

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION CdCl_3^- TIPE KAWAT TERLAPIS BERBASIS ALIQUAT 336- CdCl_3^-

Shanti Puspitaningrum, 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
E-mail : atikah_chem@ub.ac.id

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini adalah membuat dan mengkarakterisasi elektroda selektif ion (ESI) CdCl_3^- tipe kawat terlapis berbahan aktif aliquat 336- CdCl_3^- berpendukung polimer campuran polivinilklorida (PVC)-plasticizer dibutilftalat (DBP). Variabel penelitian yang dipelajari meliputi variasi komposisi bahan penyusun membran dan waktu perendaman membran agar diperoleh ESI CdCl_3^- bersifat *Nernstian*. Optimasi waktu perendaman dilakukan dengan merendam membran ESI dalam larutan CdCl_3^- 0,1 M dalam variasi waktu 3-24 jam dengan interval 3 jam. Karakteristik ESI yang diuji meliputi: harga Faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon dan usia pakai. Pengukuran potensial larutan dilakukan pada suhu kamar menggunakan larutan CdCl_3^- 10^{-8} - 10^{-1} M. Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran dengan perbandingan komposisi aliquat 336- CdCl_3^- : PVC: DBP = 4: 33: 63 (%^b/_v) dilarutkan dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) 1:3 ^b/_v menunjukkan sifat *Nernstian* dengan harga Faktor Nernst sebesar 58,37 mV/dekade konsentrasi pada rentang konsentrasi CdCl_3^- 10^{-6} – 10^{-1} M CdCl_3^- , batas deteksi $5,86 \times 10^{-6}$ M atau setara 1,28 ppm CdCl_3^- , perlu waktu perendaman selama 12 jam, waktu respon cepat (50 detik) dan usia pemakaian selama 22 hari masih baik.

Kata kunci : Cadmium, Membran, Aliquat336, Potensiometri

ABSTRACT

The aim of this research is to prepare and characterize the coated wire CdCl_3^- ion selective electrode (CdCl_3^- ion CWE) based on aliquat-336- CdCl_3^- as an active membranous supported by the polymer mixture polyvinylchloride (PVC)-dibutylphthalate plasticizer (DBP). Research variables studied included: variations membrane composition and the membrane soaking time in order to obtain CdCl_3^- ion CWE is *Nernstian*. Optimization of soaking time is done by soaking the membrane in a solution of CdCl_3^- 0.1 M in the time variation of 3-24 hours with intervals of 3 hours. CdCl_3^- ion CWE characteristics tested include: Nernst factor, linear concentration range, detection limit, response time and life time. Solution potential measurements carried out at room temperature using CdCl_3^- solution of 10^{-8} - 10^{-1} M. The results showed that the composition of the membrane with a composition ratio of aliquat336- CdCl_3^- : PVC: DBP = 4: 33: 63 (%^w/_w) dissolved in the tetrahydrofuran solvent (THF) 1:3 ^w/_v showed Nernstian properties with Nernst factor prices of 58,37 mV/decade of concentration in CdCl_3^- concentration range of 10^{-6} - 10^{-1} M CdCl_3^- , the detection limit of 5.86×10^{-6} M or the equivalent of 1.28 ppm CdCl_3^- , need soaking time for 12 hours, fast response time (50 seconds) and a life time of 22 days is still good.

Keywords: Cadmium, Membrane, Aliquat336, Potentiometry

PENDAHULUAN

Pertumbuhan industri yang semakin pesat dari tahun ke tahun mengakibatkan peningkatan jumlah limbah yang mencemari lingkungan seperti logam berat, salah satunya adalah logam kadmium (Cd). Logam Cd dapat tertimbun di dalam tubuh melalui rantai makanan dan dapat menyebabkan kerusakan pada kerja organ hati dan ginjal [1].

Elektroda Selektif Ion (ESI) adalah sel setengah elektrokimia (elektroda) yang

menggunakan membran selektif ion sebagai elemen pengenalan (sensor) [2]. Telah dikembangkan sebelumnya ESI tipe kawat berlapis yang selektif terhadap ion Cd^{2+} dengan menggunakan D_2EHPA sebagai bahan aktif membran. Pada penelitian tersebut diperoleh ESI dengan kinerja yang cukup baik pada perbandingan komposisi membran (% berat) $\text{D}_2\text{EHPA}:\text{PVC}:\text{DBP} = 16:28:56$ bersifat *Nernstian* dengan harga Faktor Nernst sebesar 27,26 mV/dekade konsentrasi dalam rentang konsentrasi $10^{-1} - 10^{-5}$ M ion Cd^{2+} , batas deteksi rendah sebesar $6,607 \times 10^{-6}$ M, waktu respon cepat (40 detik) dan usia pemakaian selama 42 hari [3,4]. Akan tetapi respon potensial dari ESI Cd^{2+} ini diganggu oleh adanya kation lain seperti seng, tembaga, dan timbal yang terdapat bersama sama dengan logam kadmium dalam air limbah [5]. Sehingga untuk mengatasi kekurangan tersebut dibuat ESI Cd^{2+} sebagai anion CdCl_3^- dengan menggunakan aliat 336- CdCl_3^- sebagai bahan aktif.

Dalam pembuatan ESI CdCl_3^- berbasis aliat 336- CdCl_3^- harus memperhatikan komposisi membran dan waktu perendaman optimum sehingga diperoleh ESI CdCl_3^- yang bersifat *Nernstian*. Komposisi membran optimum akan menghasilkan membran yang selektif terhadap ion CdCl_3^- . Optimasi waktu perendaman berfungsi untuk memprakondisi permukaan membran ESI CdCl_3^- agar sesuai dengan kondisi analit yang diukur sehingga dapat memunculkan ESI dengan karakteristik yang baik (*Nernstian*). Karakteristik sifat ESI yang diuji meliputi Faktor Nernst, kisaran konsentrasi, batas deteksi, waktu respon dan usia pakai.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah, aliat 336-klorida (sigma), polimer polivinilklorida (PVC) (sigma), pemlastis dibutilftalat (DBP), tetrahidrofuran (THF) (E-merck), padatan $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E-merck), larutan HCl 37% ($\frac{\text{b}}{\text{v}}$), HNO_3 , etanol 96%, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, kawat Pt (panjang 5 cm, diameter 0,5 mm), kabel koaksial RG-58, plastik polietilen (PE) dan akuades. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat potensiometer (pH meter) ORION model 710 A, Elektroda pembanding Ag/AgCl, statif, batang magnet, motor *rotary*, neraca analitik merek adventurer model AR 2130, oven, botol semprot, botol sampel, bola hisap, stopwatch dan seperangkat peralatan gelas.

Prosedur

Pembuatan ESI CdCl_3^- tipe kawat berlapis

Kawat platina (ϕ 0,5 mm, panjang 5 cm) dibersihkan dengan cara dicuci bagian ujung bawahnya (1,5 cm) dengan menggunakan HNO_3 , akuades, dan etanol 96%. Kemudian kawat platina dilapisi dengan campuran membran yang terdiri dari alikuat 336- CdCl_3^- , PVC, dan DBP dengan perbandingan % berat tertentu yang dilarutkan dengan THF dengan perbandingan 1 : 3 (%^b/_v). Bahan aktif alikuat 336- CdCl_3^- diperoleh dengan mengekstraksi alikuat 336 klorida dengan larutan CdCl_3^- 0,2 M beberapa kali sehingga diperoleh penjenuhan alikuat 336- CdCl_3^- . Kawat platina selanjutnya dilapisi dengan membran dan selanjutnya dikeringkan pada suhu ruang selama 30 menit yang dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada temperature ± 50 °C selama 12 jam.

Optimasi komposisi membran

Penentuan optimasi komposisi membran dilakukan dengan pengukuran potensial pada masing-masing komposisi membran yang telah dibuat pada sederetan variasi konsentrasi larutan uji 10^{-8} - 10^{-1} M. Selanjutnya, dibuat grafik hubungan antara E(mV) dengan $-\log[\text{CdCl}_3^-]$. Slope grafik linier yang mendekati harga Faktor Nernst teoritis (59,2 mv/dekade konsentrasi) merupakan komposisi membran yang optimum untuk ESI CdCl_3^- yang dihasilkan.

Komposisi optimum membran dapat diperoleh dengan menghitung harga $\Delta(d_e - d_m)$. Dimana harga $\Delta(d_e - d_m)$ mendekati nol merupakan komposisi membran yang homogen. Harga d_m diperoleh dari Persamaan 1 [6].

$$d_m = W_{PVC} \cdot d_{PVC} + W_{DBP} \cdot d_{DBP} \quad (1)$$

dengan w =% berat, d_e =Parameter kelarutan bahan aktif (aliquat 336- CdCl_3^-)=9,50 (kal.cm⁻³)^{1/2}, d_m =Parameter kelarutan bahan pendukung membran (kal.cm⁻³)^{1/2}, d_{PVC} =Parameter kelarutan bahan PVC=9,45 (kal.cm⁻³)^{1/2}, d_{DBP} =Parameter kelarutan bahan DBP=9,30 (kal.cm⁻³)^{1/2}.

Optimasi waktu perendaman

Penentuan optimasi waktu perendaman membran ESI CdCl_3^- tipe kawat berlapis dilakukan dengan cara merendam ESI CdCl_3^- ke dalam larutan CdCl_3^- 0,1 M dengan variasi waktu 3-24 jam dengan interval 3 jam. Pengukuran potensial larutan uji CdCl_3^- 10^{-8} - 10^{-1} M dilakukan pada suhu kamar, selanjutnya dilakukan evaluasi hasil pengukuran potensial larutan dengan menentukan harga Faktor Nernst respon ESI.

Karakterisasi sifat ESI CdCl_3^-

Penentuan harga Faktor Nernst dilakukan dengan cara mengukur potensial ESI CdCl_3^- pada variasi konsentrasi larutan uji CdCl_3^- 10^{-8} - 10^{-1} M menggunakan elektroda pembanding Ag/AgCl. Data hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap $-\log [\text{CdCl}_3^-]$, sehingga diperoleh harga Faktor Nernst (slope kurva), kisaran konsentrasi linier, dan batas deteksi. Penentuan waktu respon dilakukan dengan pengukuran potensial larutan CdCl_3^- 10^{-8} - 10^{-1} M setiap selang waktu 10 detik selama 180 detik hingga menunjukkan harga potensial yang tetap. Penentuan usia pemakaian ditunjukkan dengan seberapa jauh harga Faktor Nernst-nya terhadap waktu (hari).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi komposisi membran

Komposisi ionofor yang digunakan dalam membran sangat berpengaruh terhadap mobilitas ion. Sehingga dalam penelitian ini dilakukan uji pengaruh penambahan ionofor terhadap sifat *Nernstian* ESI CdCl_3^- yang dibuat. Hasil pengaruh perbandingan komposisi bahan penyusun membran terhadap harga Faktor Nernst ESI CdCl_3^- disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh perbandingan komposisi membran terhadap harga Faktor Nernst ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis

Komposisi Membran	Komposisi Bahan (% berat)			$\Delta(d_e-d_m)$	Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)	R^2
	Aliquat 336 CdCl_3^-	PVC	DBP			
1	3	33	64	0,43	$55,40 \pm 0,459$	0,997
2	4	33	63	0,52	$58,37 \pm 0,354$	0,999
3	5	33	62	0,62	$54,36 \pm 0,969$	0,997
4	6	33	61	0,71	$44,39 \pm 0,102$	0,993

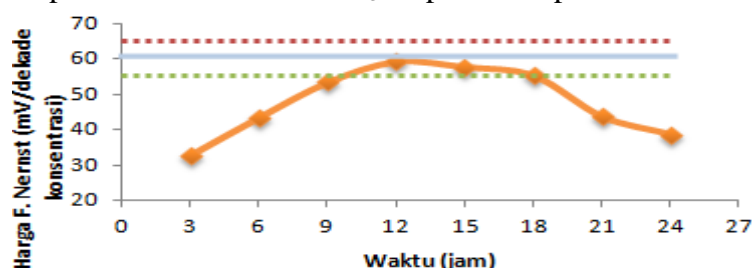
Data dalam Tabel 1 hasil keempat pengukuran dengan komposisi yang berbeda tersebut menunjukkan bahwa: pemilihan bahan aktif, bahan pendukung dan konsentrasinya mempengaruhi sifat *Nernstian* ESI. Komposisi membran 2 merupakan komposisi membran optimum dengan harga Faktor Nernst sebesar 58,37 mV/dekade konsentrasi. Sifat *Nernstian* yang dihasilkan oleh komposisi membran 2 terlihat dari harga $\Delta(d_e-d_m)$ yang kecil yaitu sebesar 0,52 dimana mampu menghasilkan membran yang homogen, bersifat hidrofob dan memiliki konduktivitas listrik besar serta mempunyai tetapan dielektrik cukup besar, sehingga bahan aktif mampu terdisosiasi dan melakukan pertukaran ion dengan CdCl_3^- dalam larutan

analit, menghasilkan asosiasi ion aliquat 336- CdCl_3^- yang terekstraksi ke dalam membran sehingga disensor oleh membran ESI.

Sedangkan pada komposisi membran 1 dengan harga $\Delta(d_e-d_m)$ yang paling kecil yaitu 0,43 memiliki harga Faktor Nernst yang lebih kecil daripada komposisi membran 2 yaitu sebesar 55,40 mV/dekade konsentrasi. Hal ini terjadi karena pada komposisi membran 1 bahan aktif belum jenuh terhadap ion CdCl_3^- sehingga hanya sedikit ion CdCl_3^- membran yang dapat tertukar oleh ion CdCl_3^- larutan uji pada daerah antar muka membran-analit. Sedangkan pada komposisi membran 2 bahan aktif telah jenuh oleh ion CdCl_3^- sehingga kebutuhan ion CdCl_3^- larutan yang dapat menggantikan ion CdCl_3^- yang terikat membran pada daerah antar muka membran-analit telah terpenuhi (sesuai dengan kapasitas tukar ion bahan aktif membran) sehingga menghasilkan membran yang bersifat *Nernstian*.

Optimasi waktu perendaman

Penentuan optimasi waktu perendaman ini berfungsi agar didapatkan waktu prakondisi membran ESI CdCl_3^- yang sesuai sehingga ESI CdCl_3^- yang telah dibuat menjadi sensitif dalam merespon ion CdCl_3^- dalam larutan analit. Pengaruh lama perendaman terhadap harga Faktor Nernst pada membran ESI CdCl_3^- dapat dilihat pada Gambar 1.



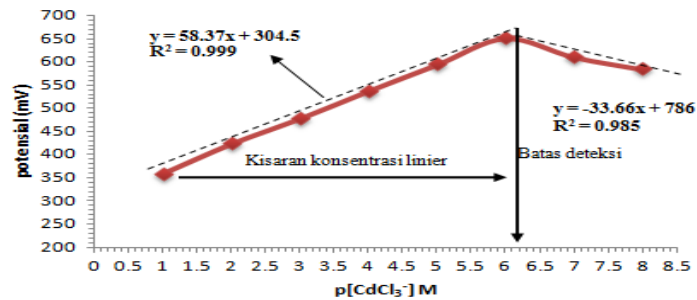
Gambar 1. Penentuan optimasi waktu perendaman membran

Berdasarkan data Gambar 1 dapat diketahui bahwa waktu perendaman optimum membran ESI CdCl_3^- adalah 12 jam dengan harga Faktor Nernst sebesar 58,37 mV/dekade konsentrasi. Hal ini dikarenakan pada waktu perendaman 12 jam membran ESI CdCl_3^- telah terkondisi dengan ion CdCl_3^- dan kebutuhan air dalam membran untuk berdisosiasi telah tercukupi sehingga saat dilakukan pengukuran dapat mengalami kesetimbangan dalam proses pertukaran ion CdCl_3^- pada daerah antar muka membran dengan larutan analit, menyebabkan nilai potensial yang dihasilkan bersifat *Nernstian*. Sedangkan pada waktu perendaman membran selama 3 dan 6 jam diperoleh harga Faktor Nernst yang jauh dari rentang harga Faktor Nernst teoritis karena membran belum terkondisi dengan ion CdCl_3^- dan jumlah air yang dibutuhkan masih belum mencukupi untuk berdisosiasi dengan ion CdCl_3^- dalam larutan

analit. Pada waktu perendaman 21 dan 24 jam, mengalami penyimpangan dari rentang harga Faktor Nernst teoritis dikarenakan membran terlalu lama kontak dengan larutan CdCl_3^- sehingga terjadi *swelling*.

Karakterisasi sifat ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis

Karakterisasi sifat ESI dilakukan untuk menguji apakah ESI yang telah dibuat baik atau tidak untuk analisis ion CdCl_3^- . Data karakteristik ESI CdCl_3^- disajikan dalam Gambar 2.

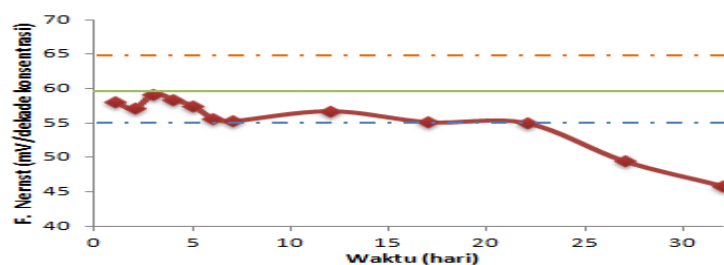


Gambar 2. Harga potensial ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis pada komposisi dan waktu perendaman optimum

Data dalam Gambar 2 menyatakan bahwa ESI CdCl_3^- yang telah dibuat memiliki harga Faktor Nernst yang mendekati harga Faktor Nernst teoritis yaitu 58,37 mV/dekade konsentrasi dengan rentang konsentrasi pengukuran yang cukup lebar yaitu antara $10^{-6} - 10^{-1}$ M CdCl_3^- . Batas deteksi dari ESI CdCl_3^- yang telah dibuat adalah sebesar $5,86 \times 10^{-6}$ M atau setara dengan 1,28 ppm CdCl_3^- . Sehingga ESI CdCl_3^- ini dapat digunakan untuk mengukur ambang batas Cd(II) sebesar 1,28 ppm dalam perairan.

Waktu respon ESI CdCl_3^- diperoleh untuk rentang konsentrasi $10^{-6} - 10^{-1}$ M adalah 50 detik. Konsentrasi larutan sangat mempengaruhi waktu respon, dimana semakin tinggi konsentrasi larutan maka semakin cepat waktu responnya. Hal ini terjadi karena semakin besar konsentrasi dari suatu larutan analit, maka semakin banyak terdapat ion CdCl_3^- sehingga reaksi kesetimbangan pertukaran ion CdCl_3^- pada daerah antar muka membran analit akan semakin cepat tercapai.

Data pengujian usia pemakaian ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis yang dibuat disajikan dalam Gambar 4.



Gambar 3. Kurva hubungan harga Faktor Nernst terhadap waktu (hari)

Berdasarkan Gambar 3 dapat diketahui bahwa ESI CdCl_3^- memiliki usia pemakaian selama 22 hari. ESI CdCl_3^- memiliki harga Faktor Nernst yang berada pada rentang harga Faktor Nernst teoritis sampai hari ke 22 pengukuran dan mengalami penurunan melebihi batas bawah harga faktor Nernst yang diperbolehkan setelah hari ke 22.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa komposisi membran optimum ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis adalah membran dengan perbandingan komposisi alikuat 336- CdCl_3^- : PVC : DBP sebesar 4 : 33 : 63 (%^b/_b) . Waktu perendaman optimum dari ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis adalah 12 jam ESI CdCl_3^- tipe kawat terlapis memiliki karakteristik *Nernstian* dengan harga Faktor Nernst sebesar 58,37 mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi pengukuran berkisar $10^{-6} - 10^{-1}$ M CdCl_3^- dengan batas deteksi pengukuran sebesar $5,86 \times 10^{-6}$ M atau setara 1,28 ppm CdCl_3^- , waktu respon pengukuran 50 detik dan usia pemakaian 22 hari.

DAFTAR PUSTAKA

1. Ratnaningsih, A., 2004, Pengaruh Kadmium terhadap Gangguan Patologik pada Tikus Percobaan, *Jurnal Matematika, Sains dan Teknologi*, Vol. 5(1), pp.53-63.
2. Wroblewski, W., 2005, *Ion Selective Electrode*, <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>, tanggal akses 16 Juni 2013.
3. Putra, D. A., 2013, *Pembuatan Elektroda Selektive ion Cd (II) Tipe Kawat Terlapis Bermembran D2EHPA*, Skripsi Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang.
4. Kusrini, E., 2013, *Karakterisasi Elektroda Selekktif Ion (ESI) Kadmium Tipe Kawat Terlapis Bermembran D2EHPA*, Skripsi Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang.
5. Hidayat, A, 2013, *Cemaran Logam Berat Kadmium (Cd) dan Akibatnya Bagi Kesehatan Manusia*, http://pphp.deptan.go.id/disp_informasi/1/1/0/1339/cemaran_logam_berat_kadmium_cd_dan_akibatnya_bagi_kesehatan_manusia.html, Tanggal akses: 16 Juli 2013.
6. Niesel, N. J. and E. H. Hansen, 1976, New Nitrate Ion Selective Electrodes Based Quarternary Ammonium Coumpounds in Nonporous Polymer Membranes, *Analytical Chimica Acta*, pp. 1-16.