

PEMBUATAN ELEKTRODA SELEKTIF ION KADMIUM TIPE KAWAT

TERLAPIS BERMEMBRAN D2EHPA

Dedi Arta Putra, Atikah*, Hermin Sulityarti

*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

Tujuan penelitian ini adalah mengoptimasi perbandingan komposisi membran dan waktu perendaman yang menghasilkan elektroda selektif ion ESI Cd(II) tipe kawat terlapis bermembran D2EHPA atau asam di-tilheksil fosfat yang bersifat *Nernstian*. ESI dibuat dari kawat platina (Pt) yang dilapisi membran terdiri dari bahan aktif D2EHPA berpendukung polimer campuran povinilklorida (PVC) dan *plasticizer* dibutilftalat (DBP) pada berbagai perbandingan, dilarutkan dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) dengan perbandingan 1:3 (b/v) menggunakan larutan uji CdCl₂ pada konsentrasi 10⁻¹-10⁻⁸ M pada pH 5 menggunakan bufer asetat. Optimasi waktu perendaman dilakukan dengan mengukur potensial larutan CdCl₂ 10⁻⁸-10⁻¹ M pada waktu 0-80 menit dengan interval 10 menit setelah direndam dalam larutan CdCl₂ 1 M. Hasil penelitian menunjukkan komposisi optimum membran yaitu (% b/b) D2EHPA : PVC : DBP = 16 : 28 : 56 menghasilkan ESI Cd(II) tipe kawat terlapis yang bersifat *Nernstian* dengan faktor Nernst sebesar 27,26 mV/dekade konsentrasi dan waktu perendaman optimum didapatkan pada perendaman 20 menit menggunakan CdCl₂ 0,1 M.

Kata kunci : D2EHPA, ESI kadmium, membran, potensiometri

ABSTRACT

Preparation of coated wire cadmium(II) ion selective electrodes Cd(II) CWE) membranous Di (2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA) has been done to obtain the optimum membrane composition ratio and optimum soaking time that produce cadmium(II) CWE have Nernstian character. Preparation of cadmium(II) CWE was conducted by three kinds of membrane composition comprising an active ingredient D2EHPA, matrix material consist of polyvinylchloride (PVC) polymer and plasticizer dibutylphtalate (DBP) dissolved in tetrahydrofuran (THF) solvent with a ratio of 1:3 by weight/volume. Potential measurements made in the CdCl₂ test solution in the concentration range 10⁻⁸-10⁻¹ M at pH 5. Optimization of time soaking in a solution of CdCl₂ 0.1M performed at optimum membrane composition in the time range of 0-80 minutes with 10 minutes intervals. The results showed that the optimum composition of the membrane is a membrane with the composition ratio of D2EHPA : PVC : DBP = 16 : 28 : 56 produces Nernstian properties with Nernst factor of 27.26mV/decade of concentration needed optimum soaking time in a solution of CdCl₂ 0.1M for 20 minutes.

Keywords: cadmium CWE, D2EHPA, membrane, potentiometry

PENDAHULUAN

Kadmium merupakan salah satu logam berat dengan toksisitas yang tinggi. Kadmium ini memiliki sifat racun bagi manusia yaitu bersifat karsinogenik. Pada industri, logam kadmium ini sering digunakan sebagai pigmen keramik, penyepuhan listrik, dan pembuatan alloy [1]. Konsentrasi kadmium di dalam perairan tidak boleh melebihi batas yang telah ditentukan oleh Badan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No.28 Tahun 2001 yang

menyatakan bahwa batas maksimum kadmium dalam perairan yaitu sebanyak 0,01 ppm dan 0,05 ppm untuk air minum. Kadmium ini mulai bersifat toksik pada konsentrasi di atas atau sama dengan 0,1 – 10 mg/L.

Penentuan logam Cd dapat dilakukan dengan beberapa metode, salah satunya adalah Spektroskopi serapan atom (SSA). Metode ini teliti untuk mendeteksi keberadaan logam kadmium, tetapi metode tersebut memiliki beberapa kekurangan diantaranya instrumen yang digunakan cukup mahal dan instrumen harus impor. Selain itu pada saat analisis sampel, SSA memerlukan satu jenis lampu katoda untuk analisis satu jenis logam. Oleh karena itu diperlukan suatu metode alternatif yang lebih murah dan memiliki selektifitas sama.

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan elektroda selektif ion dengan membran berbahan aktif D2EHPA, dibutilftalat (DBP) sebagai pemlastis, polivinilklorida(PVC) sebagai polimer. Pelarut yang digunakan yaitu pelarut tetrahidrofuran (THF). D2EHPA ini digunakan sebagai bahan aktif membran karena memiliki selektifitas yang baik untuk logam kadmium [2].

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah CdCl_2 , D2EHPA, polimer PVC (sigma), pelarut THF (E-merck), pemlastis DBP, larutan CH_3COOH 100 %, NaCOOH , HNO_3 pekat, etanol 96 %, kabel koaksial RG-58, jek orion, kawat Pt (panjang 5 cm, diameter 0,5 mm), plastik polietilen (PE) dan akuades. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain pH dan potensiometer merek ORION 710 A, elektroda pembanding Ag/AgCl Hanna, Spektrofotometer IR Shimadzu, pengaduk magnet, batang magnet (stirer), statif, neraca analitik adventurer model AR 2130, botol semprot, botol sampel, bola hisap, oven serta seperangkat peralatan gelas dan plastik yang lazim digunakan di laboratorium kimia.

Prosedur

Pembuatan Membran D2EHPA

Metode pembuatan membran dilakukan dengan mencampurkan bahan-bahan membran yang terdiri dari polimer PVC, DBP ke dalam pelarut THF dan D2EHPA yang telah dijenuhkan dengan CdCl_2 2M melalui ekstraksi. Perbandingan (%) yang digunakan ditentukan dengan menghitung harga $\Delta(d_e-d_m)$ sebagai parameter komposisi yang homogen dengan

harga $\Delta(d_e-d_m)$ yang mendekati nol atau yang terkecil, harga d_m ditunjukkan dengan Persamaan 1 [3].

$$d_m = W_{pvc} \cdot d_{pvc} + W_{pemplastis} \cdot d_{pemplastis} \quad (1)$$

Dengan $W = \% \text{ berat}$, $d_e = \text{Parameter kelarutan bahan aktif } (\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$ (D2EHPA: $8,76 (\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$, (DBP: $9,4 (\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$, $d_m = \text{Parameter kelarutan bahan pendukung membran } (\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$, $d_{pvc} = \text{Parameter kelarutan bahan PVC } (\text{kal.cm}^{-3})^{1/2} = 9,41 (\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$.

Optimasi komposisi membran

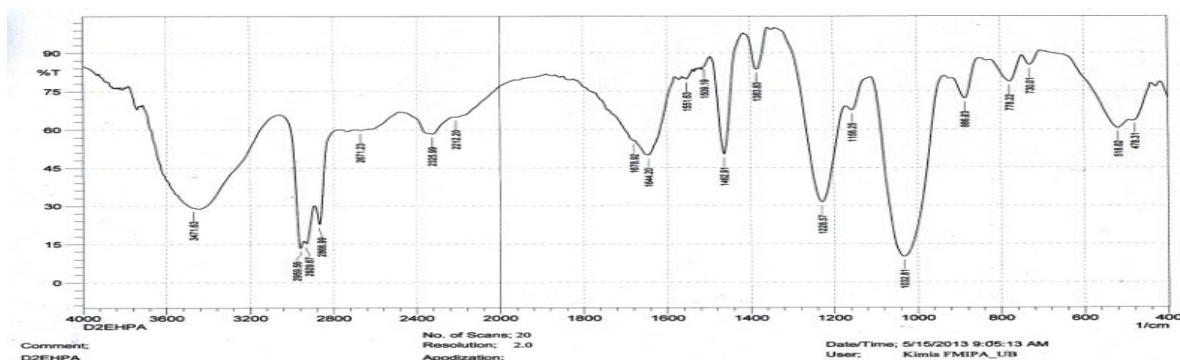
Pada penentuan optimasi komposisi membran dilakukan pengukuran potensial ESI pada masing-masing komposisi membran yang telah dibuat yaitu dengan sederetan variasi konsentrasi larutan CdCl_2 $10^{-8} - 10^{-1} \text{ M}$. = Slope grafik yang linier berarti mendekati harga faktor Nernst teoritis ($29,6 \pm 5 \text{ mv/dekade konsentrasi}$) merupakan komposisi membran yang optimum untuk ESI kadmium yang dihasilkan[4].

Optimasi waktu perendaman

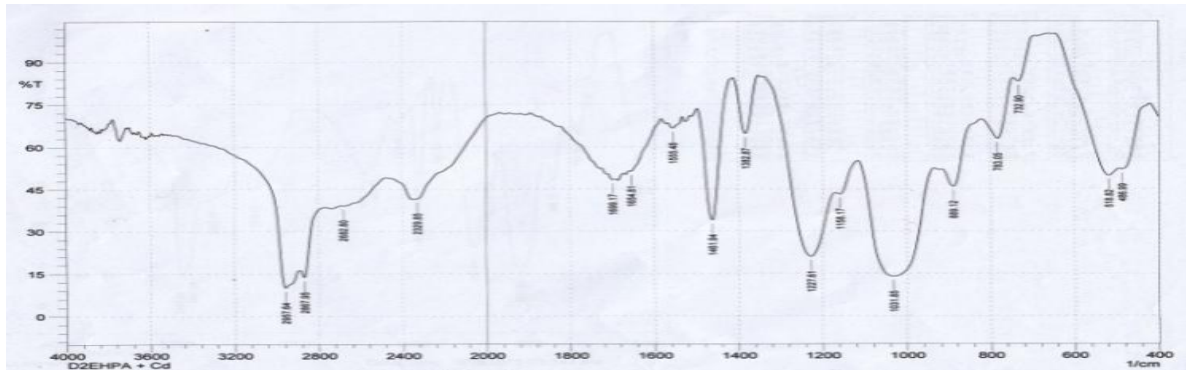
Penentuan optimasi waktu perendaman membran ESI kadmium kawat terlapis dilakukan dengan cara merendam ESI Cd yang telah dibuat ke dalam larutan CdCl_2 1 M dengan variasi waktu $0-80$ menit dengan interval 10 menit. Kemudian digunakan untuk mengukur potensial larutan uji CdCl_2 $10^{-8} - 10^{-1} \text{ M}$ pada $\text{pH } 5$. [4].

Analisa kualitatif membran ESI kadmium dengan FTIR

Analisa kualitatif dilakukan dengan merekam spektra D2EHPA murni dan D2EHPA yang telah diekstraksi CdCl_2 2 M dengan perbandingan $1:1$ sebanyak 4 kali dengan pengocokan 10 menit. Fasa organik dipisahkan dan diukur menggunakan FTIR. Gambar 1 berikut merupakan spektrum dari senyawa D2EHPA dan Gambar 2 merupakan spektrum Cd-D2EHPA



Gambar 1. Spektrum senyawa D2EHPA



Gambar 2. Spektrum D2EHPA setelah diekstraksi dengan Cd

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi komposisi membran

Pengukuran optimasi komposisi ini bertujuan untuk menentukan kinerja optimum dari ESI. Tabel 1 menunjukkan hasil yang diperoleh dari pengukuran variasi jumlah bahan aktif. Dari tabel tersebut, diketahui bahwa pengaruh dari penambahan bahan aktif D2EHPA ditunjukkan oleh faktor Nernst yang *Nernstian* adalah perbandingan 16:28:56 menunjukkan harga faktor Nernst sebesar 27,26 mV/dekade konsentrasi. Pada komposisi ini didapatkan rentang konsentrasi linier sebesar 10^{-1} - 10^{-5} M atau 1,46-14600 ppm. Rentang ini luas sebagai ESI yang optimum, hal ini dikarenakan penambahan D2EHPA dapat menambah jumlah matrik penukar kation. Pada pengukuran komposisi 1 didapatkan faktor Nernst sebesar 22,93 dan komposisi 2 sebesar 23,1, data ini menunjukkan bahwa pada komposisi 1 dan 2 membran ESI yang digunakan masih belum optimum karena tidak berada pada rentang faktor Nernst yang diperbolehkan secara teoritis sehingga komposisi 1 tersebut tidak digunakan untuk pengukuran optimasi waktu perendaman yang akan ditentukan selanjutnya.

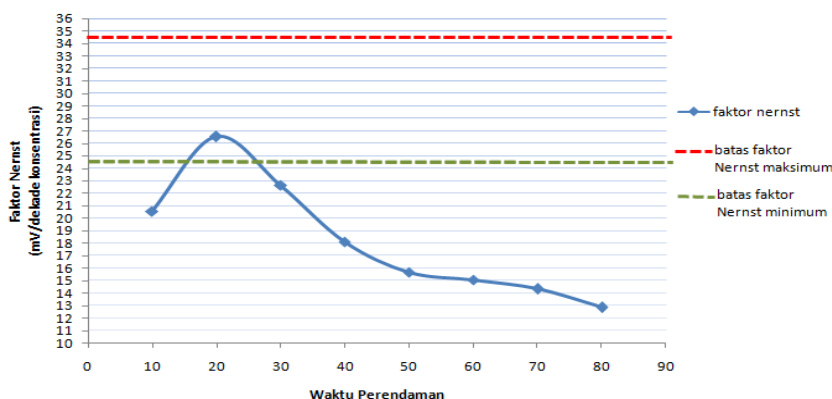
Standar deviasi dan koefisien variasi yang menunjukkan ketelitian dalam pengukurannya. Semakin kecil standar deviasi dan koefisien variasi maka data tersebut semakin teliti dengan harga standar deviasi kurang dari 10 dan koefisien variasi kurang dari 5%. Data standar deviasi dan koefisien variasi yang didapatkan dari pengukuran ini yaitu komposisi 1 = $22,93x \pm 0,74$ dengan koefisien variasi 3,227 %; komposisi 2 = $23,1x \pm 0,435$ dengan koefisien variasi 1,88 % dan komposisi 3 = $27,26x \pm 0,7085$ dengan koefisien variasi 2,599 %.

Tabel 1. Hasil Pengukuran komposisi optimum komposisi membran

Komposisi membran	% Berat			$\Delta(d_e-d_m)$	S (mV/dekade konsentrasi)	R ²
	D2EHPA	PVC	DBP			
1	10	30	60	0,291	22,93x ± 0,74	0,983
2	13	29	58	0,5733	23,1x ± 0,435	0,752
3	16	28	56	0,8556	27,26x±0,7085	0,999

Optimasi waktu perendaman membran ESI kadmium tipe kawat terlapis

Prakondisi waktu perendaman bertujuan agar permukaan membran yang digunakan sesuai dengan kondisi analit yang akan diukur. Hasil pengukuran optimasi waktu perendaman membran ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan antara faktor Nernst dan waktu perendaman

Data pada Gambar 2 dapat dinyatakan bahwa waktu perendaman optimum adalah 20 menit karena dalam waktu 20 menit respon ESI Cd(II) mendekati harga faktor Nernst teoritis yakni 26,53 mV/dekade konsentrasi yang masih dalam rentang harga faktor Nernst teoritis yakni 29,5±5 mV/dekade konsentrasi. Hal ini menunjukkan bahwa membran ESI dapat menyerap H₂O dalam jumlah cukup sehingga bahan aktif membran mampu terdisosiasi menjadi ion-ionnya dan mengadakan reaksi pertukaran ion dengan ion Cd(II) yang disensornya sampai mencapai keadaan kesetimbangan. Sedangkan pada waktu perendaman 10 menit harga faktor Nernst sebesar 20,53 mV/dekade konsentrasi jauh dari harga faktor Nernst teoritis yakni 29,5±5 mV/dekade konsentrasi respon ESI tidak Nernstian karena jumlah air yang memasuki membran belum mampu menyebabkan bahan aktif membran terdisosiasi menjadi ion-ionnya dan mengadakan reaksi pertukaran ion dengan ion Cd(II) yang disensornya sampai mencapai keadaan kesetimbangan. Sebaliknya pada waktu > 20 menit respon ESI tidak Nernstian yang ditunjukkan oleh harga faktor Nernst jauh dari harga

faktor Nernst teoritis yakni $29,5 \pm 5$ mV/dekade konsentrasi karena jumlah air yang memasuki membran telah mampu menyebabkan bahan aktif terdisosiasi menjadi ion-ionnya dan mengadakan reaksi pertukaran ion dengan ion Cd(II) yang disensornya sampai mencapai keadaan kesetimbangan namun karena jumlah air terlalu banyak menyebabkan membran mengalami sedikit *swelling* sehingga pori-pori membran menjadi besar dan sulit mendistribusikan ion-ionnya secara merata di seluruh permukaan membran, menyebabkan konduktivitas membran menurun karena membran tidak homogen lagi.

Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linier, dan Limit deteksi

Data potensial ESI kadmium tipe kawat terlapis pada komposisi dan waktu perendaman optimum ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data pengukuran ESI kadmium tipe kawat terlapis pada komposisi dan waktu perendaman optimum

Faktor Nernst (mv/dekade konsentrasi)	27,26
Rentang Konsentrasi	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$ M atau 1,46 – 16400 ppm
R^2	0,999
Batas Deteksi	$4,265 \times 10^{-6}$ M atau 0,47938 ppm
Slope (Rata-rata)	27,26
Simpangan Baku	0,708
% Simpangan Baku	2,599 %

Berdasarkan data dalam Tabel 2 faktor Nernst yang dihasilkan sudah mendekati harga teoritis yaitu 27,26 mV/dekade konsentrasi dengan R^2 mendekati 1 yaitu 0,999. Batas deteksi dari pengukuran ESI komposisi sebesar $4,265 \times 10^{-6}$ M sehingga dapat disimpulkan bahwa ESI ini cukup baik pada rentang konsentrasi minimum 1×10^{-6} M. Dari data standar deviasi dan koefisien variasi dapat diketahui ketelitian pengukuran pada percobaan yaitu sebesar 0,708 dan 2,599 % sehingga dapat disimpulkan bahwa data yang didapatkan dari pengukuran ESI kadmium komposisi 3 tersebut memiliki tingkat ketelitian dan keakuratan tinggi karena koefisien variasi tersebut tidak melebihi 5 % [5].

Analisis Kualitatif Membran ESI Kadmium dengan FTIR

Hasil analisa FTIR dari D2EHPA dan CdD2EHPA setelah diekstraksi ditunjukkan oleh Tabel 4. Data pada Tabel 4 menyatakan adanya gugus OH dari D2EHPA ditunjukkan oleh daerah serapan $2000-3600 \text{ cm}^{-1}$. Serapan ini terdapat pada D2EHPA sebelum ekstraksi dengan bilangan gelombang sebesar 3472 cm^{-1} yang kemudian spektrumnya menjadi landai setelah ekstraksi. Hal ini menunjukkan adanya perubahan ikatan pada H^+ yang berikatan

dengan O-H ikatan hidrogen pada D2EHPA sehingga kemungkinan membentuk gugus O-Cd²⁺.

Tabel 4. Data spektra FTIR dari D2EHPA sebelum dan sesudah dilakukan ekstraksi

Gugus Fungsi & Jenis Vibrasi	Daerah serapan (cm ⁻¹)	Bilangan Gelombang (1/cm)	
		D2EHPA	D2EHPA+ Cd
O-H ikatan hidrogen	2000-3600	3472	-
C-H (Stretch)	2850-3000	2870-2960	2868-2958
-CH ₃ Alkana (bend. Sym)	1450 dan 1375	1384	1383
R-C-O eter (stretch alkil-aril eter)	1050 -1000	1033	1032
C-O-C(Stretch alkil-aril eter)	1280-1220	1228	1228
P=O (Stretch)	1210-1140	1156	1158
P-O (Stretch)	845-725	778	783

KESIMPULAN

Hasil penelitian menyimpulkan bahwa komposisi optimum membran yang menghasilkan ESI Cd(II) tipe kawat terlapis bersifat Nernstian adalah komposisi membran dengan perbandingan % berat D2EHPA : PVC : DBP = 16 : 28 : 56 dengan harga faktor Nernst sebesar 27,26 mV/dekade konsentrasi. Waktu perendaman optimum didapatkan adalah 20 menit yang dilakukan dengan larutan CdCl₂ 0,1 M.

DAFTAR PUSTAKA

1. Vogel., 1990, Buku *Text Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*, Bagian I, PT. Kalman Media Pustaka, Jakarta
2. Niesel, N.J and E.H. Hansen, 1976, *New Nitrate Ion Selective Electrodes Based Quarternary Ammonium Compound in Non Porous Polymer Membranes*, *Analytical Chimica Acta*, pp 1-16
3. Anonymous, 2012, *D2EHPA*, <http://www.chemorama.com/chemorex%20D2hepa.html>, diakses tanggal 24 Januari 2013
4. Morf W. E., (1991), *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
5. Walpole, E Ronald, 1992, *Pengantar Statistika Edisi ke-3*, Penerbit PT Gramedia Pustaka Utama, Jakarta