

Pembuatan Elektroda Selektif – Ion Cu (II) Dari Kitosan-Polietilen Oksida

Saharman Gea
Andriyani
Sovia Lenny

Program Studi Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan
Universitas Sumatera Utara

BAB I PENDAHULUAN

1. 1. Latar Belakang

Elektroda selektif-Ion (ESI) adalah suatu sensor elektrokimia yang peka terhadap aktivitas ion larutan yang diukur yang ditandai dengan perubahan potensial secara reversibel (Bailey, 1976). ESI mendapat perhatian yang luas dari para peneliti karena alat ini mudah perakitanya, pemakaiannya sederhana dan larutan contoh yang berwarna tidak berpengaruh sampai pada batas tertentu.

ESI pertama sekali dibuat dan membran kaca yang telah digunakan untuk mengukur pH larutan (Bailey, 1976). Dari penemuan ini dikembangkan ESI untuk penentuan konsentrasi dari berbagai logam seperti Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} (Moss, dkk. 1975; Evans, 1987) dan logam-logam berat seperti Cu^{2+} , Pb^{2+} , dan Cd^{2+} (Cobben, dkk., 1992).

Telah banyak dilaporkan pembuatan ESI yang peka terhadap ion Cu(II) dengan menggunakan membran dari berbagai bahan polimer, semikonduktor dan campuran logam diantaranya: $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$ yang dibuat dengan metode pengendapan (Edmonds, 1987). Campuran logam ini mudah teroksidasi di udara dan ion Ag(I) sangat mengganggu dalam analisis ion Cu(II). Membran gelas kalkogenida Cu-Ag-As-Se telah digunakan untuk menentukan ion Cu(II) dalam air alam, limbah pabrik dan dalam proses kontrol produksi hidrometalik. Namun hasil analisis sangat terganggu bila ada ion Fe(III) dalam contoh (Vlasov. Yu. G., dkk., 1994). Senyawa Kaliks [4] arena yang memiliki empat gugus tiokarbamoil bermatriks polivinilklorida (PVC) adalah peka terhadap ion Cu (II), tetapi ion klorida sangat mengganggu dalam analisis. Hal ini disebabkan karena partisi ion klorida lebih tinggi terhadap membran dibanding ion Cu (II) (Cobben, dkk., 1992). Bahan-bahan yang mengandung gugus aktif dengan adanya elektron bebas lebih banyak digunakan.

Membran kitosan sangat baik digunakan sebagai alternatif lain dari membran elektroda yang selektif terhadap ion Cu(II) karena kemampuannya membentuk kompleks oleh tersedianya pasangan electron bebas dari gugus amin (Morf, dkk., 1991). Untuk membuktikan bahwa Cu(II) telah terikat pada gugus amil dengan mengamati pergeseran serapan gugus amin sebelum dan sesudah ion Cu(II) dimasukkan.

Salah satu kekurangan dari elektroda membran kitosan adalah kebocorannya yang menyebabkan larutan-dalam (internal-solution) dapat jatuh ke dalam larutan uji. Membran kitosan memiliki ketahanan sobek yang rendah dan untuk mencegah hal ini maka digunakan polietilen oksida (PEO) sebagai penguat dengan menambahkan pemlastis.

Banyak elektroda dari pH meter yang tidak berfungsi lagi di Laboratorium Analitik Jurusan Kimia FMIPA USU Medan. Bagian dari membran padat yang tidak berfungsi tersebut digantikan dengan membran yang dirancang untuk mengukur

aktivitas ion Cu(II) dalam larutan contoh. Hal inilah yang mendorong untuk melakukan penelitian ini.

1.2. Perumusan Masalah

Membran yang digunakan sebagai ESI Cu(II) harus mempunyai respon yang tinggi terhadap perubahan aktivitas Cu(II) dalam larutan uji dan konduktivitas tinggi. Masalah yang timbul untuk membuat membran seperti tersebut di atas adalah berapa perbandingan optimum antara kitosan dengan polietilen oksida sebagai penguat dan jumlah etilen karbonat sebagai pemlastis agar diperoleh konduktivitas optimum serta melihat bagaimana karakteristik membran setelah didop dengan ion Cu(II).

BAB II . TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Elektroda Selektif-Ion

Elektroda selektif-ion (ESI) merupakan suatu alat yang digunakan untuk menentukan secara kuantitatif dari ion-ion, molekul-molekul atau spesi-spesi tertentu, karena elektroda tersebut merupakan elektrokimia yang akan berubah secara reversibel terhadap perubahan keaktifan dari spesi-spesi yang diukur (Buchari, 1983). Pada dasarnya cara analisis dengan menggunakan elektroda selektif ion adalah menentukan potensial dari larutan yang akan diukur sehingga penentuan dengan cara ini termasuk di dalam metode potensiometri (Morf, 1981).

Membran adalah bagian yang terpenting dari ESI. Berbagai definisi membran telah dikemukakan. Membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan (Laksminarayanaiah,1976). Sejumlah persyaratan telah ditetapkan sebagai petunjuk bagi pemilihan bahan polimer yang dapat didop untuk digunakan sebagai membran elektroda pada baterai, peralatan elektronik, sensor, elektroda tenodifikasi, generator tenoelektrik dan elektrokimia vakum tinggi. Polimer yang baik digunakan sebagai ion induk (*host ion*) adalah:

1. Polimer yang mempunyai gugus yang mampu menyumbangkan elektron guna membentuk ikatan koordinasi dengan kation garam dopan. Interaksi ini terjadi bila polimer mempunyai pasangan elektron bebas yang disediakan oleh atom nitrogen, oksigen, sulfur atau klor.
2. Polimer yang mempunyai rantai fleksibel sehingga atom dopan dapat dengan mudah terikat pada polimer aktif.
3. Polimer yang memiliki densitas energi kohesi yang tinggi dan suhu transisi gelas(T_g) yang rendah (Gray, 1991).

2.2. Kitosan

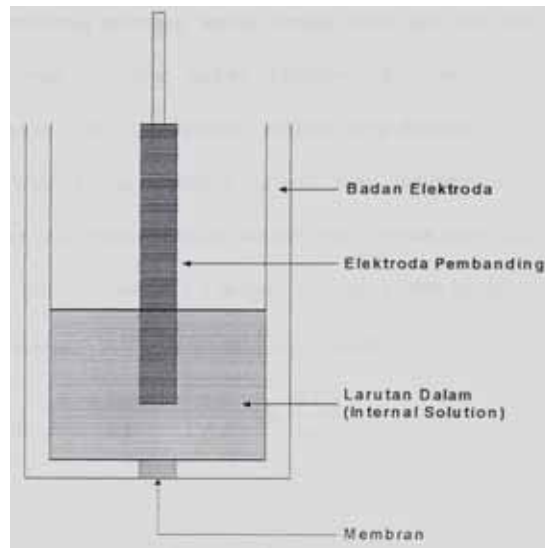
Kitosan sebagai molekul poliglukosamina yang diperoleh dari deasetilasi kitin, telah memenuhi persyaratan sebagai ion induk yang baik. Sepasang elektron bebas yang disediakan oleh atom N dari gugus amina dan asetilamida mampu mengadakan ikatan koordinasi dengan Cu(II). Walaupun dalam keadaan murni kitosan bersifat kurang konduktif, tetapi apabila berkomplek dengan logam menjadi sebaliknya (Kasim dan Low, 1989). Kitosan juga dapat dengan mudah dibentuk menjadi membran tipis (Hassan, dkk., 1996) dan telah digunakan sebagai ESI Fe(III) dengan menggunakan PVC sebagai matriksnya (Subban, dkk., 1996). Namun, sampai saat belum ditemukan laporan tentang kitosan yang didop dengan ion logam Cu(II) dengan polietilen oksida sebagai penguat dan penelitian tentang konduktivitasnya yang digunakan sebagai membran ESI Cu(II).

Untuk meningkatkan konduktivitas membran kitosan, beberapa teknik telah

dikembangkan diantaranya dengan menambahkan sejumlah tertentu logam ke dalam membran. Logam yang ditambahkan ini disebut sebagai logam dopan. Ada dua cara pendopan yang sering dilakukan yaitu dengan penambahan langsung dopan pada saat pembuatan membran, dan dengan perendaman pada larutan dopan. Pendopan dengan perendaman akan memberikan membran konduktif yang merata pada seluruh bagian permukaan sehingga sensitivitasnya meningkat, tahan lama, dan reproduksibel (Yang, dkk., 1997). Konsentrasi jajan khas pada setiap membran hingga diperoleh konduktivitas yang optimum (Lozano, dkk., 1996).

Cara lain untuk meningkatkan konduktivitas membran kitosan adalah dengan menambahkan sejumlah tertentu pemlastis, baik untuk polimer aktif maupun untuk polimer penguatnya. Hal ini dilakukan agar kelenturan dan kelembutan membran meningkat sehingga rantai-rantai polimer bergerak bebas serta memperbaiki kontak permukaan antara logam dopan dengan polimer aktifnya (Golodnitsky, dkk., 1996). Pemlastis yang ditambahkan ke dalam bahan plastik bertujuan untuk memperbaiki sifat alir, memudahkan pemrosesan, dan mengurangi kerapuhan.

EST terdiri dari empat bagian penting yaitu membran, elektroda pembanding, badan elektroda dan larutan-dalam. Membran elektroda dan elektroda pembanding masing-masing bertindak sebagai setengah sel Galvani. Antara kedua sel elektroda ini biasanya dihubungkan dengan jembatan garam, tetapi secara praktis sering diletakkan dalam satu tabling tanpa jembatan garam yang dihubungkan dengan larutan elektrolit (Morf. 1981) seperti terlihat pada Gambar 2.1 di bawah ini.



Gambar 2.1 Skema Elektroda Selektif-Ion

Membran yang dipergunakan harus bersifat inert terhadap larutan uji, selektif terhadap ion tertentu, memiliki kepekaan yang baik, memenuhi harga faktor Nernst dan dapat dicetak sesuai dengan ukuran yang diinginkan. Badan elektroda harus mempunyai tahanan yang tinggi sehingga tidak dialiri arus listrik, tidak bereaksi dengan larutan-dalam dan larutan yang diuji. Larutan-dalam juga tidak melarutkan membran serta menjadi penghubung yang baik antara elektroda pembanding dengan membran.

Telah banyak teori yang dikemukakan untuk menentukan timbulnya potensial elektroda membran. Setiap membran akan memberikan mekanisme yang berbeda untuk timbulnya potensial sesuai dengan jenis dan sifat dari membran. Namun secara umum diketahui bahwa timbulnya potensial membran akibat perbedaan

konsentrasi antara dua larutan elektrolit yang dipisahkan oleh membran (Pungor, dkk., 1970). Untuk membran berpori yang semipermeabel, timbulnya potensial adalah karena terjadinya difusi ion-ion pada lapisan permukaan membran. Bila terjadi difusi antara larutan (1) dengan aktivitas a_1 dan larutan (2) dengan aktivitas a_2 maka besarnya potensial difusi (E_{difusi}) adalah :

$$E_{\text{difusi}} = \frac{2,303RT}{F} \times \frac{t_{\pm}}{Z_{\pm}} \times \log \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

dengan :

- t_{\pm} = Bilangan pemindahan kation (+) dan anion (-).
- R = tetapan gas ideal
- T = temperatur mutlak
- F = tetapan Faraday
- Z = Muatan ion

Pada elektroda membran yang tidak berpori, seperti pada penelitian ini, timbulnya potensial diakibatkan oleh terjadinya pertukaran ion yang terdapat pada lapisan permukaan membran dengan ion pada kedua larutan elektrolit. Konsentrasi larutan elektrolit pada larutan-dalam adalah tetap, sehingga yang menentukan harga potensial membran adalah aktivitas dari larutan uji terhadap permukaan membran bagian luar karena konsentrasi larutan uji selalu berubah (Evans, 1990).

BAB III TUJUAN DAN KONTRIBUSI PENELITIAN

3.1. Tujuan Penelitian

Tujuan umum dari penelitian ini adalah membuat elektroda selektif-ion Cu(II) dan membran kitosan dengan polietilen oksida sebagai matriks dan etilen karbonat sebagai pemlastis. Tujuan khusus dari penelitian adalah:

1. Membuat membran kitosan sebagai alternatif lain dari membran selektif-ion Cu(II) dengan polietilen oksida sebagai penguat
2. Meneliti pengaruh etilen karbonat sebagai pemlastis
3. Menentukan komposisi dari kitosan: polietilen oksida: etilen karbonat sehingga diperoleh konduktivitas optimum dari membran
4. Memanfaatkan kembali elektroda-elektroda yang tidak berfungsi lagi
5. Laboratorium Analitik Jurusan Kimia FMIPA USU Medan.

3.2. Kontribusi Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan memberikan informasi pembuatan elektroda membran dari kitosan yang didop dengan logam Cu(II). Selanjutnya diharapkan dapat mendorong perkembangan penelitian baru di bidang sensor kimia di Universitas Sumatera Utara.

BAB IV METODOLOGI PENELITIAN

4.1. Bahan-bahan

Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan (Fluka), Polietilen oksida (PEO) dan etilen karbonat (EC) (Aldrich), tembaga nitrat dan tetrahidrofuran (THF) (Merck), lem araldite dan pasta perak (RS Component).

4.2. Peralatan

Peralatan yang digunakan untuk mencetak membran adalah plat kaca. Untuk mengamati pergeseran bilangan gelombang dari gugus-gugus fungsi yang dapat membentuk kompleks setelah membran didop dengan ion logam Cu^{2+} digunakan spektroskopi FT-IR (Shimadzu 8201 PC) di Laboratorium Kimia Analitik Institut Teknologi Bandung. Konduktivitas membran diukur dengan menggunakan LCR 3520.01 di Laboratorium Fisika zat Padat FMIPA USU Medan.

4.3. Prosedur

4.3.1. Pembuatan membran

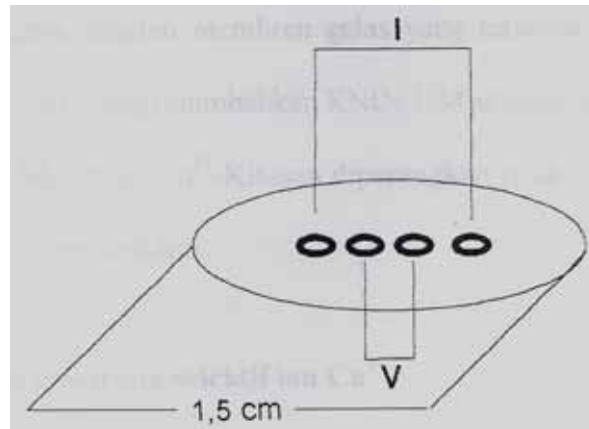
Ukuran partikel kitosan yang digunakan divariasikan dari 400 mesh PEO dilarutkan ke dalam THF sambil diaduk dengan pengaduk magnet dan ditambahkan etilen karbonat. Kitosan yang telah dihaluskan sampai 400 mesh dimasukkan kedalam larutan PEO secara berangsur-angsur. Campuran diaduk selama 2 Jam pada suhu kamar, kemudian dituangkan di atas plat kaca dan dibiarkan sampai seluruh pelarutnya menguap sehingga didapatkan membran kitosan dengan PEO sebagai penguat. Perbandingan Kitosan : PEO : EC pada membran diatas adalah 7 : 3: 2,6 : 3 : 2, dan 6 : 3 : 1.

4.3.2. Pendopan membran

Membran kitosan dipotong menjadi beberapa bagian berbentuk lingkaran dengan diameter 1,5 cm. Tujuh bagian dicelupkan ke dalam larutan CuSO_4 1,5; 1,25; 1,0; 0,75; 0,50 dan 0,25 M selama 5 hari, lalu diangkat dan dikeringkan pada oven 40 °C selama 30 menit.

4.3.3. Pengukuran konduktivitas

Membran yang telah dicelup dalam larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ pada berbagai konsentrasi ditentukan konduktivitasnya. Pengukuran konduktivitas dilakukan dengan metode penduga empat titik (*four-point probe*) (Smits, 1957) dengan cara melewatkan arus pada dua titik dan mengukur tegangan yang timbul pada dua titik yang lain. Masing-masing titik berjarak 1 mm dan setiap ujung kawat dihubungkan dengan membran dengan menggunakan pasta perak seperti ditunjukkan pada Gambar 4.1 di bawah ini :



Keterangan:

- I = arus tetap yang dilewatkan (ampere)
 V = tegangan yang diukur (volt)

Gambar 4.1 Skema Pengukuran Konduktivitas Membran Cu^{2+} - Kitosan

4.3.4. Karakterisasi membran Cu^{2+} -Kitosan

Untuk mengamati terikatnya dopan Cu^{2+} pada membran dilakukan dengan melihat perubahan bilangan gelombang gugus amin dan asetilamida dari kitosan yang memungkinkan membentuk kompleks dengan ion Cu^{2+} . Hal ini dilakukan dengan analisa spektroskopi FT -IR di Laboratorium Kimia Analitik Institut Teknologi Bandung, dan analisa XRD untuk melihat pengaruh penambahan ion Cu^{2+} pada membran.

4.3.5. Perakitan elektroda kerja

Sebagaimana dijelaskan pada pembatasan masalah bahwa yang menjadi perhatian utama pada penelitian ini adalah membran Cu^{2+} -Kitosan yang dijadikan sebagai elektroda kerja. Bagian membran gelas yang tersedia dipotong, kemudian diisi dengan CuSO_4 1 M yang ditambahkan KNO_3 1 M sebagai larutan-dalam dengan perbandingan 1 : 4. Membran Cu^{2+} -Kitosan dipasangkan pada ujung badan elektroda dengan menggunakan lem araldite.

4.3.6. Karakterisasi elektroda selektif ion Cu^{2+}

4.3.6.1. Faktor Nernst dan batas deteksi

Larutan Cu^{2+} 10^{-1} M disediakan sebagai larutan induk. Dari larutan di atas diencerkan untuk membuat larutan Cu^{2+} 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , dan 10^{-6} M masing-masing sebanyak 20 ml. Pada masing-masing larutan Cu^{2+} di atas ditambahkan 2 ml KNO_3 1 M sebagai larutan pengatur kekuatan ion. Masing-masing larutan diukur potensial elektrodanya menggunakan membran elektroda Cu^{2+} -Kitosan sebagai elektroda kerja dengan menggunakan pH meter sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Potensial E (mV) terukur dialurkan terhadap $\log [\text{Cu}^{2+}]$. Dari kurva ditentukan faktor Nernst yaitu kemiringan dari kurva lurus dan batas deteksi yaitu dari titik ekstrapolasinya.

4.3.6.2. Waktu tanggap

Larutan Cu^{2+} 10^{-1} M disediakan sebagai larutan induk. Dari larutan di atas diencerkan untuk membuat larutan Cu^{2+} 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , dan 10^{-6} M masing-masing sebanyak 20 ml. Pada masing-masing larutan Cu^{2+} di atas ditambahkan 2 ml KNO_3 1 M sebagai larutan pengatur kekuatan ion. Potensial elektroda dari masing-masing larutan ditentukan untuk setiap selang waktu 10 detik dengan menggunakan

elektroda kerja Cu^{2+} -kitosan sambil diaduk dengan pengaduk magnet.

4.3.6.3. Waktu hidup

Larutan Cu^{2+} 10^{-1} M disediakan sebagai larutan induk. Dari larutan di atas diencerkan untuk membuat larutan Cu^{2+} 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , dan 10^{-6} M masing-masing sebanyak 20 ml. Pada masing-masing larutan Cu^{2+} di atas ditambahkan 2 ml KNO_3 1M sebagai larutan pengatur kekuatan ion. Masing-masing larutan diukur potensial elektrodanya setiap minggu sambil diaduk dengan pengaduk magnetik sampai menunjukkan penurunan harga kemiringan kurva di luar batas harga faktor Nernst yang diperbolehkan.

BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Konsentrasi Optimum Dopan Cu^{2+}

Membran *a* telah dibuat dengan komposisi campuran Kitosan: PEO: EC adalah 7 : 3 : 2, membran *b* adalah 6 : 3 : 2 dan membran *c* adalah 6 : 3 : 1 dengan ketebalan 0,38 mm. Setelah masing-masing membran direndam selama 5 hari dalam larutan dopan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,50 M dan ditentukan konduktivitasnya. Hal yang sama dilakukan untuk masing-masing membran pada konsentrasi dopan Cu^{2+} 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; 0,25 M dan tanpa dopan. Dari pengukuran konduktivitas diperoleh konsentrasi optimum dopan pada 1,0 M seperti terlihat pada Tabel 5.1 dan Gambar 5.1.

Pendopan membran kitosan dengan logam Cu^{2+} bertujuan untuk mengurangi resistensi membran. Hal ini ditandai dengan meningkatnya harga konduktivitas membran dibanding dengan sebelum pendopan seperti ditunjukkan pada Tabel 5.1.

Untuk memasukkan logam dopan Cu^{2+} ke dalam membran kitosan, dilakukan dengan metode perendaman. Metode ini selain biasa digunakan pada pendopan membran kitosan (Ogawa, dkk., 1984) juga akan diperoleh membran yang konduktivitasnya seragam pada seluruh permukaan, reproduisibel dan tahan lama (Vlasov, dkk., 1997).

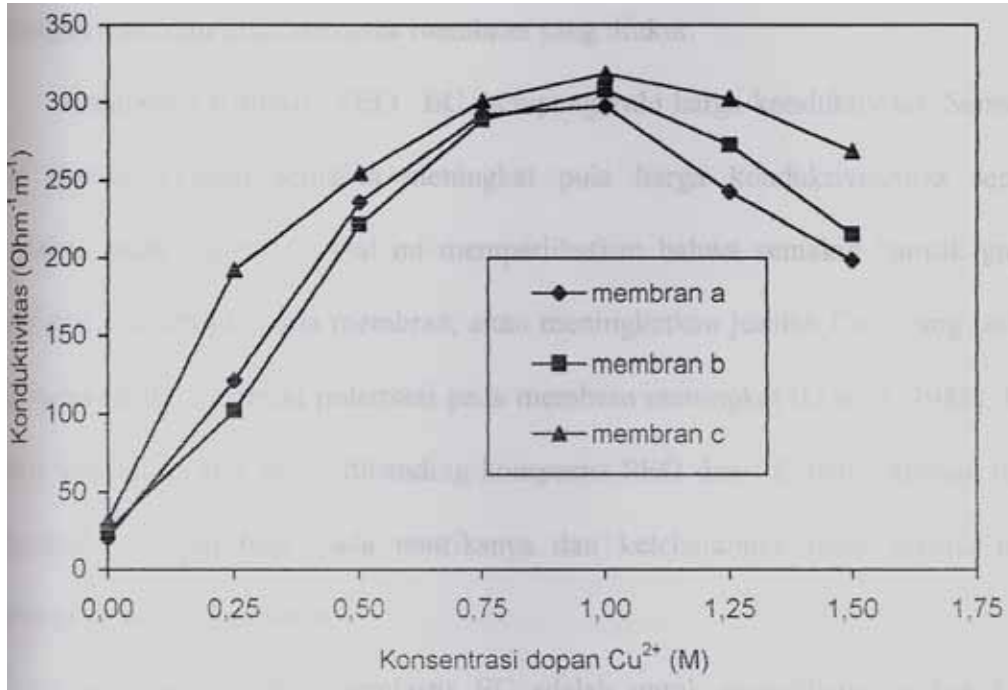
Konsentrasi Dopan Cu^{2+} (M)	Konduktivitas ($\text{Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$)		
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
0,00	20,48	25,30	31,48
0,25	121,78	102,13	192,29
0,50	236,28	221,72	254,65
0,75	292,26	288,67	301,10
1,00	297,54	308,05	318,47
1,25	242,57	272,89	302,52
1,50	198,59	215,24	268,54

Keterangan:

Perbandingan Kitosan : PEO : EC pada membran

- a. 7 : 3 : 2
- b. 6 : 3 : 2
- c. 6 : 3 : 1

Banyak teori yang menerangkan timbulnya potensial membran. Secara umum telah disepakati bahwa timbulnya potensial diakibatkan oleh perbedaan konsentrasi larutan elektrolit pada kedua sisi membran. Namun mekanismenya berbeda untuk setiap jenis membran. Bagi membran berpori terjadi difusi ion antara larutan-dalam dengan larutan contoh melewati membran. Bagi membran tidak berpori, seperti ESI Cu^{2+} pada penelitian ini, atom yang terdapat pada gugus amina dan asetilamida akan berikatan secara reversibel terhadap ion Cu^{2+} yang terdapat dalam larutan contoh. Konsentrasi larutan-dalam yaitu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ adalah tetap, sehingga konsentrasi Cu^{2+} juga tetap, tetapi pada larutan contoh pada sisi luar membran konsentrasi Cu^{2+} yang selalu berubah sehingga potensial terukur hanya ditentukan oleh akiivitas ion Cu^{2+} dari larutan contoh.



Gambar 5.1 Konduktivitas Membran Cu^{2+} -Kitosan pada Berbagai Konsentrasi Dopan Cu^{2+} (M)

Tujuan pengukuran konduktivitas adalah untuk menentukan konsentrasi optimum dopan Cu^{2+} karena konsentrasi optimum dopan adalah khas untuk setiap jenis logam dopan dan membran aktifnya (Lozano, 1996) sehingga untuk pekerjaan selanjutnya pendopan membran dilakukan pada konsentrasi 1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Pada penentuan harga faktor Nernst kelihatan bahwa nilai slope kurva $\log [\text{Cu}^{2+}]$ terhadap potensial (m V) yang terukur akan mendekati harga nerstian bila konduktivitas membran maksimum.

Untuk mengukur konduktivitas membran digunakan metode penduga empat titik Metode ini dipilih karena mudah dilakukan, tidak berpengaruh terhadap perubahan suhu dan tidak merusak membran yang diukur.

Komposisi Kitosan : PEO: EC mempengaruhi harga konduktivitas. Semakin besar jumlah kitosan semakin meningkat pula harga konduktivitasnya seperti ditunjukkan pada Tabel 5.1. Hal ini memperlihatkan bahwa semakin banyak gugus amina dan asetilamida pada membran, akan meningkatkan jumlah Cu^{2+} yang terikat yang menyebabkan derajat polarisasi pada membran meningkat (Ogawa, 1984). Bila jumlah kitosan di atas 60% dibanding komposisi PEO dan EC maka kitosan tidak terdistribusi dengan baik pada matriksnya dan ketebalannya tidak merata pada

seluruh permukaan membran.

Tujuan penambahan pemlastis EC adalah untuk menghilangkan kekakuan pada PEO sebagai matriksnya. Penurunan gaya antarmolekul pada matriks, akan memudahkan kitosan memasuki rantai-rantai PEO sehingga diperoleh membran yang kompak dan kekuatan fisik meningkat (Golodnitsky, dkk., 1996). Lampiran 3 menunjukkan bahwa terbentuk daerah morf setelah ditambahkan ion Cu^{2+} pada membran, dan ini diperkuat oleh meningkatnya harga konduktivitas.

Pada lampiran 1 terlihat bahwa konsentrasi optimum dopan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ adalah 1 M. Konsentrasi dopan di atas 1 M menunjukkan penurunan harga konduktivitas membran. Hal ini disebabkan kelebihan ion Cu^{2+} yang masuk pada membran jauh lebih besar dibanding jumlah atom N pada gugus amina dan asetilamida dari kitosan. Kelebihan ion Cu^{2+} ini membentuk atmosfer ionik yang meningkatkan derajat ketidakteraturan pada membran, bahkan kelebihan ion-ion ini membentuk fase tersendiri yang tidak terikat satu sama lain sehingga resistivitas membran akan meningkat (Atkins, 1990)

Ada dua kemungkinan ion Cu^{2+} berikatan pada membran yaitu melalui gugus amina atau gugus asetilamida atau kedua-duanya (Ogawa, 1984). Pada setiap logam dopan memberikan karakteristik tersendiri untuk membentuk kompleks dengan kitosan (Muzzarelli, dkk., 1972). Pada lampiran 2 kelihatan bahwa regangan $\text{C}=\text{O}$ dari asetilamida sebelum membran didop dengan ion Cu^{2+} adalah 1710 cm^{-1} . Tekukan $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ dari asetilamida adalah 1560 cm^{-1} dan tekukan $\text{N}-\text{H}$ dari amina primer 1560 cm^{-1} . Ini menunjukkan bahwa serapan antara $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ dari asetilamida dengan $\text{N}-\text{H}$ dari amina primer adalah berhimpit. Pada Lampiran 2 menunjukkan perubahan regangan gugus karbonil dari asetilamida dari 1715 cm^{-1} menjadi 1730 cm^{-1} . Kemungkinan ini terjadi karena ion Cu^{2+} yang bersifat elektropositif menarik elektron dari N sehingga ikatan $\text{C}-\text{N}$ menjadi lemah dan atom C menarik elektron bebas yang dimiliki atom O yang mengakibatkan ikatan C dengan O menjadi lebih kuat. Tekukan $\text{N}-\text{H}$ dari amina primer menunjukkan penurunan bilangan gelombang dari 1570 cm^{-1} menjadi 1520 cm^{-1} yang disebabkan oleh ion Cu^{2+} yang menarik elektron dari atom N sehingga ikatan $\text{N}-\text{H}$ menjadi lemah. Alasan lain adalah karena logam Cu memiliki massa atom relatif yang besar sehingga vibrasi dari $\text{N}-\text{H}$ menurun. Dari spektrum FT-IR di atas diketahui bahwa ion Cu^{2+} membentuk kompleks dengan kitosan melalui gugus amina primer dan gugus asetilamida

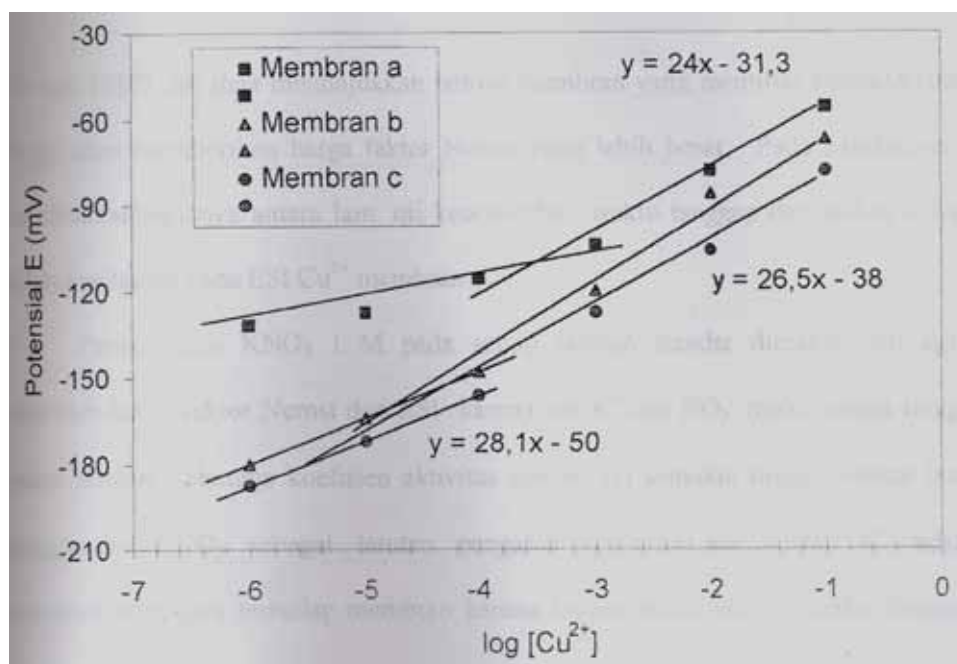
5.2 Faktor Nernst dan Batas Deteksi

Penentuan harga faktor Nernst suatu ESI sangat dibutuhkan untuk menentukan kelayakan elektroda digunakan dalam suatu analisis. Bila harga ini lebih kecil dari harga Nernstian yang diperbolehkan, maka ESI tersebut tidak dapat digunakan.

Faktor Nernst dan batas deteksi dari ketiga jenis membran dengan menambahkan 2 ml KNO_3 1 M pada masing-masing larutan standar sebagai larutan pengatur kekuatan ion ditunjukkan pada Tabel 5.2 dan Gambar 5.4 di bawah ini:

Tabel 5.2 Harga Potensial (m V) ESI Cu²⁺ dengan Menggunakan Membran a, b dan c.

Konsentrasi Larutan Standar Cu ²⁺ (M)	Potensial (m V)		
	a	B	c
10 ⁻⁶	-132	-180	-188
10 ⁻⁵	-128	-164	-172
10 ⁻⁴	-116	-148	-156
10 ⁻³	-104	-120	-128
10 ⁻²	-78	-86	-106
10 ⁻¹	-56	-67	-78



Gambar 5.4 Kurva Penentuan Faktor Nernst dan Batas Deteksi ESI Cu²⁺ dengan Menggunakan Membran a, b dan c.

Dari Gambar 5.4 diperoleh harga kemiringan kurva yang merupakan harga faktor Nernst dari membran a adalah 24 m V /dekade dan batas deteksi 5,01 x 10⁻⁴ M.

Harga faktor Nernst ideal $\frac{59,6}{n}$ m V/dekade dengan n adalah muatan ion, berarti

untuk ESI Pb²⁺ dengan harga n = 2 adalah 29,8 m V/dekade. Membran b dengan faktor Nernst 26,5 m V /dekade dan batas deteksi 8,9 x 10⁻⁵ M dan membran c dengan faktor Nernst 28,1 m V/dekade dengan batas deteksi 4,16 x 10⁻⁵ M. Dari kurva di atas terlihat bahwa membran c dengan komposisi Kitosan : PEO : EC = 7 : 3 : 2 mendekati nerstian karena harga faktor nersnt yang diperbolehkan

55,0

— m V/dekade (Evans, 1987). Ini juga menunjukkan bahwa membran yang memiliki konduktivitas tinggi akan memberikan harga faktor Nernst yang lebih besar.

Pada karakterisasi membran selanjutnya antara lain: uji keselektifan, waktu tanggap dan waktu hidup dilakukan hanya pada ESI Cu^{2+} membran c.

Penambahan KNO_3 1 M pada setiap larutan standar dimaksudkan agar diperoleh harga faktor Nernst dan ESI karena ion K^+ dan NO_3^- mobilitasnya tinggi dalam larutan, sehingga koefisien aktivitas larutan (γ) semakin tinggi. Alasan lain penggunaan KNO_3 sebagai larutan pengatur kekuatan ion adalah K^+ tidak memberikan respon terhadap membran karena logam alkali tidak bereaksi dengan kitosan.

5.3 Waktu Tanggap

Waktu tanggap di ukur setiap 15 detik dan dicatat potensialnya seperti ditunjukkan pada Tabel 5.3. Dari Tabel 5.3 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan standar semakin singkat waktu tanggapnya. Hal ini disebabkan meningkatnya mobilitas dari ion-ion pada larutan konsentrasi tinggi dibanding pada larutan konsentrasi rendah. Waktu tanggap ESI Cu^{2+} adalah 90 detik pada konsentrasi larutan Cu^{2+} 10^{-1} M

Lar. Standar Cu^{2+} (M)	Potensial (m V) pada detik ke									
	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
10^{-6}	-78	-110	-130	-145	-164	-168	-170	-178	-185	-188
10^{-5}	-75	-114	-128	-140	-145	-160	-156	-165	-170	-172
10^{-4}	-70	-97	-112	-118	-125	-132	-144	-155	-160	-162
10^{-3}	-52	-66	-80	-90	-112	-120	-124	-128		
10^{-2}	-44	-63	-76	-78	-82	-94	-96			
10^{-1}	-35	-48	-56	-62	-73	-78				

5.4 Waktu Hidup

Waktu hidup ESI Cu^{2+} yang dibuat tertera pada Tabel 4.4 dan Gambar 4.5. Untuk menentukan waktu hidup ESI Cu^{2+} , setiap minggu secara berkala diukur perubahan faktor Nernst. Ternyata mulai pada minggu ke-7 harga faktor Nernst telah menunjukkan penurunan dan pada minggu ke-9 harganya 25,5 mV/dekade. Harga ini adalah harga yang menyatakan bahwa ESI ini hanya layak digunakan dalam suatu analisis pada waktu hidup 7 minggu.

Larutan Standar Cu ²⁺ (M)	Potensial (m V) pada minggu ke								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10 ⁻⁶	-188	-180	-185	-186	-182	-180	-177	-177	-166
10 ⁻⁵	-171	-168	-170	-170	-168	-170	-168	-168	-160
10 ⁻⁴	-156	-148	-149	-146	-145	-152	-154	-146	-140
10 ⁻³	-129	-128	-126	-126	-128	-125	-122	-118	-114
10 ⁻²	-106	-89	-86	-87	-86	-86	-86	-85	-81
10 ⁻¹	-78	-67	-66	-66	-67	-66	-66	-65	-62

BAR VI KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian pembuatan dan karakterisasi ESI Cu²⁺ ini, dapat disimpulkan:

1. Membran Cu²⁺ - Kitosan dapat digunakan sebagai elektroda selektif ion Cu²⁺ dengan komposisi Kitosan : PEO : EC = 7: 3 : 2.
2. Konsentrasi Optimum dopan Cu²⁺ adalah 1,0 M dengan harga konduktivitas 301,10 Ohm⁻¹m⁻¹ pada ketebalan tetap 0,38 mm.
3. Harga Faktor nernst 28,1 m V/dekade, batas deteksi pengukuran 4,16 x 10⁻⁵ M, waktu tanggap pada larutan standar 10⁻¹ M yaitu 90 detik dan waktu hidup selama 7 minggu.

6.2. Saran

Untuk mencapai hasil penelitian yang lebih baik pada pembuatan dan karakterisasi membran Cu²⁺-Kitosan ini disarankan:

1. Menghaluskan kitosan sampai ukuran serbuk yang paling kecil sehingga dapat dengan mudah terdistribusi merata pada matriksnya.
2. Membuat cetakan membran yang memudahkan untuk memperoleh ketebalan yang sama.

DAFTAR PUSTAKA

- Arof A. K, A. H. Yahaya., dan K.C. Seman, (1995), "Temporal growth of fractal in Ag^{2+} -doped chitosan film", Buletin S&T Kead.Pej. Mal., 5(1):39-43
- Bailey. P L., (1976), "Analysis with ion-selective electrodes", Heyden and Sons, New York.
- Buchan, (1983), "Pembuatan suatu elektroda spesifik bermembran dan penentuan besaran fisiko-kimianya", Dirjen Dikti Dep. P&K
- Cobben. P. L. H. M., R. J. M. Egberink, J G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, dan D. N. Reinhoudt, (1992), "Transduction of selective recognition of heavy metal ions by chemically modified field effect transistors (CHEMFETs)", J. Am. Chem. Soc. 114: 10573-10582.
- Edmonds. T. E., (1988), "Chemical sensors", Blackie and Sons, New York
- Evans. A., (1987), "Potensiometry and ion-selective electrodes", John Wiley and Son, Chichester.
- Florence. M.T.,(1970), "Ion-selective electrodes", Proceeding of electrochemistry the Royal Australia Chemical Institute, hal 261-269.
- Golodnitsky. D., G. Ardel dan E. Peled, (1996), "Effect of plasticizer on the CPE conductivity and the Li-CPE interface", Solid State ionic, 85:231-238.
- Gray. F. M., (1991), "Solid polymer electrolytes: fundamental and technological applications", VCR Publisher, New York
- Hassan. Z. A., W. N. Wan Saime dan A. G. Sulaiman, (1996), "Keupayaan membran Ferrum(III)-kitosan sebagai pemilihan ion Ferrum(III)", Malays. J. Anal. Sci 2(1):105-113.
- JyhJ. S., and R. Y. M. Huang, (1998), "Chitosan/N-methylol nylon 6 blend membranes for the pervaporation separation of methanol-water mixtures", J. Membr. Sci, 148:243-255.
- Kassim. A. B. dan S. C. Low, (1989), "Kajian terhadap elektroda pemilih-ion Pb(II) yang baru", Prosiding Simposium Kimia Analisis Kebangsaan Malaysia ke-3, Jilid I, hal. 330-344.
- Kivalo. P., R. Virtanen, K. Wickstrom dan M. Wilson, (1976), "An evaluation of some commercial lead (II)-selective electrode", Anal. Chim. Acta, 87:401--409.
- Lakshmarayanaiah. N., (1976), "Membrane electrode", Academic press, New York.
- Maeda. Y., K. Sato, R. Ramaraj, T. N. Rao, D. A. Tryk dan A. Fujishima., (1998), "The electrochemical response of highly boron-doped conductive diamond electrodes to Ce^{+3} ions in aqueous solution", Electrochim. Acta, 44(20):3441-3449.

- Mills. A., A. Lepre dan L. Wils, (1998), "Effect of plasticizer -polymer compatibility on the response characteristic of optical thin CO₂ and O₂ sensing film", *Anal. Chim. Acta*, 362:193-202.
- Morales P.V., J. F. Le Nest dan A. Gandini, (1998), "Polymer electrolytes derived from chitosan/polyether network", *Electrochim. Acta*, 43:10-11: 175-1279.
- Morf W. E., (1991), "The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Moss S. D., J. Janata dan C. C. Johnson, (1975), "Potassium ion sensitive field effect transistor", *Anal. Chem*, 47(13), 2238-2247.
- Muzzarelli R. A. A., A. Ferrero dsan M. Pizzoli, (1972), "Light-scattering, X-ray diffraction, element analysis and infrared spectrophotometry characterization of chitosan, a chelating polymer", *Talanta*, 19: 1222-1226.
- Muzzarelli R.A A., A. Isolatidan and A. Ferrero, (1974), "Chitosan membranes", *Ion exch. membr*, 1: 193-196.
- Ogawa K., K. Oka, T. Miyanishi dan S. Hirano, (1984), "X-ray diffraction study on chitosan-metal complex", Academic Press, New York.
- Pungor E, (1998), "The theory of ion-selective electrode", *Anal Scie*, 14,249-256.
- Sawyer C. N., P. L. McCartydean G. F. Parkin, (1994), "Chemistry of Enviromental engineering", 4th edition, McGraw-Hill, Singapore.
- Smits. F. M., (1958), "Measurement of sheet resistivities with the four-point probe", *B. S.T. J.*, May.
- Subban R H. Y., A. H. Yahaya dan A. K. Arof, (1996), Electrical properties of chitosan based biopolymercells, *Malays. J. Anal. Sci.* 2(1):123- 128.
- Vlasov Yu. G., A. V. Legin dan A. M. Rudnitskaya, (1997), "Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions", *Sensor and actuator B chemical*, 44: 1-3:532-537.