

DESAIN ELEKTRODA SELEKTIF ION UNTUK LOGAM TIMBAL(II) (ESI-Pb(II)) MENGGUNAKAN IONOFOR p-t-BUTILKALIKS[4]ARENA

Awaluddin IP¹, Abd.Wahid Wahab², dan Maming²

¹ Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Alauddin Makassar

² Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin

Email:

Abstract: *This study aims to determine the design pattern ESI-Pb (II) with ionophores pt-butylkaliks [4] arena. In this study, ion selective electrode is designed for the determination of lead (II) (ESI-Pb (II)) using ionophores pt-butylkaliks [4] arenas and diimmobilasi on a matrix of polyvinyl chloride (PVC) in the membrane ESI-Pb (II). The results showed a design pattern ESI-Pb (II) with ionophores pt-butylKaliks [4] arena is best to ESI with membrane composition (% by weight), namely: (pt-butylKaliks [4] arena: KTCPB: DOS: PVC) is 3 : 2: 60: 35 with the Nernst factor: 27.61 mV / decade*

Keywords: *ion selective electrode, ionophores, ion Pb²⁺, potentiometry*

1. PENDAHULUAN

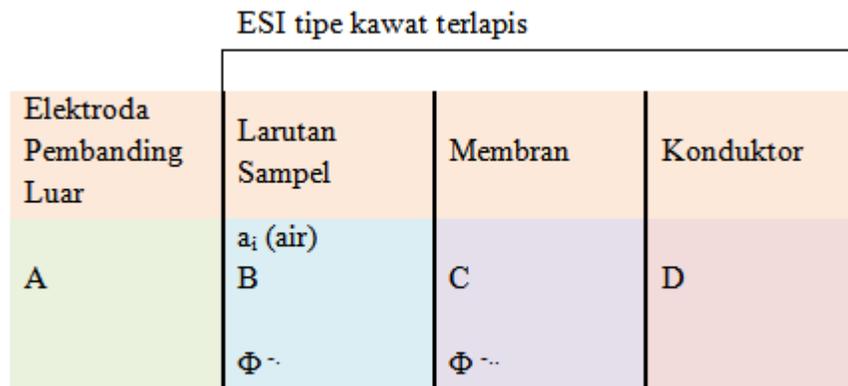
Air merupakan senyawa kimia yang sangat penting bagi kehidupan umat manusia dan makhluk hidup lainnya dan fungsinya bagi kehidupan tersebut tidak dapat digantikan oleh senyawa lainnya. Hampir semua kegiatan yang dilakukan manusia membutuhkan air, mulai dari membersihkan diri (mandi), membersihkan ruangan tempat tinggalnya, menyiapkan makanan dan minuman sampai dengan aktivitas lainnya (Ahmad, 2004).

Salah satu jenis bahan pencemar di perairan yang berbahaya berupa logam berat. Daya racun yang dimiliki oleh bahan aktif logam berat akan bekerja sebagai penghambat kerja enzim dalam proses fisiologis atau metabolisme tubuh (Fardiaz, 1995). Selain itu bahan beracun tersebut dapat terakumulasi dalam tubuh yang akan mengakibatkan gangguan kesehatan. Salah satu jenis logam berat yang dapat menimbulkan gangguan kesehatan serius adalah timbal (Pb), atau biasa dikenal dengan timah hitam. Keberadaan timbal dalam tubuh dapat berpengaruh dan mengakibatkan berbagai gangguan fungsi jaringan dan metabolisme (Heryando, 2004).

Menanggapi permasalahan tersebut, perlunya suatu metode kontrol yang handal untuk memonitoring terhadap pencemaran Pb di lingkungan. Kontrol lingkungan perairan ini akan mengantisipasi dampak buruk dari suatu pencemaran lingkungan melalui upaya pengelolaan. Salah satu upaya pengelolaan tersebut adalah dengan pengembangan metode analisis yang tepat

dengan pertimbangan bahwa tidak adanya metode yang sesuai, efek gangguan analisa, mahal, tingkat kepekaan kurang, tidak selektif, dan kinerja yang belum teruji.

Elektroda selektif-Ion (ESI) adalah suatu sensor elektrokimia yang peka terhadap aktivitas ion larutan yang diukur yang ditandai dengan perubahan potensial secara reversibel. Pengukuran secara potensiometri dengan elektroda selektif ion (ESI) memiliki keunggulan antara lain: analisis cepat, akurat, selektivitas yang tinggi, sehingga tidak perlu pemisahan, jangkauan pengukuran yang luas serta biaya analisis yang rendah (Bailey, 1976). Adanya kelemahan dalam ESI tipe tabung menimbulkan usaha untuk menyederhanakan konstruksi ESI dengan mengganti sistem pembanding dalam menggunakan konduktor elektronik berupa kawat logam, sehingga menghasilkan konsepsi sel asimetris tipe kawat terlapis seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Susunan skematis sistem pengukuran potensiometri aktivitas ion dalam larutan yang terdiri dari ESI tipe kawat dari ESI tipe kawat terlapis dan elektroda pembanding luar

Pada umumnya membran polimer dilapiskan pada konduktor elektronik dalam bentuk kawat Pt, Ag, dan Cu atau batang grafit. Polimer PVC, poli asam metakrilat atau poli vinil benzil klorida, dengan atau tanpa pemlastis digunakan sebagai pendukung membran. Kelebihan ESI tipe kawat terlapis ini antara lain: karakteristik sama dan kadang-kadang lebih baik dibandingkan tipe tabung, berukuran kecil (Φ 1-2 mm), volume sampel yang diperlukan sedikit, konstruksinya sederhana sehingga mudah dibuat, harganya relatif lebih murah serta penggunaannya dapat sekali pakai. ESI ini dapat digunakan dalam posisi miring (cocok untuk pengukuran *in vivo*) dengan usia pemakaian lebih dari enam bulan (Cunningham, 1986 dan Cha dkk., 1991).

Agar metode analisis potensiometri menjadi selektif di dalam analisis ion logam, maka sangat diperlukan senyawa ionofor yang dapat digunakan sebagai ionofor dalam komponen membran elektroda ESI. Kaliks[n]arena adalah salah satu golongan senyawa makrosiklik yang sangat potensial digunakan sebagai ionofor pada analisis kadar ion logam berat Timbal (Pb) dengan ESI membran cair karena strukturnya menyerupai keranjang (Gutsche,1998). Penelitian ini ditujukan untuk pembuatan ESI-Pb(II) sebagai metode analisa yang akurat, selektif, dan murah.

2. METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah ion logam Pb(II), *p-t*-butilkaliks[4]arena dari Aldrich, *plasticizer* dioktil sebakat (DOS), *poly(vinyl chloride)* (PVC), tetrahidrofurana (THF)(E. Merck) air bebas ion, AgCl, KCl, kawat Ag, kawat Cu, kawat Platina, kalium tetrakis(4-*chlorophenyl borate*) (KTCPB) dari Aldrich. Alat-alat yang akan digunakan adalah *stirrer*, mantel pemanas, Labu alas bulat, neraca analitik, Pendingin tegak, pipet ukur berbagai ukuran (Pyrex), gelas ukur (Pyrex), gelas kimia (Pyrex), pipet mikro (Pyrex), pH meter, potensiometer, ESI-Pb(II), oven, *stopwatch*.

Prosedur Kerja

Pembuatan larutan standar Pb(II) 10^{-1} – 10^{-9} M

Sebanyak 33,12 g Pb(NO₃)₂ ditimbang dengan teliti lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan dilarutkan dengan *aquadest* hingga tepat volumenya. Selanjutnya larutan ini diencerkan secara bertingkat dari konsentrasi 10^{-1} - 10^{-9} M.

Pembuatan membran cair berpendukung PVC

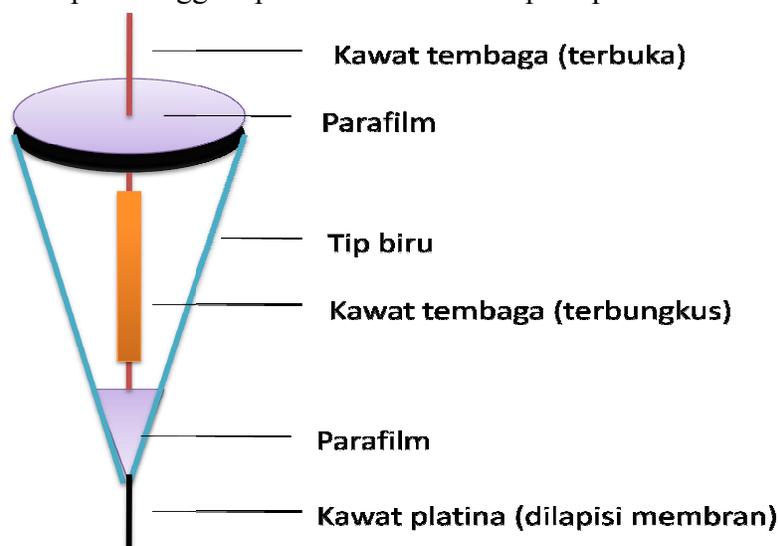
Membran cair berpendukung PVC dibuat dengan cara melarutkan sejumlah senyawa dengan berbagai perbandingan berat tertentu menurut prosedur Fakhari dkk. (1997) yang terdiri dari: senyawa ionofor, yaitu senyawa turunan *p-t*-butilkaliks[4]arena (20,5 mg, 6,0 % berat), *plasticizer* dioktil sebakat (DOS) (184,6 mg, 59,5 % berat), dan PVC (105,3 mg, 34,2 % berat) dengan THF (5 mL) dalam botol 10 mL lalu campuran diaduk merata. Dalam penelitian ini dilakukan berbagai perlakuan variasi komposisi seperti disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Komposisi ESI dengan Ionofor : *p-t*-butilkaliks[4]arena

No	Ionofor	KTCPB	DOS	PVC
1.	2 %	3 %	60 %	35 %
2.	3 %	2 %	60 %	35 %
3.	4 %	1 %	60 %	35 %

Desain elektroda kawat terlapis (EKT)

Kawat tembaga (Cu) terlapis dengan plastik dipotong dengan ukuran: panjang 5 cm dan diameter 1,5 mm. Kawat ini disambungkan dengan kawat platina (Pt) berukuran: panjang 2,5 cm dan diameter 0,2 – 0,4 mm, dengan cara pateri menggunakan kawat timah (Sn). Tip biru ukuran 1 mL digunakan untuk badan elektroda. Pada masing-masing ujung badan elektroda dilitkkan plastik parafilm sebagai penahan kawat Cu dan kawat Pt (Wahab, 2006). Badan elektroda ini siap digunakan untuk pengukuran potensial dengan cara menjepit kawat Cu pada kabel koaksial yang dihubungkan ke potensiometer yang dibuat sedemikian rupa sehingga diperoleh konstruksi seperti pada Gambar 1.



Gambar 2. Desain elektroda kawat terlapis (EKT)

Pengamatan potensial

Pengamatan potensial (E, mV) dilakukan dengan pengukuran larutan standar Pb(II) pada konsentrasi 10^{-9} - 10^{-1} M. Sebelum pengukuran, ESI dikondisikan terlebih dahulu dengan larutan standar Pb(II) 0,1 M selama 1 malam atau sampai potensial yang ditunjukkan konstan.

Susunan alat dalam sel elektrokimia terdiri dari katoda ESI, anoda SCE, dan ion *analyzer* pH/mV-meter untuk memonitor potensial. Pengamatan potensial (E, mV) dalam sel dimulai dari larutan standar Pb(II) konsentrasi

rendah (10^{-9} M) menuju konsentrasi tinggi (10^{-1} M), dan hubungan E (mV) dengan $-\log [\text{Pb(II)}]$ sesuai persamaan (2.7) yang diturunkan untuk ion-ion sebagai berikut:

$$E = E^{\circ} + S \log [\text{Pb(II)}]$$

Dari persamaan (3.1) dapat ditunjukkan bahwa E (mV) adalah potensial yang dihasilkan sel, E° (mV) potensial standar reduksi ion-ion Pb(II) terhadap ESI-Pb(II) dengan EKT, konsentrasi larutan standar Pb(II) dalam $-\log [\text{Pb(II)}]$ (dekade), dan S (slop) adalah faktor Nernst atau kepekaan ESI-Pb(II).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh perbandingan komposisi berat bahan ionofor *p-t-butylKaliks[n]arena* ($n= 4$ dan 6), pemplastis Dioctyl sebacate (DOS), matriks Polyvinyl chloride (PVC) dan anionic site (Kalium tetrakis(4-chloro phenyl)borate) yang dilarutkan dalam tetrahydrofuran (THF) sangat berperan penting. Nilai kemiringan kurva (faktor Nernst) yang mendekati nilai teoritis sebesar 29,59 mV/decade digunakan untuk memilih komposisi terbaik bahan dari desain membran.

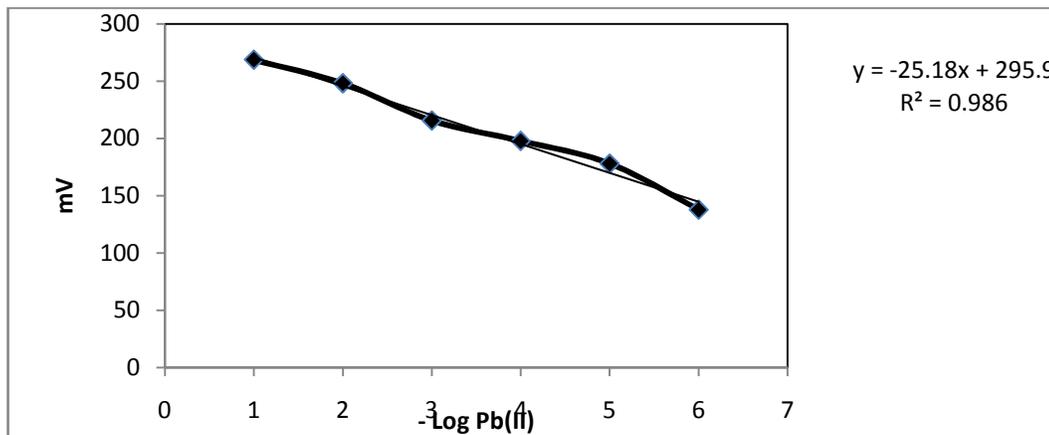
Pada konsentrasi tertentu penggunaan ionofor *p-t-butylKaliks[4]arena* sebagai ligan pembentuk kompleks dan anionic site (Kalium tetrakis(4-chloro phenyl)borate) sebagai penyeimbang ion sangat berpengaruh terhadap harga faktor Nernst. Beberapa peneliti sebelumnya mengungkapkan bahwa kinerja ESI berbasis PVC dapat ditingkatkan dari pengaruh *anionic site*. Kriteria yang dipilih untuk menentukan elektroda terbaik adalah didasarkan pada nilai kemiringan kurva (slope) yang paling mendekati faktor Nernst teoritis.

Berikut adalah data potensial (mV) dari pengamatan yang dilakukan dengan menggunakan variasi komposisi membran.

Tabel 2. Faktor Nernst dan kisaran pengukuran ESI-Pb(II) dengan komposisi *p-t-butylKaliks[4]arena* : KTCPB : DOS : PVC = 2%:3%:60%:35 %

No	$[\text{Pb}^{2+}]$ (M)	$-\log \text{Pb}^{2+}$	Potensial (mV)
1	10^{-9}	9	183.1
2	10^{-8}	8	166.8
3	10^{-7}	7	158.7
4	10^{-6}	6	138
5	10^{-5}	5	178.1
6	10^{-4}	4	197.9
7	10^{-3}	3	215.7
8	10^{-2}	2	248.2

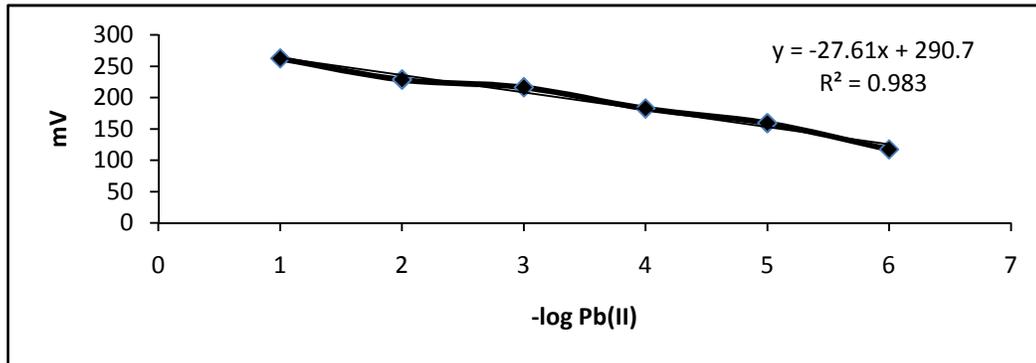
9	10^{-1}	1	268.7
Faktor Nernst		25,18 mV/decade	
E^0 (K)		295.9	
R^2		0,986	
Kisaran Pengukuran		$10^{-6} - 10^{-1}$	



Gambar 3. Kurva potensial (mV) terhadap $-\log Pb^{2+}$ ESI Pb(II) dengan komposisi *p-t-butylKaliks[4]arena* : KTCPB : DOS : PVC = 2% : 3% : 60% : 35 %

Tabel 3. Faktor Nernst dan kisaran pengukuran ESI-Pb(II) dengan komposisi *p-t-butylKaliks[4]arena* : KTCPB : DOS : PVC = 3%:2%:60%:35 %

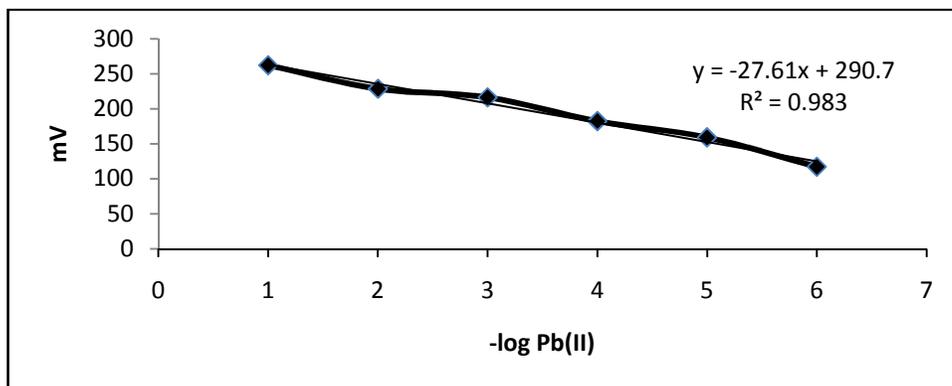
No	$[Pb^{2+}]$ (M)	$-\log Pb^{2+}$	Potensial (mV)
1	10^{-9}	9	160.7
2	10^{-8}	8	129.4
3	10^{-7}	7	124.6
4	10^{-6}	6	117.8
5	10^{-5}	5	158.9
6	10^{-4}	4	182.2
7	10^{-3}	3	210
8	10^{-2}	2	228.3
9	10^{-1}	1	261
Faktor Nernst		27,61 mV/decade	
E^0 (K)		290,7	
R^2		0,983	
Kisaran Pengukuran		$10^{-6} - 10^{-1}$	



Gambar 4. Kurva potensial (mV) terhadap $-\log \text{Pb}^{2+}$ ESI Pb(II) dengan komposisi *p-t-butylKaliks[4]arena* : KTCPB : DOS : PVC = 3% : 2% : 60% : 35 %

Tabel 4. Faktor Nernst dan kisaran pengukuran ESI-Pb(II) dengan komposisi *p-t-butylKaliks[4]arena* : KTCPB : DOS : PVC = 4%:1%:60%:35%

No	$[\text{Pb}^{2+}]$ (M)	$-\log \text{Pb}^{2+}$	Potensial (mV)
1	10^{-9}	9	156.6
2	10^{-8}	8	129
3	10^{-7}	7	124.6
4	10^{-6}	6	122.4
5	10^{-5}	5	149.3
6	10^{-4}	4	155.2
7	10^{-3}	3	208.6
8	10^{-2}	2	221.5
9	10^{-1}	1	246.3
Faktor Nernst		27,61 mV/decade	
E^0 (K)		290,7	
R^2		0,983	
Kisaran Pengukuran		$10^{-6} - 10^{-1}$	



Gambar 5. Kurva potensial (mV) terhadap $-\log \text{Pb}^{2+}$ ESI Pb(II) dengan komposisi *p-t-butilKaliks[4]arena* : KTCPB : DOS : PVC = 4% : 1% : 60% : 35%

Variasi komposisi membran yang dipakai dalam penelitian ini beserta data pengamatan adalah sebagai berikut :

Tabel 5. Perbandingan komposisi membran terhadap faktor Nernst Ionofor : *p-t-butilkaliks[4]arena*

No	Ionofor	KTCPB	DOS	PVC	Slope	Intersep	R ²
1.	3 %	2 %	60 %	35 %	32,23	322,5	0,972
2.	4 %	1 %	60 %	35 %	30,77	320,8	0,984
3.	5 %	1 %	59 %	35 %	32,77	324,2	0,956

Dari tabel di atas, dapat diamati bahwa pada komposisi kedua yang memiliki nilai faktor Nernst yang terdekat dengan nilai teoritis 29,59 mV/decade, sehingga pada komposisi kedua baik untuk ionofor *p-t-butilkaliks[4]arena* merupakan komposisi optimal dalam membuat ESI.

Pada konsentrasi tertentu penggunaan ionofor *p-t-butilKaliks[4]arena* sebagai ligan pembentuk kompleks dan anionic site (Kalium tetrakis(4-chloro phenyl)borate) sebagai penyeimbang ion sangat berpengaruh terhadap harga faktor Nernst. Beberapa peneliti sebelumnya mengungkapkan bahwa kinerja ESI berbasis PVC dapat ditingkatkan dari pengaruh *anionic site* (Shamsipur, 2001). Kriteria yang dipilih untuk menentukan elektroda terbaik adalah didasarkan pada nilai kemiringan kurva (slope) yang paling mendekati faktor Nernst teoritis.

Komposisi matriks yang relative tetap (sekitar 30 % PVC dan sekitar 60 % DOS), maka komposisi yang menentukan respon hanya ditentukan oleh komposisi bahan aktif (sekitar 10 %). Dalam penelitian ini digunakan bahan aktif membran yang terdiri dari ionofor *p-t-butilkaliks[4]arena* serta *anionic*

site KTCPB. *Anionic site* berperan untuk memperbaiki karakteristik elektroda, menurunkan resistensi membran dan mempersingkat waktu respon (Zolotov,1997).

Membran dengan komposisi 30 % PVC dan 60 % DOS tampaknya memiliki kelenturan dan porositas yang optimal untuk memakai fasa *p-t-butylKaliks[n]arena* ($n= 4$ dan 6) dan KTCPB di dalam membran. Kedua sifat fisik ini merupakan sifat fisik yang diperlukan untuk mengetahui lipofilitas membran.

Setiap macam logam mempunyai kespesifikan atau selektivitas yang berbeda-beda tergantung pada komposisi membran. Membran ESI yang baik harus memiliki komposisi bahan-bahan aktif yang dapat berikatan dengan analit pada permukaan membran-larutan sampel dengan reaksi yang cepat, reversible dan selektif (Buhlmann, 1998). Interaksi ion Pb(II) dengan ionofor dipengaruhi oleh ukuran lubang cincin (Cavity), jumlah dan posisi atom-atom donor elektron serta sifat ionofor.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa Elektroda selektif ion (ESI) Timbal (II) telah didesain dengan perbandingan komposisi membran (% berat) yaitu : (*pt-butylKaliks[4]arena* : KTCPB : DOS : PVC) adalah 3 : 2 : 60 : 35 memiliki nilai faktor Nernst sebesar 30,77 mV/dekade yang merupakan nilai faktor Nernst yang terdekat dengan nilai Nernst teoritis untuk logam Pb^{2+} (29,59 mV/dekade).

Daftar Pustaka

- Bailey. P L., 1976, *Analysis with ion-selective electrodes*, Heyden and Sons, New York.
- Buhlmaa, P., Pretsch, E., Bakker, E.,1998. *Carrier-based Ion Selective Electrodes and Bulk Optodes (2). Ionophores for Potentiometric and Optical Sensor*, Chem. Review, 98, 1593-1687
- Cunningham, L. 1986. *Coated Wire Ion Selective Electrodes. Anal. Chim. Acta.* 180, 271 – 279
- Cha, G. S., Liu, Meyerhoff, M. E., Cantor, H. C., Midgley, A. R., Goldberg, H. D., and Brown, R. B. 1991. *Electrochemical Performance, Biocompatibility, and Adhesion of New Polimer Matrices for Solid State Ion Sensors. Anal. Chim. Acta.* 63, 1665 – 1672.
- Fardiaz,S., 1995. *Polusi Air dan Udara*, Penerbit Kanisius, Yogyakarta,
- Heryando, P., 2004. *Pencemaran Dan Toksikologi Logam Berat*. PT Rineka Cipta. Jakarta.

- Gutsche, C.D., 1998, *Calixarenes Revisited*, Monograph in Supramolecular Chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Wahab, A. W. 2006. *Studi Kinerja Sensor Potensiometrik: Elektroda Selektif Ion Zn(II), Cd(II), dan Hg(II) dengan Ionofor DBDA 18C6 Terhadap Analisis Pencemaran Sedimen Laut Kawasan Pesisir Pantai Makassar*. Disertasi. Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin, Makassar.
- Zolotov, Y, A., 1997, *Macrocyclic Compound in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 143,229,306,309.