

## KOMPOSISI MEMBRAN OPTIMUM PADA ELEKTRODE SELEKTIF ION *METHANIL YELLOW*

### *The Optimum of Membrane Composition on Ion Selective Electrode of Methanil Yellow*

**Dewi Umaningrum, Dahlena Ariyani, Radna Nurmasari**

Program Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru

Jl. A. Yani Km. 35,8 Banjarbaru 70714 Kalimantan Selatan

E-mail : [dewi\\_umaningrum79@yahoo.co.id](mailto:dewi_umaningrum79@yahoo.co.id)

#### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang komposisi membran optimum pada elektrode selektif ion *Methanil Yellow*. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui komposisi membran optimum campuran antara kitosan, polivinil klorida (PVC) dan dioktilftalat (DOP) pada elektrode selektif ion *Methanil Yellow*. Tahapan awal yang dilakukan adalah pembuatan badan elektrode dan kemudian dilanjutkan dengan melakukan variasi komposisi terhadap membran campuran kitosan, polivinil klorida (PVC) dan dioktilftalat (DOP). Hasil penelitian menunjukkan bahwa komposisi membran optimum kitosan:PVC:DOP sebesar 20:30:50 dengan harga Nernst sebesar 56,82 mV/dekade konsentrasi.

Kata kunci: Komposisi membran, elektrode selektif ion, *methanil yellow*, kitosan, polivinil klorida (PVC), dioktilftalat (DOP)

#### ABSTRACT

*Research on the optimum composition of the membrane ion selective electrode of methanilyellow has been done. The aim of this research to determine the optimum membrane composition of chitosan , polyvinyl chloride (PVC) and dioktilftalat (DOP) on ion selective electrode ofmethanil yellow. Initial stages was made the electrode body and then vary of composition of the mixture membranes of chitosan, polyvinyl chloride (PVC) and dioktilftalat (DOP). The result was showed that the optimum membrane composition of chitosan: PVC : DOP at 20:30:50 with Nerst value 56.82 mV / decade concentration.*

*Keywords: Composition of the membranes, ion selective electrodes, methanil yellow, chitosan, polyvinyl chloride (PVC), dioktilftalat (DOP)*

#### PENDAHULUAN

Dewasa ini makin banyak makanan yang dijual dan makin banyak ragam dan kemasannya. Makanan ini sendiri sebenarnya memegang peranan penting dalam asupan gizi dan energi bagi anak-anak usia sekolah. Namun, tingkat keamanan makanan sangat memprihatinkan. Padahal keamanan makanan menjadi syarat utama yang harus dimiliki oleh para produsen makanan. Banyak terjadi penyalahgunaan

bahan kimia berbahaya oleh produsen pangan jajanan, seperti penggunaan bahan pengawet berupa formalin, boraks, penggunaan bahan pewarna berupa rhodamin B (merah), *Methanil Yellow* (kuning), dan *Malachite Green* (hijau), *tartrazine* serta penggunaan pemanis buatan berupa sakarin dan siklamat.

*Methanil Yellow* yang merupakan zat warna sintesis azo aromatik amin berbentuk serbuk berwarna kuning kecoklatan, larut

dalam air, agak larut dalam benzene, eter, dan sedikit larut dalam aseton. *Methanyl Yellow* umumnya digunakan sebagai pewarna tekstil dan cat serta sebagai indikator reaksi netralisasi asam-basa dengan bobot molekul 375,38 g/mol, larut dalam air, alkohol, sedikit larut dalam benzen, dan agak larut dalam aseton (Merck Index, 2006).

Metode yang digunakan selama ini untuk penentuan *methanyl yellow* dilakukan secara spektrofotometer sinar tampak. Kelemahan dari metode ini adalah diperlukan fasilitas yang cukup canggih serta dituntut tersedianya berbagai pelarut organik, yang biasanya cukup mahal harganya. Di samping itu teknik tersebut juga memerlukan tenaga terampil yang professional sehingga diperlukan metode yang murah, cepat dan sederhana. Hal ini dipenuhi oleh potensiometri Elektode Selektif Ion (ESI). Potensiometri merupakan teknik yang murah yang digunakan dalam klinis laboratorium, lingkungan dan berbagai toksikologi dan dapat pula digunakan dalam bidang fisiologi, bioteknologi dan teknologi pengujian makanan (Atikah, 2011).

Kelebihan yang dimiliki oleh ESI yaitu mempunyai selektivitas dan sensitivitas yang cukup tinggi sehingga pada umumnya tidak memerlukan proses pemisahan terlebih dahulu. ESI adalah suatu sensor elektrokimia yang peka terhadap aktivitas ion larutan yang diukur yang ditandai dengan perubahan

potensial secara reversibel (Bailey, 1976). Untuk menghasilkan ESI ideal dengan respon potensial *Nernstian*, limit deteksi rendah, selektif serta memiliki usia pemakaian yang lama, perlu dilakukan pemilihan bahan aktif dan komposisi bahan penyusun membran yang tepat (Ardakani, 2004). Karakter ini dapat dicapai oleh membran yang mikroporus, bersifat cukup hidrofobik, lentur sehingga memiliki konduktivitas cukup besar. Guibal, 2004 menyebutkan kitosan memiliki karakteristik mampu menghantarkan listrik sehingga membran ESI yang dihasilkan akan memiliki konduktivitas yang baik. Kitosan adalah biopolimer yang memiliki karakteristik kation dan bermuatan positif dalam larutan asam, sedangkan jika dalam larutan alkali, kitosan akan mengendap. Adanya gugus  $-NH_2$  dan  $-OH$  menjadikan kitosan bersifat aktif dan polikationik sehingga dapat berperan sebagai amino pengganti (*ammino exchanger*). Sepasang elektron dari atom N dari gugus amida dan asetilamida mampu berikatan koordinasi dengan ion logam karena asiditas atau protonasi gugus amina utama dalam glukosamin menjadi  $RNH_3^+$  pada struktur kitosan yang merupakan basa lunak (pKa 6.3), diklasifikasikan kitosan sebagai pengkhelat anionik. Gugus  $-NH_2$  mengikat kation pada pH dekat dengan netral, sedangkan pada pH rendah kitosan lebih terprotonasi dan mampu mengikat anion dengan gaya elektrostatik. Perubahan gugus

NH<sub>2</sub> pada kitosan menjadi gugus bermuatan positif -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> di dalam air dalam suasana sedikit asam dari pKa kitosan. Nilai pKa dari kitosan didapat sebesar 6,5 atau berkisar antara 6,2 - 6,8 (Kaban, 2009).

Penggunaan bahan pendukung bertujuan untuk meningkatkan kestabilan mekanik dan homogenitas membran. Beberapa bahan pendukung polimer yang dapat digunakan dalam membran adalah *polivinil klorida* (PVC), *polivinil alkohol* (PVA), *poliamida*, *polieter*, *N-metilol nilon 6*, *polisiklosan* dan PMMA (Brouillet *et al.*, 2009). PVC merupakan bahan pendukung yang banyak digunakan pada membran ESI karena berpori-pori kecil (Lewis, 1997), stabil pada kondisi asam atau basa (Souza, *et al.*, 2006) serta bersifat hidrofobik sehingga tidak mengalami *swelling* (Sombatsri, 2008). PVC memiliki Tg (suhu dimana polimer gelas yang keras menjadi materi dalam keadaan *rubbery*) relatif tinggi yaitu 80 °C sehingga bersifat kaku. Sifat ini diperlukan untuk meningkatkan kekuatan mekanik polimer elektrolit (Souza, 2006). PVC sebagai matriks polimer homogen yang akan membentuk fasa membran yang tidak larut dalam air, tidak mudah menguap. PVC memiliki struktur yang rigid sehingga dengan penambahan material lain dengan berat molekul yang lebih rendah (*plasticizer*) akan merubah sifat PVC rigid menjadi PVC fleksibel (Wilkes, 2005). *Plasticizer* yang digunakan harus bersifat tidak larut dalam air, tidak mudah

menguap, dan dapat menurunkan Tg membran sehingga menghasilkan membran yang fleksibel. Salah satu jenis *plasticizer* yang banyak digunakan sebagai pemlastis PVC adalah DOP. Dioktilftalat (DOP) yang merupakan senyawa organik dengan viskositas yang tinggi (81,4 cp) pada temperatur 20°C, DOP mengandung plastik sekitar 1% - 40% dan mempunyai berat molekul besar (390,56 g/mol) serta tidak larut dalam air (Sax and Lewis, 1987). Selain itu dalam pembuatan membran juga dibutuhkan THF sebagai pelarut campuran membran (Efendy, 2001). THF atau tetrahidrofuran merupakan bentuk larutan eter yang paling polar, larutan ini umum digunakan sebagai pelarut reagen polar. Penggunaan THF dalam pembuatan membran ESI bertujuan untuk menghomogenkan komponen penyusun membran ESI. Pembuatan membran elektroda yaitu dengan menguapkan pelarut THF dari campuran PVC dan bahan elektroaktif yang ditambahkan dengan suatu *plasticizer*. THF memiliki kepolaran yang sedang dan melarutkan berbagai macam senyawa nonpolar maupun polar (Lazo, 2000). Pada artikel ini dilaporkan hasil penelitian tentang komposisi membran optimum pada ESI *Methanil Yellow*.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah potensiometer Fisher Accumet model 955, elektroda pembanding, neraca analitik, pemanas listrik, spektrofotometer UV-Vis, FT-IR (SHIMADZU), pengaduk magnet, batang magnet (stirer), statif, alat gelas/plastik yang lazim digunakan di laboratorium kimia.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *methanil yellow*, asam asetat 3 % (v/v), NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl, akuades, polimer Polyvinylchloride (PVC), pemlastis Dioctylftalat (DOP), pelarut Tetrahydrofuran (THF).

### Prosedur Kerja

#### *Pembuatan Badan Elektrode*

Badan elektroda ini dibuat dari kawat Pt dengan panjang 10 cm dan diameter 0,5 mm, pada kedua ujungnya sepanjang 1,5 cm dibiarkan terbuka sedang bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilena. 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 (HNO<sub>3</sub>) pekat selama 5 menit. Selanjutnya dibilas dengan akuades dan dikeringkan dengan alkohol 96%.

#### *Optimasi Komposisi Membran*

Optimasi membran dilakukan dengan cara membuat membran sebanyak 3 g pada berbagai komposisi perbandingan % berat kitosan : PVC : DOP. Langkah pertama pada proses pencampuran adalah mencampurkan PVC dengan DOP, kemudian diaduk dengan *stirer* hingga merata. Kemudian ditambahkan kitosan secara perlahan dan diaduk hingga homogen selama ± 5 menit. Langkah selanjutnya adalah ditambah dengan THF sebanyak 6 ml kemudian ditambahkan DOP dan diaduk di atas pengaduk elektrik hingga tidak terdapat gelembung udara. Larutan membran yang terbentuk dilapiskan pada kawat Pt dengan cara mencelupkan kawat Pt ke dalam larutan membran selama beberapa saat sampai larutan membran menempel pada kawat Pt, dilanjutkan dengan pengeringan kawat yang telah terlapisi larutan membran di udara terbuka selama 30 menit dan pemanasan dalam oven pada suhu 50°C selama 12 jam. Langkah selanjutnya ESI didinginkan dan diprakondisikan. Pengukuran potensial optimasi komposisi membran dilakukan pada larutan *methanil yellow* pada rentang konsentrasi 10<sup>-1</sup> – 10<sup>-8</sup> M. Potensial yang terbaca ditentukan harga faktor *Nernstnya*, dimana komposisi membran yang menghasilkan harga faktor *Nernst* paling mendekati teoritis merupakan komposisi optimum membran ESI *methanil yellow*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi bahan pembentuk membran sangat mempengaruhi kualitas membran. Beberapa fitur penting lain dari membran PVC seperti jumlah *ionofor*, sifat *plasticizer*, rasio *plasticizer*-PVC berpengaruh signifikan terhadap sensitivitas dan selektivitas ESI

(Ardakani, 2010). Pada penelitian ini dibuat 7 membran dengan beberapa komposisi (% b/b) yang terdiri dari bahan aktif kitosan, bahan pendukung PVC dan DOP sebagai *plasticizer* dan THF sebagai pelarut. Komposisi membran ESI *methanil yellow* dapat dilihat pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Hasil optimasi komposisi membran

Komposisi Membran	Komposisi Bahan (%)			Harga Potensial								Harga Nernst	R <sup>2</sup>
	Kito san	P V C	D O P	1	2	3	4	5	6	7	8		
A	20	30	50	228,3	302	359,3	398,6	243,3	278	245,3	276	56,82	0,982
B	50	20	30	189,2	223,2	278,6	324,8	255,6	245,2	211,7	245,9	46,22	0,992
C	20	50	30	178,2	251,2	282,9	301,8	289,7	219,2	226,9	252,8	40,25	0,913
D	40	30	30	106,3	163	221	241,6	250,3	255,3	262,7	306,7	46,40	0,964
E	60	20	20	152	161	243	251	263	271	277	285	37,9	0,8692
F	20	20	60	221	292	349	372	267	277	251	267	51	0,9562
G	20	60	20	419	458	486	491	493	502	526	508,33	24,4	0,9095

Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa membran dengan komposisi kitosan : PVC : DOP = 20% : 30% : 50% merupakan komposisi optimum dari beberapa variasi komposisi yang telah dilakukan, karena memberikan harga faktor Nernst sebesar 56,82 mV/dek, paling mendekati faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV/dek untuk anion monovalen. Penggunaan jumlah kitosan yang lebih sedikit menghindari sifat *swelling* kitosan. Ketika membran mengalami *swelling* maka ion-ion  $\text{SO}_3^-$  yang terikat pada fasa membran akan berdifusi meninggalkan membran dan memberikan peluang bagi

molekul-molekul pelarut (air) untuk mengisi volume bebas polimer.

Bila ditinjau dari segi besarnya % komposisi perbandingan polimer PVC dan pemlastis DOP yang ditambahkan mempengaruhi kinerja membran. Menurut Faridbod, *et al.*, (2007), membran polimer yang digunakan sebagai sensor ion memiliki kandungan matrik sekitar 30-33% PVC dan 60-66% pemlastis DOP atau memiliki perbandingan 1 : 2. Pada komposisi ini DOP sebagai pemlastis mampu menurunkan nilai tegangan relatif dari PVC (2,60 N/mm<sup>2</sup>) dengan cara memutus interaksi antar rantai

PVC sehingga membran memiliki tingkat kelenturan optimum. Hal ini akan memudahkan pergerakan ion untuk mencapai kesetimbangan pada antarmuka membran dengan larutan analit, akibatnya respon ESI meningkat. Pada komposisi membran no 6 dengan kitosan : PVC : DOP (20%-20%-60%) jumlah DOP yang diberikan berlebihan sehingga membuat membrane kurang hidrofobik dan menyebabkan bahan aktif kitosan lepas kelarutan analit. Hal ini menyebabkan proses pertukaran ion sulfat pada antarmuka membran menjadi terhambat sehingga dapat menurunkan respon potensial. Pada komposisi membran no 7 dengan kitosan : PVC : DOP (20%-60%-20%) harga Nernst sangat jauh dari harga Nernst teoritis, hal ini disebabkan pemberian jumlah PVC yang berlebih. Besarnya komposisi PVC yang diberikan akan menyebabkan struktur kitosan dalam membrane juga dapat menjadi rapat dan kaku sehingga proses pertukaran ion-ion menjadi lebih sedikit dan mengakibatkan respon potensial menjadi kecil.

## KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa komposisi membran optimum ESI *methanil yellow* adalah pada kitosan:PVC:DOP sebesar 20:30:50 dengan harga Nernst sebesar 56,82 mV/dekade konsentrasi.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terimakasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional yang telah membiayai penelitian ini melalui Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor: 056/UN8.2/PL/2015.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ardakani, M. M. Zare, H. R. Nasirizadeh, N. Safari, J. 2004. Highly Selective Lead (II) Membrane Electrode Based on New Oxim Phenyl 2-Keto Methyl Quinoline (OPKMQ). *Dept of Chem.* **49**(4):228-230.
- Atikah, W. Sulistyarti, L. Budi, Sumarlina. 2011. *Potentiometric PVC Membrane Sensor for Thiocyanate Based on Chitosan as a Carrier in a Coated-Wire membrane Electrode.* Chemistry Departement of Mathematical and Natural Sciences Faculty, Brawijaya. Malang. Indonesia.
- Bailey, P. L. 1976. *Analysis With Ion Selective Elektrodes.* Heyden and Son Ltd., Britain, pp 35-36, 55-57
- Brouillet, S., Fugi, Jean-luc. 2009. Solution to reduce release behavior of plasticizers out of PVC made equipment binary blends of plasticizers and thermal treatment. *Journal of polym. Bull.* **62**: 843-854.
- Efendy, H. M. 2001. *Modifikasi Penggunaan Asam Oleat pada Matriks PVC.* Tesis Program pasca Sarjana USU. Medan
- Faridbod F., P. Norouzi, R. Dinarvand, M. R. Ganjali, 2008. Development in the Field of Conducting and Nonconducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions Over the Past Decade. *Journal of Sensor.* **8**: 2331-2412.
- Guibal, E. 2004. Interactions of Metal Ions With Chitosan-Based Sorbents: A Review. *Sep. Purif. Techno.* **38**: 43-74.

- Kaban, J. 2009. *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. USU : Medan.
- Lazo, A. R, M. Bustamante, M. A. Arada, J. Jiménez, Yazdani-Pedram Zobeiri, Mehrdad. 2000. *Construction and Characterization of a Lead(II) Ion Selective Elektroda with 1-furoil-3,3-diethylthiourea as Neutral Carrier*. Laboratory of Analytical Chemistry, Institute of Materials, University of Havana.
- Lewis, R. J. 1997. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. Van Nonstrand Reinhold: New York.
- Sax, N. I. and R. J. Lewis. 1987. *Howley's Condensed Chemical Dictionary*. Van Nostrand Reinhold Co. New York
- Sombatsri, S. 2008. *Preparation Of Optical Sensing Membrane Based On Dye Immobilization For The Determination Of Cobalt (II) Ion*. A Thesis of Master of Science in Chemistry Suranaree University of Technology.
- Souza. 2006. *Vibrational Aracterization Of Plasticized PVC By FTIR And FTRAMAN*. Universidade de São Paulo.
- Wilkes E. C, J. W. Summers, C.A. Daniels, M.T. Berard, 2005. *PVC Handbook*. Hanser Publishers. Munich.