

PENGARUH ION ASING TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) Cd(II) TIPE KAWAT TERLAPIS BERBASIS D2EHPA SERTA APLIKASINYA PADA PENENTUAN KADAR KADMIUM DALAM AIR SUNGAI

Aris Wijanarko, Atikah*, 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

Elektroda Selektif Ion (ESI) Cd(II) tipe kawat berlapis dibuat menggunakan bahan aktif D2EHPA, campuran polivinilklorida (PVC) sebagai bahan pendukung, *Dibutylphthalate* (DBP) sebagai bahan pemlastis, dengan perbandingan D2EHPA : PVC : DBP = 16 : 28 : 56 dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) (1:3 b/v). ESI Cd(II) tipe kawat berlapis berbasis D2EHPA menunjukkan harga faktor Nernst 27,26 mV/dekade konsentrasi Cd(II) pada rentang konsentrasi 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M, limit deteksi $6,61 \times 10^{-6}$ M atau setara dengan 0,317 ppm kadmium dengan waktu respon 40 detik dan usia pemakaian 42 hari. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI Cd(II) tipe kawat berlapis berbasis D2EHPA serta diaplikasikan pada penentuan kadar kadmium dalam air sungai. Pengaruh ion asing dilakukan dengan menentukan koefisien selektivitas ($K_{i,j}$) menggunakan metode larutan tercampur. Larutan yang diukur mengandung ion utama Cd^{2+} dengan rentang konsentrasi 1×10^{-5} – 1×10^{-1} M dan ion asing Hg^{2+} dan Cu^{2+} dengan konsentrasi tetap 1×10^{-3} M. Aplikasi pada penentuan kadar kadmium secara potensiometri menggunakan ESI Cd(II) tipe kawat berlapis berbasis D2EHPA hasilnya dibandingkan dengan metode standar Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) menggunakan uji t. Hasil penelitian menunjukkan keberadaan ion asing Hg^{2+} dan Cu^{2+} tidak mempengaruhi kinerja ESI Cd(II). Urutan selektivitas ESI Cd(II) tipe kawat berlapis berbasis D2EHPA yaitu $Cd^{2+} > Hg^{2+} > Cu^{2+}$. Berdasarkan hasil uji t pengukuran Cd(II) menggunakan metode potensiometri dengan ESI Cd(II) tipe kawat berlapis berbasis D2EHPA tidak berbeda secara bermakna dengan hasil pengukuran menggunakan metoda SSA sehingga dapat digunakan sebagai metoda alternatif untuk pengukuran kadar kadmium dalam air sungai.

Kata kunci: D2EHPA, elektroda selektif ion tipe kawat berlapis, membran, potensiometri, sensor potensiometri kadmium.

ABSTRACT

Cd(II) Coated Wire Electrode (CWE) based on D2EHPA were made using D2EHPA as anionophore, supported by a mixture Polyvinylchloride (PVC) as a polymer, Dibutylphthalate (DBP) as a plasticizer with a ratio (% weight) of D2EHPA: PVC: DBP = 16: 28: 56 dissolved in tetrahydrofuran (THF) (1:3 w/v) solvent. Cd(II) CWE based on D2EHPA showed Nernst factor of 27.26 mV/decade of Cd(II) concentration in the concentration range of 1×10^{-5} - 1×10^{-1} M, detection limit of 6.61×10^{-6} M or equal with 0.317 ppm cadmium, the response time of 40 seconds and a life time for 42 days. The aim of this research was studied the effect of foreign ions on the performance of coated wire Cd(II) ion selective electrodes based on D2EHPA and their application to the determination of Cd^{2+} in river water. Effect of foreign ions was done by determining the selectivity coefficient ($K_{i,j}$) using the mixed solution method. Measured solution contain main Cd^{2+} ion in concentration range 1×10^{-5} to 1×10^{-1} M and foreign ions Hg^{2+} and Cu^{2+} with a fixed concentration of 1×10^{-3} M. The result of Cd(II) CWE based on D2EHPA application on the determination of Cd^{2+} ion in river water samples using potentiometric methods were compared to the standard methods Atomic Absorption Spectrometry (AAS) method using statistical t student test. The results showed the presence of foreign ions Hg^{2+} and Cu^{2+} does not interfere the performance of Cd(II) CWE. Sequence selectivity of Cd(II) CWE based on D2EHPA according : $Cd^{2+} > Hg^{2+} > Cu^{2+}$. Based on the result of statistical t test states that the measurement of Cd(II) ion using potentiometric method did not differ significantly with measurement results using AAS method. So Cd(II) CWE can be used as an alternative method for the measurement of Cd^{2+} level in river water.

Keywords: D2EHPA, coated wire ion selective electrodes, membrane, potentiometry, potentiometry cadmium sensor.

PENDAHULUAN

Logam berat yang terdapat di perairan memiliki sifat yang sulit terdegradasi sehingga mudah sekali terakumulasi dalam organisme di lingkungan perairan. Hal ini secara tidak langsung juga berdampak pada kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme perairan tersebut [1]. Kadmium adalah salah satu logam berat yang sering mencemari lingkungan perairan. Di dalam perairan kadmium berasal dari pembuangan industri pestisida, pupuk, dan limbah pertambangan. Keracunan kadmium dapat menyebabkan penyakit paru-paru, hati, tekanan darah tinggi, dan gangguan pada sistem ginjal serta mengakibatkan kerapuhan pada tulang [2]. Berdasarkan peraturan pemerintah no. 82 tahun 2001 melalui pengelolaan kualitas air dan pengendalian pencemaran air nilai ambang batas kadmium (Cd) dalam perairan yang diperbolehkan adalah 0,01 mg/L [3]. Selama ini metode untuk analisis kadmium yang sering dilakukan adalah metode Spektrofotometer Serapan Atom, tetapi metode ini membutuhkan biaya yang sangat mahal karena memerlukan lampu katoda yang berbeda untuk menganalisis ion yang berbeda pula. Sementara itu metode lain yaitu polarografi tidak dimungkinkan adanya pengukuran yang konstan dan adanya interferensi yang disebabkan oleh luasnya konsentrasi dari logam yang bersifat elektropositif [4]. Melihat kekurangan dari metode-metode yang telah ada tersebut maka diperlukan upaya untuk mengatasi masalah ini yaitu dengan mengupayakan alat sensor yang bersifat *portable*, murah, sederhana dan dapat digunakan secara berkelanjutan namun tetap memiliki sifat sensitif dan selektif [5].

Beberapa tahun terakhir ini telah dikembangkan beberapa metode baru sebagai usaha untuk menyempurnakan teknik analisis kadmium dalam air. Salah satu metode yang telah dikembangkan tersebut adalah metode potensiometri dengan menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI), metode ini merupakan perluasan dari teknik elektroanalitik. ESI merupakan salah satu alat ukur dalam metode potensiometri yang pelaksanaan analisisnya cepat, mudah, dan tidak membutuhkan sampel dalam jumlah yang banyak terutama untuk ESI tipe kawat terlapis sehingga sangat cocok untuk analisis di lapangan. Metode ESI ini memiliki presisi yang cukup tinggi ($< 1\%$) sehingga mampu mendeteksi keberadaan ion dengan cepat dan tepat [6].

ESI Cd(II) yang telah dibuat oleh Panggabean 2001 adalah ESI Cd(II) tipe kawat terlapis dengan bahan aktif membran kitosan, komposisi optimum membran ESI Cd(II) ini yaitu dengan perbandingan komposisi bahan penyusun membran kitosan : PVC : DOPP sebesar 60% : 30% : 10%. ESI ini memiliki usia pakai 8 minggu, batas deteksi $2,512 \times 10^{-5}$ M, dapat bekerja pada batas pH 3-7, dan memiliki faktor Nernst sebesar 32,03mV/dekade [7].

Faktor Nernst dari ESI Cd(II) diatas masih belum ideal dan masih bisa dikembangkan lagi. Hal ini disebabkan oleh sifat hidrofilik yang dimiliki oleh kitosan. Adanya sifat hidrofilik menyebabkan molekul air masuk ke dalam membran sehingga membran akan mengembang (*swelling*). Molekul air tersebut menimbulkan peluruhan senyawa aktif pada membran [8]. Berdasarkan masalah tersebut maka pada penelitian kali ini digunakan bahan aktif D2EHPA sebagai pengganti kitosan. D2EHPA yang merupakan asam lemah akan bereaksi dengan ion logam membentuk kompleks yang tidak bermuatan yang lebih terdistribusi dalam suatu pelarut organik [9].

Kinerja ESI dipengaruhi oleh pH, temperatur dan adanya ion asing dalam larutan yang akan diuji. Ion asing adalah ion selain ion utama yang telah ditentukan dan terdapat dalam larutan sampel sehingga dapat mempengaruhi pengukuran potensial sel [10]. Selektivitas merupakan kemampuan Elektroda Selektif Ion untuk membedakan antara ion yang berbeda dalam larutan yang sama [11]. Selektivitas dari Elektroda Selektif Ion (ESI) ditunjukkan oleh parameter yaitu koefisien selektivitas ($K_{i,j}$). Dari parameter tersebut dapat didefinisikan bahwa jika nilai koefisien selektivitas ($K_{i,j}$) > 1 maka ESI lebih merespon terhadap ion asing daripada ion utama, demikian pula sebaliknya jika nilai ($K_{i,j}$) < 1 maka ESI tersebut lebih merespon secara cepat dan selektif terhadap ion utama daripada ion asing [12]. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI Cd(II) berbasis D2EHPA tersebut. Ion asing yang akan diuji pengaruhnya terhadap kinerja ESI adalah Hg^{2+} , dan Cu^{2+} , dasar pemilihan ion ini adalah karena baik ion Hg^{2+} maupun Cu^{2+} adalah salah satu jenis logam yang sama-sama banyak terdapat di perairan. Selain itu kedua logam tersebut dalam tabel periodik letaknya berdekatan dengan kadmium dan memiliki kemiripan sifat-sifat kimia. Sehingga dalam sampel air sungai yang dianalisis kandungan kadmiumnya dimungkinkan diganggu oleh keberadaan ion Cu^{2+} dan Hg^{2+} .

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah padatan kristal $CdCl_2$, padatan CH_3COONa , CH_3COOH glasial, HNO_3 36% (b/b), etanol 96% (b/b), D2EHPA, polimer PVC (Polivinilklorida), *plasticizer* dibutylphthalate (DBP), Tetrahidrofuran (THF), kawat Platina, padatan padatan $HgCl_2$, padatan $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, dan akuades. Alat – alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensiometer (pH meter) Schoot Gerate Model CG-820, elektroda pembanding Ag/AgCl, statif, neraca analitik, pengaduk magnetik, stirrer, oven,

pemanas listrik, botol sampel, botol semprot, bola hisap serta peralatan gelas dan plastik yang umum digunakan di laboratorium kimia.

Prosedur Pembuatan ESI Cd(II) tipe Kawat Terlapis berbasis D2EHPA

Kawat Pt dengan diameter 0,5 mm pada kedua ujungnya sepanjang 1,5 cm dibiarkan terbuka sedangkan bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilen (PE) yang bersifat inert. Ujung sebelah atas kawat disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensiometer/pH meter, sedangkan ujung bawahnya dicuci dari kotoran mekanik dan lemak dengan HNO₃ pekat. Selanjutnya dibilas dengan akuades dan dikeringkan dengan alkohol 96%. Setelah kawat Pt kering kemudian dicelupkan dalam larutan membran yang terdiri dari campuran homogen bahan aktif D2EHPA : PVC : DBP dengan perbandingan komposisi tertentu dalam pelarut THF hingga mencapai ketebalan 0,1 – 0,2 mm.

Pengaruh Ion Asing Terhadap Kinerja ESI Cd(II) tipe Kawat Terlapis berbasis D2EHPA

Penentuan koefisien selektifitas pada penelitian ini menggunakan metode larutan tercampur yang dilakukan dengan mengukur potensial larutan yang mengandung ion utama Cd²⁺ pada rentang konsentrasi linier yang telah ditentukan sebelumnya yaitu pada larutan CdCl₂ 1x10⁻⁵ M - 1x10⁻¹ M. Selanjutnya dilakukan pula pengukuran potensial larutan CdCl₂ 1x10⁻⁵ M - 1x10⁻¹ M dengan penambahan larutan HgCl₂ dan CuSO₄ yang merupakan larutan pengganggu dengan konsentrasi tetap 1x10⁻³ M. Potensial yang diperoleh dari hasil pengukuran larutan yang hanya mengandung ion utama (Cd²⁺) saja maupun dengan penambahan ion asing disubstitusikan dalam suatu persamaan dan dibuat kurva hubungan antara log [Cd²⁺] dengan K_{ij} , jika $K_{ij} > 1$ maka ESI Cd lebih merespon secara selektif ion asing daripada ion Cd²⁺ sendiri, yang berarti ion asing tersebut mengganggu kinerja ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA.

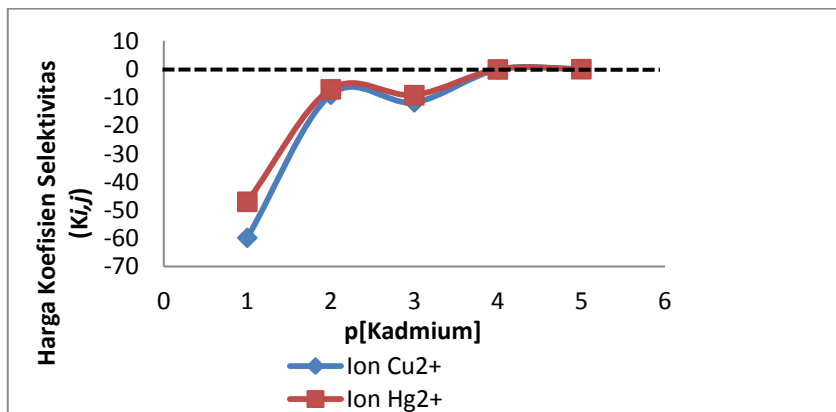
Aplikasi ESI Cd(II) tipe Kawat Terlapis berbasis D2EHPA

Sampel air sungai yang diperoleh dari sungai di kota Malang dipisahkan filtrat dari endapan maupun bahan-bahan yang bercampur dengan sampel. Kemudian filtrat dipipet sebanyak 10 mL dan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu takar 100 mL dikondisikan pada pH 5 dengan menggunakan bufer asetat kemudian ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen. Diukur potensial sampel air sungai tersebut dan dihitung kadar kadmium dalam sampel. Hasilnya dibandingkan dengan metode SSA dan dilakukan perhitungan uji t untuk mengetahui apakah kedua metoda berbeda secara bermakna atau tidak.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Ion Asing Terhadap Kinerja ESI Cd(II) tipe Kawat Terlapis berbasis D2EHPA

ESI Cd(II) tipe kawat berlapis berbasis D2EHPA yang telah dibuat menunjukkan hasil pengukuran optimum pada perbandingan komposisi D2EHPA : PVC : DBP = 16 : 28 : 56 (% b/b), dengan faktor Nernst 27,26 mV/dekade. Hasil penentuan pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI Cd(II) berbasis D2EHPA yang digunakan dalam penelitian ini yaitu pada rentang konsentrasi larutan kadmium $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$ M pada pH 5 dilakukan dengan menentukan harga koefisien selektivitas disajikan dalam gambar 1. Data dalam gambar 1 menunjukkan bahwa untuk semua konsentrasi ion kadmium menghasilkan harga $K_{i,j}$ kurang dari satu yang berarti bahwa penambahan ion asing Hg^{2+} dan Cu^{2+} 1×10^{-3} M tidak mempengaruhi kinerja ESI Cd(II).



Gambar 1. Pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI kadmium berbasis D2EHPA

Semakin besar konsentrasi ion utama kadmium harga $K_{i,j}$ semakin kecil, hal tersebut dikarenakan perubahan konsentrasi ion Cd^{2+} dapat mengakibatkan perubahan permitivitas atau konstanta dielektrik (ϵ). Sehingga harga $K_{i,j}$ juga mengalami perubahan sesuai dengan konsentrasi Cd^{2+} . Semakin besar jari-jari ion maka hidrofobisitas ion juga semakin tinggi sehingga akan lebih direspon oleh ESI. Urutan respon ESI Cd(II) mulai dari ion yang direspon sampai tidak direspon adalah $Cd^{2+} > Hg^{2+} > Cu^{2+}$. Selektivitas ESI juga dipengaruhi oleh entalpi hidrasi dari ion-ion yang disensornya dimana semakin kecil entalpi hidrasi maka mobilitas ion untuk mencapai fasa antarmuka membran semakin besar dan semakin cepat melewati lapis rangkap listrik sehingga akan mengontrol potensial Donnan. Pada kesetimbangan Donnan ini kation dan anion yang berdifusi ke dalam membran dan larutan adalah sama. Selama penukar ion tetap berada pada permukaan membran, gugus penukar kation akan tetap bermuatan negatif maka ion-ion lain yang berada bersama-sama dalam

larutan sampel akan ditolak keluar membran. Hg^{2+} memiliki entalpi hidrasi 1824 kJ/mol lebih kecil daripada Cu^{2+} yang memiliki entalpi hidrasi sebesar 2100 kJ/mol sehingga setelah kadmium ion asing Hg^{2+} lebih cepat direspon oleh ESI Cd(II) daripada Cu^{2+} .

Aplikasi ESI Cd(II) tipe Kawat Terlapis berbasis D2EHPA

Penentuan kadar kadmium pada sampel air sungai yang berada di kota Malang menggunakan ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA ditentukan secara langsung melalui pengukuran potensial sampel kemudian diplotkan pada kurva baku yang telah dibuat sehingga dapat ditentukan kadar Cd^{2+} dalam sampel air sungai. Hasil pengukuran dibandingkan dengan metode standar Spektrofotometer pada panjang gelombang 228,8 nm sehingga dihasilkan data seperti pada tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan hasil pembacaan sampel air sungai

Sampel	Metode Potensiometri			Metode Spektrofotometri		
	ppm \pm SD	Akurasi	Presisi	ppm \pm SD	Akurasi	Presisi
A	0.1998 \pm 0.0335	98.31%	96.61%	0.1847 \pm 0.00167	99.08%	98.17%
B	0.1840 \pm 0.0387	94.02%	94.88%	0.1779 \pm 0.00165	99.05%	98.10%
C	0.2573 \pm 0.0215	99.17%	98.35%	0.2559 \pm 0.00170	99.34%	98.67%

Kadar Cd^{2+} dalam air sungai A, B, dan C menurut tabel 1 telah melebihi ambang batas yang diperbolehkan menurut peraturan pemerintah no 82 tahun 2001 yaitu 0,01 ppm sehingga tidak layak digunakan sebagai bahan baku air minum.

Perbandingan metode Potensiometri dan Spektrofotometri melalui uji t dengan tingkat kepercayaan 90% pada tabel 2 menunjukkan bahwa penentuan kadar Cd^{2+} dengan metode potensiometri tidak berbeda nyata dengan metode standar Spektrofotometer yang ditunjukkan dengan nilai $t_{\text{hitung}} < t_{\text{tabel}}$

Tabel 2. Perhitungan uji t

Sampel Air Sungai	t_{hitung}	t_{tabel}
A	0,639	2,920
B	0,272	
C	0,112	

sehingga metode potensiometri dengan alat ukur ESI Cd(II) tipe kawat terlapis berbasis D2EHPA dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk pengukuran kadar Cd^{2+} dalam sampel air sungai selain metode Spektrofotometer Serapan Atom.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa kinerja ESI Cd(II) tipe kawat berlapis berbasis D2EHPA tidak dipengaruhi oleh adanya ion asing Hg^{2+} dan Cu^{2+} karena nilai koefisien selektivitas ($k_{i,j}$) kurang dari 1 dan dapat digunakan sebagai metode alternatif penentuan kadar Cd^{2+} dalam air sungai disamping metode Spektrofotometer Serapan Atom berdasarkan uji t dengan tingkat kepercayaan 90%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Anggraini, E., 2007, *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion PbCl_4^{2-} Tipe Kawat Terlapis Untuk mendeteksi Pb dalam Air Limbah*, Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang.
2. Enviro,Affan.,2005, *Bahaya Pencemaran Logam Berat*, [http://affan-enviro.com/home/index.php?option=com_content & task=view&id=25&itemid=30](http://affan-enviro.com/home/index.php?option=com_content&task=view&id=25&itemid=30), diakses tanggal 11 Januari 2013.
3. Peraturan pemerintah No. 82 tahun 2001, *Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air*
4. Rosenstein, C., and Stanley, K., 2001, *Electroanalytical Methods*, <http://www.claksonlab.com/CADS.pdf>, diakses tanggal 10 Januari 2013
5. Rumhaini, Findia., 2012, *Penentuan Selektivitas Elektroda Selektif Ion (ESI) Glutamat Tipe Kawat Terlapis dan Aplikasinya untuk Penentuan Kadar Monosodium Gutamat (MSG) dalam Makanan*, skripsi, FMIPA,Universitas Brawijaya, Malang.
6. Laksmanariyah, N., 1976, *Membrane Electrodes*, Academic Press, London, pp 62-64, 98-99, 160, 223-225, 237.
7. Panggabean, A Sentosa., 2001, *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Elektroda Selektif Ion Cd^{2+} -kitosan Sebagai Sensor Kimia*, Thesis, Universitas Sumatera Utara, Medan
8. Agustina, Laily Aulia., 2007, *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Ag/AgIO_3 Tipe Kawat Terlapis Menggunakan Kitosan Sebagai Pendukung*, Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang.
9. Skoog, D.A., D.M West dan F.J., Holler., 1988, *Analytical Chemistry*. 5th ed. Saunders College Publishing, Philadelphia. 468.
10. Buck,R.P. and Lindner, E., 2001, *Tracing The History Selective Ion Sensors*, *Analytical Chemistry*, p.88A, <http://www.chem.tufts.edu/courses/chem42/History-ISE,7.06>, diakses tanggal 10 Januari 2013.
11. Atikah, 2005, *Fenomena Transport Ion Nitrat pada Elektroda Selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis Membran dengan Aliquat 336-Nitrat*, Disertasi Doktor, ITB, Bandung.
12. Umezawa, Y., P. Buhlmann, K. Tohda, dan S. Amemiya., 2000, *Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion Selective Electrodes part 1*. *Inorganik Cations*, pure Appl, Chem.72(10): 1852-1854.