

PENGARUH pH DAN ION ASING TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) TIMBAL (II) TIPE KAWAT TERLAPIS BERBASIS PIROPILIT UNTUK MENENTUKAN KANDUNGAN TIMBAL DALAM KOSMETIK

Ika Rosemiyani, Qonitah Fardiyah*, Barlah Rumhayati

Laboratorium Kimia Analitik, 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

Elektroda Selektif Ion (ESI) Timbal (II) berbasis piropilit sebagai bahan aktif, polivinilklorida (PVC) sebagai matrik polimer dan dioktilftalat (DOP) sebagai zat pemlatis telah dikembangkan. ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit menunjukkan slope *Nernstian* 29,33 mV/dekade, konsentrasi linier timbal 10^{-1} - 10^{-5} M dan limit deteksi $8,054 \times 10^{-6}$ M atau setara dengan 1,669 ppm timbal. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh pH dan ion asing terhadap kinerja ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit. Pengaruh pH terhadap kinerja ESI ditentukan melalui pengukuran respon potensial larutan timbal dengan menggunakan buffer asetat pada pH 3-7. Koefisien selektifitas (K_{ij}) ditentukan dengan metode larutan tercampur dengan konsentrasi ion asing 10^{-3} M. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit dapat digunakan pada pH 5. ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit menghasilkan selektivitas yang bagus untuk ion asing (Na^+ , Hg^{2+} , dan Cr^{3+}) dan tidak menunjukkan adanya gangguan terhadap kinerja ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit dengan urutan selektifitasnya $\text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Na}^+$. ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit dapat diaplikasikan pada sampel kosmetik dengan presisi 95,42% dan akurasi 96,49%. Berdasarkan uji statistik t dengan batas kepercayaan 5%, menyatakan bahwa untuk metode potensiometri dan metode Spektrofotometri Serapan Atom tidak berbeda secara bermakna. Hal ini menunjukkan bahwa ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit dapat digunakan dalam penentuan timbal pada sampel kosmetik.

Kata kunci : ESI timbal (II), koefisien selektifitas, pH, piropilit

ABSTRACT

Lead (II) Ion Selective Electrode (ISE) based on pyrophyllite as ionofor has been developed, previously. The electrode had Polyvinylchloride (PVC) as polymer matrix and Dioctylphthalate (DOP) as plasticizer. It showed a good *Nernstian* slope of 29.33 mV/decade, a lead linear range concentration between 10^{-1} - 10^{-5} M, and detection limit of 8.054×10^{-6} M (equal with 1.669 ppm of lead). By using the electrode, the objectives of this research were to investigate the effect of pH and interfering ions to the performance of the Lead (II) ISE based pyrophyllite coated wire type. The effects of pH was determined by measuring potential response of lead solution buffered by acetate solution at pH 3-7. The selective coefficients (k_{ij}) were determined using the mix solution method at 10^{-3} M of interfering ion. The result showed that the Lead (II) ISE based pyrophyllite coated wire type could be used optimally at pH 5. The Lead (II) ISE based pyrophyllite coated wire type showed a good selectivity for interfering ions (Na^+ , Hg^{2+} , dan Cr^{3+}) and showed no interference to the performance of the Lead (II) ISE based pyrophyllite coated wire type with selectivity order of $\text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Na}^+$. The Lead (II) ISE based pyrophyllite coated wire type could be applied for determination lead in cosmetic samples, with precision of 95.42% and accuracy of 96.49%. Based on the statistical t test with 5% confidence limit, the potentiometric method and Atomic Absorption Spectrophotometry method had no significant differences. This shows that the Lead (II) ISE based pyrophyllite coated wire type can be used to the determination of lead in cosmetic samples.

Keywords: coefficient of Selectivity, ISE lead (II), pH, pyrophyllite

PENDAHULUAN

Kosmetika adalah bahan atau sediaan yang digunakan pada luar tubuh manusia dan berfungsi untuk mempercantik, memperindah, mewangikan, maupun untuk mengubah penampilan [1]. Salah satu jenis sediaan kosmetika rias adalah lipstik. Kosmetika ini berisi pigmen berbagai macam zat warna yang digunakan pada bibir. Zat warna yang menarik biasanya mengandung logam-logam yang berbahaya bagi tubuh kita dan dapat merusak sistem pencernaan. Persyaratan kosmetika yang aman digunakan terutama lipstik yaitu kandungan logam-logamnya harus bernilai negatif. Logam-logam yang ditemukan dalam sampel lipstik antara lain yaitu kadmium (Cd), kromium (Cr), arsen (Ar), merkuri (Hg), rhodamin-B, dan timbal (Pb) [2].

Pada penelitian sebelumnya telah dibuat ESI Timbal (II) Tipe Kawat Terlapis Berbasis Piropilit yang sudah dikarakterisasi. ESI tersebut harus dipelajari pengaruh pH dan ion asing terhadap kinerjanya. Pengaruh pH sangat penting peranannya bagi potensial yang terukur, dimana 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 3, 4, 5, 6, dan 7.

Parameter penting lain yang berpengaruh terhadap kinerja ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit adalah adanya ion asing dalam larutan utama. Pada penelitian ini menggunakan ion asing Na^+ , Hg^{2+} , dan Cr^{3+} . Besarnya pengaruh ion asing terhadap ion utama dalam ESI yang digunakan dinyatakan dalam koefisien selektifitas, jika $K_{ij} > 1$ maka ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit lebih merespon secara selektif terhadap ion pengganggu (j) dari pada ion utama (i). Pada umumnya, $K_{ij} < 1$ yang berarti bahwa sensor lebih merespon secara selektif ion utama (i) dari pada ion pengganggu (j) [3]. Semakin tinggi harga K_{ij} maka semakin besar pengaruh ion pengganggu.

Berdasarkan uraian di atas, maka dalam penelitian ini dipelajari pengaruh pH dan ion asing terhadap kinerja ESI Timbal (II) berbasis piropilit, sehingga dapat digunakan untuk menentukan kandungan timbal dalam kosmetik.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a (EMerck), larutan CH_3COOH p.a (EMerck), CH_3COONa p.a (EMerck), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ p.a (EMerck), NaNO_3

p.a (EMerck), HNO₃ 50% v/v p.a (EMerck), Cr(NO₃)₃·9H₂O p.a (EMerck), akuades dan sampel lipstik. Peralatan yang diperlukan pada penelitian ini antara lain ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit yang telah di karakterisasi, elektrode pembanding Ag/AgCl, potensiometer (merek Schoot Gerate model CG 820), pH meter (merek Hanna), neraca analitik (merek Adventurer model AR 2130), Spektrofotometri Serapan Atom, sentrifuge, kertas saring whatman no 40, oven, desikator, botol sampel, hot plate, dan peralatan gelas.

Prosedur

Pengukuran Potensial ESI Timbal (II) pada pH 3-7

Larutan Pb(NO₃)₂ 10⁻¹-10⁻⁵ M diambil sebanyak 25 mL, pH 3-7 diukur potensialnya setelah 30 detik. Pengukuran potensial ESI terhadap pengaruh pH dilakukan 3 kali pengulangan. Penyimpangan harga faktor Nernst yang dihasilkan menunjukkan adanya pengaruh pH terhadap kinerja ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit.

Pengukuran Potensial ESI Timbal (II) tanpa adanya Ion Pengganggu dan adanya Ion Pengganggu

Pengukuran dilakukan terhadap larutan yang mengandung ion utama Pb(NO₃)₂ 10⁻¹-10⁻⁵ M tanpa adanya ion asing. Dicatat respon potensial yang dihasilkan, kemudian dilakukan pengukuran pada larutan Pb²⁺ 10⁻¹-10⁻⁵ M yang mengandung ion asing Hg²⁺, Na⁺ dan Cr³⁺ masing-masing konsentrasi 10⁻³ M dan semua dilakukan pengulangan sebanyak 3 kali. Harga koefisien selektivitasnya dihitung dengan memasukkan nilai potensial yang terukur ke dalam persamaan rumus.

Penentuan Timbal dalam Sampel Lipstik menggunakan ESI Timbal (II) Tipe Kawat Terlapis Berbasis Piropilit

Pengukuran dilakukan dengan mengambil masing-masing sampel sebanyak 2 mL dari sampel yang sudah di preparasi [4], kemudian ditambahkan buffer asetat pH 5 hingga pH menjadi 5, dipindahkan pada labu takar 100 mL ditandabatkan dengan akuades, dikocok hingga homogen. Sampel diambil 25 mL, kemudian dicatat respon potensial yang dihasilkan dan dilakukan pengulangan sebanyak 3 kali. Data yang diperoleh dibandingkan dengan pengukuran dengan menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).

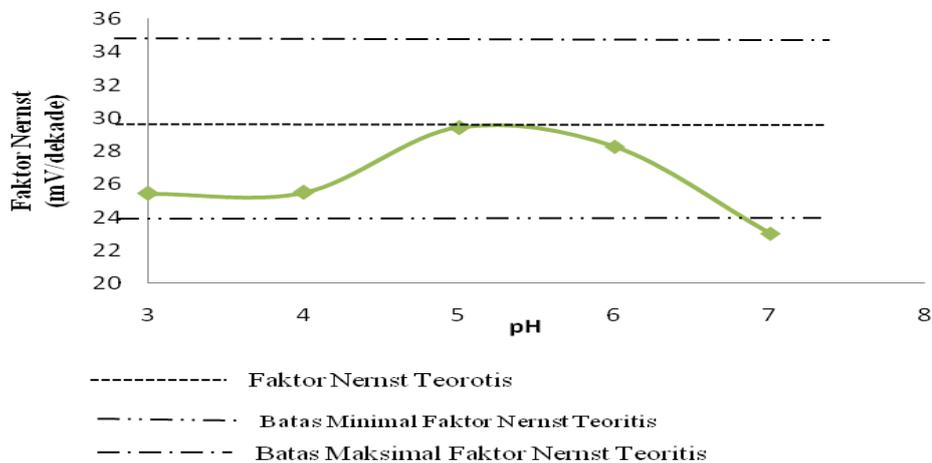
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh pH

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH berpengaruh terhadap kinerja ESI Timbal (II) tipe kawat berlapis berbasis piropilit dapat diketahui melalui pengukuran larutan timbal nitrat konsentrasi 10^{-1} – 10^{-5} M pada pH 3-7 berdasarkan potensial yang terukur dapat diketahui nilai faktor Nernst. Kemudian dibuat kurva hubungan antara pH (sumbu x) dengan faktor Nernst seperti pada Gambar 1.

Harga Faktor Nernst teoritis untuk ion divalen adalah 29,6 mV/Dekade konsentrasi, dengan batas minimal 24,6 mV/dekade konsentrasi dan batas maksimal 34,6mV/Dekade konsentrasi. Bila harga Faktor Nernst berada di bawah batas minimal atau di atas harga maksimal maka ESI tidak bersifat Nernstian.

Kondisi optimum ESI Timbal (II) tipe kawat berlapis berbasis piropilit di capai pada pH 5, karena pada pH 5 ESI Timbal (II) memberikan harga Faktor Nernst yang mendekati harga Faktor Nernst teoritis, yaitu 29,47 mV/Dekade konsentrasi.



Gambar 1. Pengaruh pH terhadap Faktor Nernst ESI timbal (II)

Berdasarkan uraian di atas pada pH 3-6 masih berada dalam kisaran teoritis meskipun terdapat perubahan pH dan perbedaan potensial. Namun pada kisaran pH tersebut masih dapat digunakan. pH yang optimum pH adalah 5, pH ini menjadi pH pengukuran selanjutnya.

Pengaruh Ion Asing

Metode yang digunakan adalah metode larutan tercampur, yaitu pengukuran potensial dilakukan pada ion utama yaitu $Pb(NO_3)_2$ dengan konsentrasi 10^{-1} – 10^{-5} M yang tercampur

dengan ion asing yaitu Na^+ , Hg^{2+} , dan Cr^{3+} dengan konsentrasi tetap yaitu 1×10^{-3} M. Setelah didapatkan nilai potensialnya dari masing-masing larutan yang diukur, harga koefisien selektifitas ion asing terhadap $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dapat dihitung berdasarkan dengan persamaan rumus [5]. Dari hasil perhitungan, maka diperoleh data K_{ij} untuk masing-masing ion asing sebagaimana tercantum dalam Tabel 1.

Tabel 1. Harga K_{ij} ion asing terhadap ESI timbal (II) berbasis piropilit

x (log Pb^{2+})	K_{ij}^{Pot}		
	Na^+	Hg^{2+}	Cr^{3+}
-5	-5,175	$-9,643 \times 10^{-3}$	$-8,989 \times 10^{-4}$
-4	-55,385	-0,0973	$-9,2618 \times 10^{-3}$
-3	-656,257	-0,9643	-0,089922
-2	-9342,1	-7,97	-0,9512
-1	-57657,16	-50,356	-9,367

Dari hasil harga K_{ij} pada Tabel 1 dapat diketahui bahwa ketiga ion asing tersebut tidak berpengaruh pada kinerja ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit, dikarenakan ketiga ion asing ini, nilai K_{ij} nya < 1 .

Pada Tabel 1 dapat diketahui pengaruh penambahan ion Na^+ , Hg^{2+} , dan Cr^{3+} dengan konsentrasi 1×10^{-3} M terhadap keselektifan ESI Timbal (II) berbasis piropilit, dapat dilihat bahwa ion asing Na^+ sangat tidak berpengaruh dengan ion utama (Pb^{2+}) dikarenakan nilai K_{ij} jauh dari nilai 1.

Pada ion asing Cr^{3+} dan Hg^{2+} juga tidak berpengaruh terhadap ion utama, karena nilai K_{ij} kurang dari 1, akan tetapi ion Hg^{2+} lebih mendekati 1 dari pada ion Cr^{3+} , jadi ion Hg^{2+} , sedikit mengganggu dari pada ion asing yang lain, ini terjadi karena nilai K_{ij} pada ion Hg^{2+} sedikit mendekati 1.

Dalam hal ini potensial Donnan dikontrol oleh aktivitas ion Pb^{2+} , sehingga selektivitas ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit terhadap ion asing yang mobilitasnya kecil akan menurun. Urutan selektivitas ESI Timbal (II) terhadap ion asing berdasarkan K_{ij} yang dihasilkan adalah $\text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Na}^+$.

Penentuan kadar timbal menggunakan ESI Timbal (II) pada Sampel Lipstik

Penentuan kadar timbal (II) pada sampel dapat dilakukan dengan metode potensiometri menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI) Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit, diharapkan dapat menjadi metode alternatif selain Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) pada sampel kosmetik. Pada penelitian ini, sampel yang digunakan adalah sampel lipstik dengan merk dagang adalah *Pixy* dan *Maybelline*. Dimana kedua sampel ini diuji dengan kedua metode tersebut, untuk mengetahui akurasi dan presisi kadar timbal (II) dalam sampel lipstik.

Hasil pengukuran konsentrasi timbal (II) dalam kedua sampel tersebut, secara metode potensiometri menggunakan ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit dan metode Spektrofotometri Serapan Atom (SSA), dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan metode potensiometri dengan SSA

Sampel	Metode Potensiometri			Metode SSA		
	[Pb ²⁺]	% Akurasi	% Presisi	[Pb ²⁺]	% Akurasi	% Presisi
<i>Pixy</i>	1,553x10 ⁻⁵ M			1,64x 10 ⁻⁵ M		
	atau 3,217 ppm	94,747	92,11	atau 3,4 ppm	95,884	94,120
<i>Maybelline</i>	3,497x 10 ⁻⁵ M			3,65x 10 ⁻⁵ M		
	atau 7,2456 ppm	96,491	95,42	atau 7,56 ppm	99,250	98,995

Pada Tabel 2, dapat dilihat presisi dan akurasi yang berbeda, di mana dengan metode SSA presisi dan akurasinya lebih tinggi dibandingkan dengan metode potensiometri. Berdasarkan uji statistik t dengan batas kepercayaan 5%, hasil kedua metode tidak berbeda secara bermakna. Artinya metode potensiometri menggunakan ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit dapat digunakan sebagai metoda alternatif, selain metode Spektrofotometri Serapan Atom.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit yang telah dibuat, memiliki harga *Nernstian* optimum pada pH 5 dengan harga Faktor Nernst sebesar 29,47mV/dekade konsentrasi. Selektivitas ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit tidak diganggu oleh ion asing Na^+ , Hg^{2+} , dan Cr^{3+} pada konsentrasi 1×10^{-3} M dengan harga K_{ij} yang diperoleh dari ketiga ion asing adalah <1 . ESI Timbal (II) tipe kawat terlapis berbasis piropilit dapat diaplikasikan pada sampel lipstik dengan merk dagang *Pixy* dan *Maybelline* telah memiliki kandungan timbal dengan konsentrasi 3,217 ppm timbal dan 7,246 ppm timbal, serta di peroleh akurasi 96,491% dan presisi 95,42% ini dapat digunakan metode alternatif selain metode Spektrofotometri Serapan Atom untuk penentuan timbal.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kepada laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuam Alam yang telah memberikan kesempatan untuk melakukan penelitian Pengaruh pH dan Ion Asing Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion (ESI) Timbal (II) Tipe Kawat Terlapis Berbasis Piropilit untuk Menentukan Kandungan Timbal dalam Kosmetik.

DAFTAR PUSTAKA

1. Palar. H., 1994, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Rineka Cipta, Jakarta.
2. Umezawa Y *et al*, 2000, Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion- Selective Electrodes, *Pure Applicatio Chemistry* 72: 1851-1856.
3. Badan Pengawas Obat dan Makanan, 2004, *Peraturan Perundang-Undangan di Bidang Kosmetik : Keputusan Kepala Badan pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia No. HK.00.05.4.1745*, Tanggal 5 Mei 2003, Jakarta.
4. Wirat Ruengsitagoon, Sorraevee, 2011, *Determination of Lead in Lipsticks using Atomic Absorption Spectrophotometric Method*, International Conference on Science and Technology for Sustainable Development of the Greater Mekong Sub-region (STGMS), *Luang Prabang*, 24-25 Maret 2011.
5. Buck, R.P. and E. Linder, 1994, Rekomendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrode, *Pure & Applied. Chemistry.*, 66(12):2530-2531.