Studi Pendidikan Kimia
Universitas Pattimura
Ambon, 28 Nopember 2011**

DESAIN DAN KARAKTERISASI ESI-Zn(II) MENGUNAKAN IONOFOR HTMAB SEBAGAI SENSOR POTENSIOMETRIK

I Wayan Sutapa¹, A. Bandjar¹, A Wahid Wahab², Paulina Taba²

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Pattimura-Ambon

²Jurusan Kimia FMIPA Universitas Hasanuddin-Makassar

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian desain dan karakterisasi ESI-Zn(II) dengan menggunakan komposisi membran berbasis PVC, ionofor HTMAB, pemplastis NPOE, penyeimbang ion NaTPB. Komposisi membran digunakan 5 macam yaitu : 1) PVC(30 mg) : NPOE (60 mg) : HTMAB (55 mg) : NATPB (1 mg) ; 2) PVC (30 mg) : NPOE (60 mg) : HTMAB (6 mg) : NATPB (4 mg) ; 3) PVC (30 mg) : NPOE (60 mg) : HTMAB (7 mg) : NATPB (3 mg); 4) PVC(30 mg) : NPOE (59 mg) : HTMAB (8 mg) : NATPB (3 mg) dan 5) PVC (30 mg) : NPOE (58 mg) : HTMAB (8 mg) : NATPB (4 mg). Hasil optimasi komposisi membran dan karakterisasi diperoleh pada ESI-Zn(II) (Faktor Nernst: 31,24 mV/dekade; kisaran konsentrasi $10^{-5} - 10^{-1}$ M ; Limit deteksi : $5,0 \times 10^{-6}$ M (~ 0,33 ppm).

Kata kunci : Zn(II), ionofor, faktor Nernst, konsentrasi, limit deteksi,

PENDAHULUAN

Sensor elektrokimia merupakan ilmu pengetahuan yang berkembang pesat dua dekade terakhir ini. Di beberapa negara sekarang sensor kimia dikembangkan karena manfaatnya cukup besar bagi kehidupan manusia terutama dalam menentukan kadar zat atau senyawa kimia dalam medium tertentu. Analisis dengan Sensor elektrokimia (biosensor) diharapkan dapat menggantikan instrumen kimia dengan metode klasik dan juga alternatif lain karena instrumen kimia modern pengadaan dan pemeliharaannya cukup mahal. Sensor Elektrokimia menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI) sangat spesifik dan selektif terhadap aktivitas ion tertentu. Pengukurannya menggunakan katoda ESI, anoda kalomel, dan Ion Analyzar pH/mV-meter yang dalam rangkaian sel elektrokimia (Cammann, 1979 , Bailey, 1976, Koryta, 1983, Morf, 1981). Sensor ESI secara analisis kuantitatif bermanfaat untuk menetapkan aktivitas ion-ion tertentu dalam berbagai bidang ilmu antara lain: Kimia, Biologi, Industri dan Lingkungan (Bret et al., 1993, Bard, 1984). Di beberapa negara sekarang sensor elektrokimia (sensor potensiometrik, amperometrik, dan sensor konduktometrik) banyak dikembangkan

karena manfaatnya cukup besar bagi kehidupan manusia terutama dalam menentukan kandungan zat atau senyawa kimia dalam medium tertentu (Wang, 1998).

Senyawa 1,10-diaza-18-crown-6 (DA18C6) dapat membentuk kompleks dengan ion Zn (II), Cd(II) dan Pb(II) dengan tetapan kestabilan yang tinggi dan rendah terhadap ion logam lain. Akan tetapi berdasarkan strukturnya, senyawa tersebut kurang lipofil jika digunakan sebagai senyawa elektroaktif (ionofor) pada elektroda selektif ion Zn (II), Cd(II) dan Pb (II), karena dikhawatirkan kurang bertahan pada membran yang lipofil. Telah tersedia di pasaran, HTMAB (Buhlmann et al., 2000, Nolan, 2003) dapat meningkatkan lipofilisitas senyawa, sehingga jika digunakan sebagai ionofor pada ESI-Zn(II) dapat lebih bertahan pada membran, meningkatkan usia pemakaian dan lebih selektif terhadap ion logam lain. Senyawa HTMAB diharapkan dapat digunakan sebagai ionofor pada ESI-Zn(II) yang memenuhi persyaratan sebagai sensor pada analisis kimia. ESI memiliki keunggulan antara lain: analisis cepat, akurat, selektivitas yang tinggi, sehingga tidak perlu pemisahan, jangkauan pengukuran yang luas serta biaya analisis yang rendah. Keunggulan lainnya adalah peralatannya praktis dan mudah dibawa sehingga dapat digunakan untuk pengukuran secara langsung di lapangan namun secara komersial tidak tersedia ESI-Zn(II) (Bradshaw, 1993, Ganjali, 2001).

Membran ESI yang baik harus memiliki komposisi bahan-bahan aktif yang dapat berikatan dengan analit pada permukaan membran-larutan sampel dengan reaksi yang cepat, reversibel dan selektif (Buhlmann et al., 1998). Proses pengenalan ion oleh ionofor dipengaruhi oleh ukuran lubang cincin (Cavity), jumlah dan posisi atom-atom donor elektron serta kelaziman (nature) ionofor (Wang, 2000). Komponen aktif membran pada umumnya adalah ionofor dan *anionic site*, biasanya turunan tetrafenil borat, yang dimasukkan pada matriks pendukung polivinil klorida (PVC) dan pelarut yang disebut plasticizer (Zolotof, 1997). Jumlah ionofor dan *anionic site* harus dioptimasi untuk mendapatkan komposisi membran yang memberikan respon yang baik. Sedangkan penggunaan *plasticizer* dan PVC pada umumnya adalah 66:33 atau 2:1, sehingga akan diperoleh membran dengan sifat fisik yang optimal dan menjamin konstituen dalam membran memiliki mobilitas yang tinggi (Brett, 1993, Mulder, 1996).

Beberapa hasil penelitian sebelumnya penggunaan sensor elektrokimia untuk logam berat seperti ESI-Hg(II) dengan ionofor HT18C6TO menggunakan komposisi membran yang terdiri dari PVC(33%), asetofenon (57%), HT18C6TO(5%) dan asam oleat (5%) dengan

kisaran konsentrasi $1,0 \times 10^{-3}$ - $4,0 \times 10^{-6}$ M dengan slope Nernstian 29,0 mV/dekade (Fakhari, 1997). ESI-Cd(II) dengan ionofor 3-metil-1-(4-nitrofenil)-4-(4-oktilbenzoil)pirazol-5-on dan kisaran konsentrasi pengukuran Cd(II) 10^{-5} – 1,0 M dengan slope Nernstian 32 mV/dekade (Nurdin, 2002). Kemudian ESI-Cd(II) dengan ionofor tetra aza sikloheksadekana diperoleh kisaran konsentrasi Cd(II) $1,6 \times 10^{-6}$ – 10^{-1} M dengan slope Nernstian 29,5 mV/dekade. ESI-Zn(II) dengan ionofor ligan 2,2,2-Kriptan dengan slope Nernstian 22,0 mV/dekade dengan kisaran konsentrasi Zn(II): 2,06-6,54 x 10^3 ppm (Nolan,2003)

Berdasarkan uraian tersebut di atas, telah dilakukan penelitian kajian desain ESI untuk logam berat Zn. ESI yang didesain adalah ESI-Zn(II) dan karakterisasinya sebagai sensor potensiometrik dengan menggunakan ionofor senyawa HTMAB. *Plasticizer* NPOE (Nitrophenil oktil eter), pendukung membran (PVC), *anionic site* NATPB.

METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

a. Alat yang digunakan

pH meter, Potensiometer, ESI-Zn

b. Bahan yang digunakan

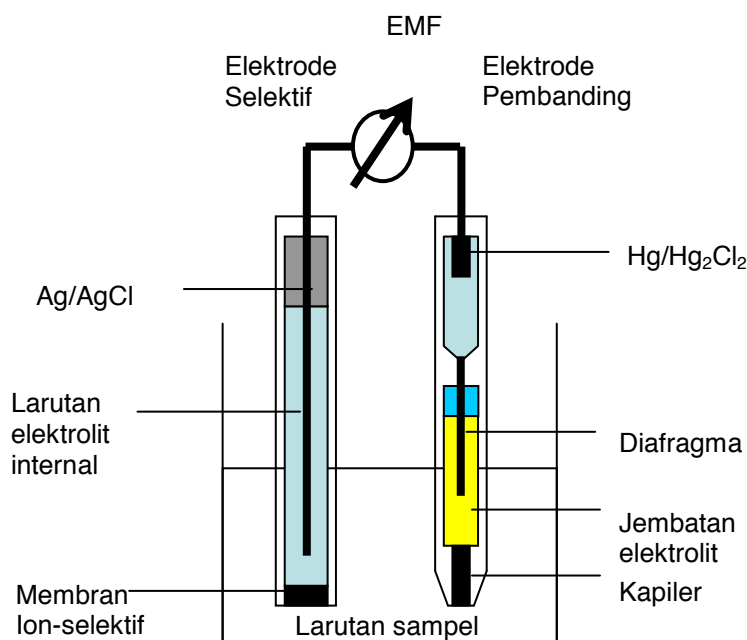
Logam Kalium, Etanol Absolut, 2-amino tiofenol, Oxalyl klorida, NaTPB, PVC, *o*-NPOE, AgCl, KCl, Zn(NO₃)₂, kawat Ag, teflon, THF, HTMAB, Larutan Buffer Fospat dan Zn(II), Gas Nitrogen.

c. Metode Analisis

1. Penyiapan larutan standar

- Penyiapan larutan standar Zn(NO₃)₂ 10^{-1} - 10^{-12} M

2. Penyiapan desain ESI-Zn dan mengkarakterisasi hasil desain ESI-Zn



Gambar 1. Rangkaian ESI-Zn

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Elektroda Hasil desain : ESI-Zn(II)

Elektroda ini dioptimasi dengan komposisi membran 1) PVC(30 mg) : NPOE(60 mg) : HTMAB (55 mg) : NATPB (1mg) ; 2) PVC (30 mg) :NPOE (60 mg) : HTMAB (6 mg) : NATPB (4 mg) ; 3) PVC(30 mg) : NPOE (60 mg) : HTMAB (7 mg) : NATPB (3 mg); 4) PVC(30 mg) : NPOE (59 mg) : HTMAB (8 mg) : NATPB (3 mg) dan 5) PVC (30 mg) : NPOE (58 mg) : HTMAB (8 mg) : NATPB (4 mg)

Kajian desain Elektroda Selektif Ion untuk logam berat Zn, dari penggunaan membran berpendukung PVC yang dilakukan penelitian untuk larutan standar konsentrasi dari 10^{-9} M sampai dengan 10^{-1} M diperoleh kondisi optimum pada komposisi membran seperti susunan di atas adalah : 1) 30 : 60 : 6 : 4 ; dan 2) 30 : 60 : 7 : 3

Elektroda selektif ion Zn(II) dengan performa terbaik, berdasarkan membran ligan makrosiklik telah diteliti sebagai tahap awal untuk karakterisasi berbagai parameter. Digunakan 5 macam komposisi membran makrosiklik HTMAB dengan perbandingan : PVC : NPOE : HTMAB : NATPB seperti di atas. Dioptimalkan dengan merujuk beberapa

penelitian sebelumnya, sehingga dapat menghasilkan membran yang menunjukkan hasil yang memuaskan berkenaan dengan kisaran konsentrasi yang dikerjakan, slope dan waktu respon. Ditemukan bahwa selektivitas dan sensitivitas ESI-Zn(II) ada ketergantungan komposisi membran yang digunakan.

Tabel 1. Perbandingan % berat komposisi membran terhadap nilai kemiringan/dekade ESI-Zn(II)

Nomor Membrane	Komposisi % berat				Persamaan Nernst		
	PVC	NPOE	HTMAB	NATPB	S	K	R
1	30	60	5	5	27,14	377,23	0,9671
2	30	60	6	4	31,24	271,96	0,9504
3	30	60	7	3	10,55	174	0,9738
4	30	59	8	3	8,50	324,0	0,9285
5	30	58	8	4	24,89	215,2	0,9497

Sesuai dalam teori bahawa kriteria yang dipilih ntuk menentukan elektroda terbaik adalah didasarkan pada nilai kemiringan kurva (S) yang paling mendekati faktor Nernst teoritis. Dari tabel 1 di atas tampak bahwa komposisi membran yang nomor 2 dua untuk ESI Zn adalah yang terbaik karena mempunyai kemiringan kurva 31,24 mv/dekade atau paling mendekati harga teoritis 29,6 mV/Dekade untuk kation biovalen.

b. Uji Kualitas ESI-Zn(II)

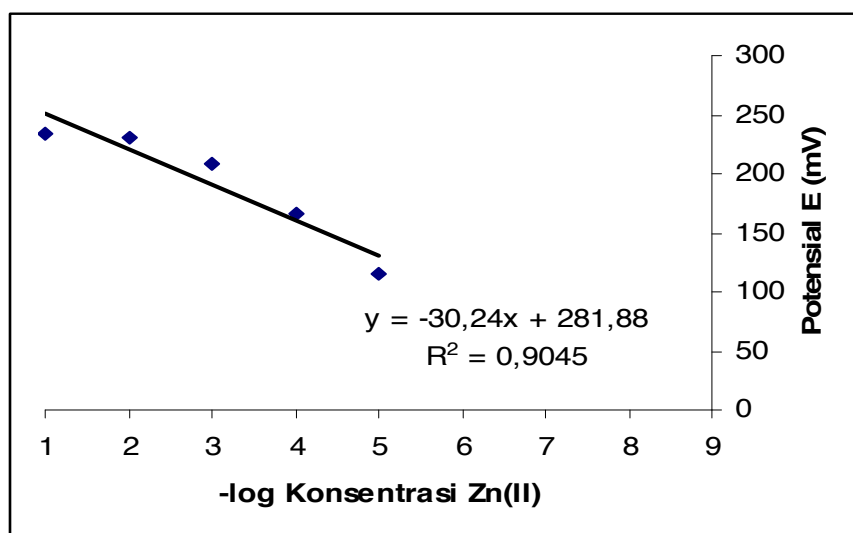
ESI Zn(II) dengan bahan aktif ionofor HTMAB serta komposisi membran terbaik yang dihasilkan, digunakan untuk penelitian selanjutnya yaitu dengan menguji kualitas ESI yang terdiri dari harga faktor Nernst dan kisaran pengukuran, limit deteksi, waktu respon, pengaruh pH, usia pemakaian dan selektivitas terhadap ion asing.

Faktor Nernst dan kisaran pengukuran

Hasil penelitian untuk menentukan nilai faktor Nernst dan kisaran pengukuran dapat dilihat pada Tabel 2 dan Gambar 1. Penentuan faktor Nernst dan kisaran pengukuran diperoleh dengan cara mengalurkan potensial E(mV) terhadap log C untuk ESI Zn(II).

Tabel 2. Faktor Nernst dan kisaran pengukuran ESI Zn(II) komposisi membran (% berat): PVC: NPOE : HTMAB : NATPB (30 : 60 : 6 : 4)

No	Konsentrasi Zn(II) (M)	-log Zn(II)	Potensial E mV)
1	10 ⁻⁹	9	137,5
2	10 ⁻⁸	8	135,3
3	10 ⁻⁷	7	133,7
4	10 ⁻⁶	6	136,3
5	10 ⁻⁵	5	115,4
6	10 ⁻⁴	4	166,2
7	10 ⁻³	3	209,3
8	10 ⁻²	2	230,4
9	10 ⁻¹	1	234,5
Faktor Nernst		31,24 mV/dekade	
E° (K)		281,96	
R		0,9511	
Kisaran pengukuran		10 ⁻⁵ -10 ⁻¹ M	

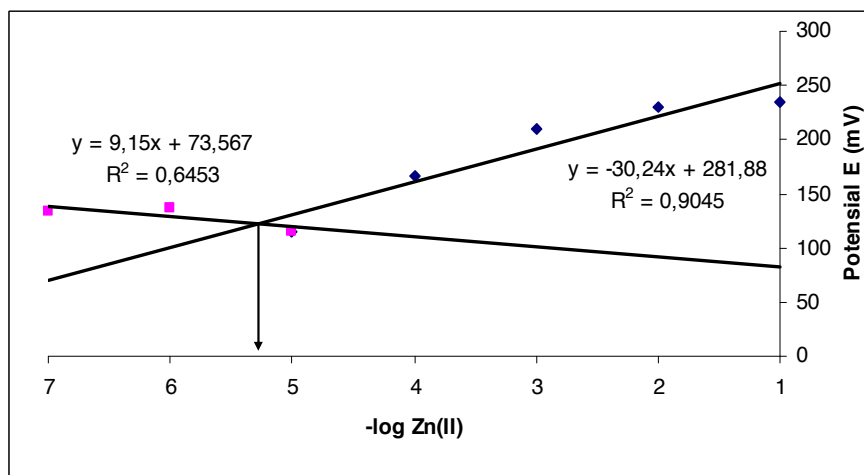


Gambar 2. Kurva potensial terhadap -log Zn(II)

Gambar 2 menunjukkan garis linear pada -log Zn dari 5 – 1 atau sama dengan konsentrasi 1,0 x 10⁻⁵ – 1,0 x 10⁻¹ M mempunyai kemiringan kurva (slope) 30,24 mV/dekade. ESI Zn(II) yang didesain dengan komposisi PVC : NPOE : HTMAB : NATPB (30 : 60 : 6 : 4) mempunyai harga faktor Nernst 31,24 mV/dekade dengan kisaran pengukuran 1,0 x 10⁻⁵ -1,0 x 10⁻¹ M atau setara dengan 6,537 – 6537 ppm (10⁻³ M Zn(II) ~ 65,37 ppm). Pada kisaran konsentrasi ini dianggap paling baik untuk pengukuran logam Zn (II) karena harga faktor Nernst paling mendekati nilai teoritis (29,6 mV/dekade) kelipatan 10 konsentrasi Zn.

c. Limit deteksi

Limit deteksi ditentukan dengan membuat garis singgung pada fungsi linear yang Nernstian dan non Nernstian. Titik potong kedua garis diekstrapolasikan ke sumbu x sehingga dapat diperoleh konsentrasi limit deteksi. Hasil penentuan limit deteksi untuk logam Zn (II) dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Penentuan limit deteksi ESI-Zn(II)

Dari hasil ekstrapolasi terhadap sumbu x : $-\log \text{Zn(II)}$ diperoleh limit deteksi pada 5,3 atau setara $5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ (0,33 ppm). Nilai ini relatif cukup kecil untuk pengukuran logam Zn dan apabila dibandingkan dengan teknik SSA limit deteksinya 0,01 – 2 ppm. Kisaran pengukuran adalah $10^{-5} - 10^{-1} \text{ M}$. Kisaran yang lebar dapat dimungkinkan untuk mengukur Zn pada berbagai konsentrasi sampel.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang yang diperoleh maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Komposisi membran optimum untuk ESI-Zn(II) adalah : PVC (30 mg); NPOE (60 mg) ; HTMAB (6 mg) ; NaPB (4 mg)
2. Kualitas ESI diperoleh sebagai berikut : 1). ESI-Zn(II) (Faktor Nernst : 31,24 mV/dekade; kisaran konsentrasi $10^{-5} - 10^{-1} \text{ M}$; Limit deteksi : $5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ (~ 0,33 ppm).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang menyediakan dana untuk penelitian melalui *Hibah PAKERTI tahun 2011*.

DAFTAR PUSTAKA

- Bailey, L.P.1976. *Analysis with Ion Selective Electrodes*.New York,Heiden and Son Ltd.
- Bard,A.J.1984. *Electrochemical Chemistry a series of Advances*.Vol.13.New York, Merceel Dekker Inc.
- Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E., and Izatt, R.M.1993. *Aza-Crown Macrocycles*. Wiley, New York.
- Brett,C.M. and Brett,M.O.1993. *Electrochemistry Principles Methods and Application*.New York, Oxford University.
- Buhlmann, P., Umezawa, Y., Rondinini,S., Vertova,A., Pigliucci A and Bertesago,L. 2000. *Lifetime of Ion-selective Electrodes based on Charged Ionophores, Anal.Chem.*72, 1843-1852.
- Buhlmann,P., Pretsch, E., Bakker,E. 1998. Carrier-based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes (2). Ionophores for Potentiometric and Optical Sensor, *Chem. Review*, 98, 1593-1687.
- Cammann,K.1979. *Working with Ion Selective Electrodes*. Springer Verlag, Berlin.
- Fakhari,A.R., Ganjali,M.R. and Shamsipur,M.1997. PVC-Based Hexathia-18 Crown-6-Tetraone Sensor for Mercury (II) ions.*J.Anal.Chem.*, 69,3693-3696.
- Ganjali, M.R.,2001, Cobalt(II)-Selective Membrane Electrode based on Recently Synthesis Benzo-Subtituted Macrocyclic Diamide, *Anal.Sci.*,17, 1049-1054.
- Koryta,J.,and Stulik,K.1983. *Ion-Selective Electrodes,2nd ed*.Cambridge University Press, Cambridge,UK.
- Morf,W.E.1981.*The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*.Akademiai Kiado,Budapest.
- Mulder,W.E.1996. *Basic Principles of Membrane Technology*.Netherlands, Kluwer Academic Publishers.

- Nolan EM., Burdette Sc., Harvey JH., Helderbrand SA., Lippard., SJ. 2003. Synthesis and Characterization of Zink Sensor Based on Monosubstituted Flouroscein platform, *Anal. Chem.*43(8): 2624-35
- Nurdin,E.2002. *Studi Kinerja Elektroda Selektif Ion Kadmium dengan Ionofor Ligan 3-Metil - 1-(4-Nitrofenil)-4-(4-Oktilbenzoil) Pirazol-5-On*.Disertasi tidak diterbitkan.Bandung : Program Pasca Sarjana UNPAD.
- Shamsipur, M., Ganjali, M.R and Rouhollahi. 2001. Lead-Selective Membran Potentiometric Sensor Based on an 18-Memberde Thiocrown Derivative, *Anal Sci.*,17,935-938.
- Wang, J.2000. *Analytical Electrochemistry*. 2nd ed., John Wiley and Sons, New York.
- Zolotov, Yu.A.1997. *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*.John Wiley & Sons,Inc. New York.