KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) RODAMINA B BERMEMBRAN POLIMER CAMPURAN PVC – DOP DENGAN KITOSAN SEBAGAI *CARRIER*

CHARACTERIZATION OF RODAMINAE-B ION SELECTIVE ELECTRODE (ISE) WITH MEMBRANE FROM MIXED POLYMER PVC – DOP AND CHITOSAN AS CARRIER

Tuti Kurniati[*1)], Atikah[2)], Hermin Sulistyarti[2)]
Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Tanjungpura
Jl. Ahmad Yani No. 111 Pontianak, Kalimantan Barat,
Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya
Jl. Veteran malang, Jawa Timur
Corresponding author: kurniati_tuti@ymail.com

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini membuat dan mengkarakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) sebagai metode alternatif dalam penentuan Rodamina B secara kuantitatif pada makanan. Metode Elektroda Selektif Ion mudah digunakan untuk pengukuran di lapangan dan hasil pengukurannya memiliki sifat selektif dan sensitif. Elektroda Selektif Ion terdiri atas 4 bagian yaitu : Badan elektroda yang terbuat dari plastik polietilen, konduktor berupa kawat platina, membran menggunakan bahan aktif kitosan dan kabel koaksial RG 58 sebagai penghubung Elektroda Selektif Ion pada potensiometer. Optimasi komposisi membran yang kompatibel dan homogen pada ESI Rodamina B dilakukan dengan % berat perbandingan Kitosan:PVC:DOP adalah (4:32:64 ; 4:34:62 ; 4:35:61 ; 5:34:61; 5:35:60 dan 6:35:59). Total keseluruhan berat membran adalah 1 g dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) dengan perbandingan 1:3 ($^b/_v$) yang dilapiskan pada kawat platina. Pengaruh waktu prakondisi (dopan) dilakukan dengan tujuan meningkatkan konduktivitas membran ESI yang telah dibuat. Perendaman membran dilakukan dalam larutan RCOONa 0,5 M dengan variasi waktu perendaman membran ESI selama 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 dan 80 menit. Karakterisasi sifat dasar ESI yang dibuat meliputi: faktor Nernst, kisaran konsentrasi pengukuran, batas deteksi, waktu respon, dan *life time*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI yang dibuat menghasilkan karakteristik optimum untuk pengukuran analisis dengan faktor *Nernst* 58,86 mV/dekade konsentrasi, batas deteksinya 5,79 ppm, waktu respon yang cepat berkisar 30 detik dan memiliki *life time* hingga 45 hari. Komposisi penyusun membran optimal perbandingan kitosan:PVC:DOP adalah 4:34:62 dengan waktu perendaman optimum 30 menit.

Kata kunci : rodamina B, pewarna makanan, elektroda selektif ion (ESI)

ABSTRACT

The aim of this study is to create a censor of rhodamine B based on Ion Selective Electrode (ISE) method. The ISE advantage is its high selectivity and sensitivity so it does not require any separation process. The construction of ISE comprised of electrode body from polyethylene plastic, platinum wire as electric conductor, membrane as the sensor which was made from chitosan as an active material, and cable RG 58 as a connector from ISE to potentiometer. Optimization of the membrane ccomposition was done by varying the weight ratio of chitosan:PVC:DOP in order to obtain a homogenic composition which is compatible to rhodamine-B. The variety of the chitosan:PVC:DOP ratio is as follows: 4:32:64; 4:34:62; 4:35:61; 5:34:61; 5:35:60; 6:35:59. All of those variations were set up in a total membrane weight of 1 gram, where all of the components were dissolved in THF with a ratio 1:3 $^{w}/_{v}$. The mixture was then coated on the surface of a platinum wire. The determination of optimum precondition was done by immersing the ISE membrane into R-COONa solution, in order to saturate the membrane with ion which will be censored. The precondition of membrane in a RCOONa solution 0.5 M with variation time of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 and 80 minutes. The result of optimization membrane composition and precondition time used as the basis for characterization of the ISE, which involves Nernst factor, measurement range, detection limit, response time and life time. The results showed that the optimum composition of compiler membrane is 4% chitosan : 34% PVC : 62% DOP with optimum precondition of 30 minutes. It showed the ISE optimum characteristics with Nernst factor of 58.86 mV/decade, the linear concentration range of 10^{-5}–10^{-1} M, detection limit of 5.79 ppm, the response time of 30 seconds and life up to 45 days.

Keywords: *rhodamine B, food dyes, ion selective electrode (ISE)*

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 rodamina B (merah), *methanil yellow* (kuning), dan *malachite green* (hijau), serta penggunaan pemanis buatan berupa sakarin dan siklamat.

Batas maksimun penggunaan pewarna sintetik yang diizinkan seperti *pancrew 4R*: 300 mg/kg bahan makanan, *tatrazin, brilliant blue* dan *sunset yellow*: 100 mg/kg bahan makanan (Depkes, 1998). Padahal untuk menghasilkan produk makanan yang bermutu harus digunakan bahan

tambahan makanan yang aman dikonsumsi dan yang telah diizinkan oleh Depkes. Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan RI No.772/Menkes/Per/IX/88 salah satu bahan kimia yang dilarang penggunaannya adalah rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$). Rodamina B merupakan senyawa sintesis yang memiliki warna merah cemerlang dan dijual dengan harga murah. Sehingga dimanfaatkan oleh para penjual makanan sebagai pewarna makanan, padahal pewarna ini bersifat karsinogenik (dapat menstimulir timbulnya kanker). Akibat dari penggunaan bahan kimia ini pangan jajanan dianggap merupakan sumber resiko utama bagi kesehatan masyarakat, apalagi ternyata makanan ini tidak dikontrol sehingga keberadaannya tidak teramati. Oleh karena itu untuk melindungi konsumen, maka perlu dibuat sensor rodamina B.

Metode yang digunakan selama ini untuk penentuan rodamina B ada dua cara untuk mengetahui kandungan zat pewarna dalam makanan, yaitu dengan teknik analisa kualitatif dan kuantitatif. Untuk analisa kualitatif dilakukan dengan beberapa cara, yaitu cara reaksi kimia, cara kromatografi kertas, kromatografi lapis tipis (KLT). Sedangkan untuk analisis kuantitatif rodamina-B dilakukan secara spektrofotometer sinar tampak. Kelemahan dari cara 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 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).

Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan ESI rodamina B berbasis kitosan sebagai bahan aktif dengan melakukan perendaman dalam larutan RCOONa 0,5 M. Hal ini berfungsi untuk menjenuhkan dan mengembankan ion $RCOO^-$ ke dalam membran, sehingga dapat meningkatkan harga bilangan Nernst dan mempercepat waktu respon sesuai dengan karakteristik dasar ESI. Oleh karena itu perlu dibuat komposisi membran sehingga terbentuk fasa homogen yang memenuhi uji karakteristik dasar ESI, yaitu bersifat Nernstian, memiliki kisaran konsentrasi linear luas, batas deteksi rendah, waktu respon cepat, dan usia pemakaian (*life time*) lama.

METODOLOGI

Alat-alat dan bahan-bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah potensiometer, pH meter, dan pengaduk magnetik.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini kitosan, rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), asam asetat 3 % (v/v), NaOH, H_3PO_4, CH_3COONa, NaH_2PO_4, NaCl, akuades, polimer *polyvinylchloride* (PVC), pemlastis *diocthyl phenylphosphonate* (DOP), pelarut tetrahidrofuran (THF).

Sampel

Tempat pengambilan sampel dilakukan di daerah Brawijaya. Sampel yang diambil adalah saos jajanan anak-anak yang berwarna merah (*cilok* dan tempura).

Cara Kerja

Pembuatan ESI rodamina B berbasis kitosan

1. Preparasi kitosan (Yahaya, 2008)

Proses pelarutan kitosan dilakukan dengan melarutkan 1 gram kitosan serbuk dengan menggunakan asam asetat dengan konsentrasi 3% (v/v) sebanyak 100 mL.

2. Pembuatan ESI rodamina B

Badan elektroda dibuat dari kawat platina dengan panjang 5 cm, diameter 0,5 mm. Salah satu ujungnya sepanjang 1,5 cm dibiarkan terbuka sedang bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilena (PE) yang bersifat inert. Ujung sebelah atas kawat disambung dengan kabel koaksial RG-58 yang kemudian terhubung ke alat potensiometer. Ujung kawat yang terbuka dibersihkan dari kotoran dan lemak dengan cara dicuci menggunakan asam nitrat 36% (b/b). lalu dibilas dengan akuades dan etanol 96%(b/b) sebanyak tiga kali pembilasan dan dikeringkan.

3. Pembuatan dan optimasi membran

Pada penelitian ini optimasi membran dilakukan dengan cara membuat membran sebanyak 1 g pada berbagai komposisi perbandingan % berat : PVC : DOP seperti tercantum dalam Tabel 1

Tabel 1. Persentase perbandingan komposisi bahan pembentuk membran

Entri	Komposisi bahan (%)			dm	de-dm
	Kitosan	PVC	DOP		
1	4	32	64	8,37	1,47
2	4	34	62	8,40	1,44
3	4	35	61	8,42	1,42
4	5	34	61	8,32	1,52
5	5	35	60	8,33	1,51
6	6	35	59	8,25	1,59

Langkah pertama pada proses pencampuran adalah mencampurkan kitosan dengan DOP ,kemudian ditambah dengan THF sebanyak 3 mL kemudian ditambahkan PVC sedikit demi sedikit sambil diaduk selama 3 jam. Selain itu juga dilakukan pengamatan pengaruh aktifasi kitosan terhadap kinerja ESI. Dilakukan pemberian kitosan dari hasil komposisi optimum dan dilakukan pengamatan pada konsentrasi 10^{-8}-10^{-1}M dan dibuat perbandingan terhadap harga *Nernst* yang diperoleh.

4. Konstruksi ESI rodamina B tipe kawat terlapis

Membran yang telah dibuat dilapiskan pada kawat Pt dengan cara mencelupkan ujung kawat Pt 1,5 cm ke dalam larutan membran sampai larutan membran menempel dan melapisi seluruh permukaan kawat Pt. Setelah kawat Pt terlapisi membran, dikeringkan di udara terbuka (suhu 25^0 C) selama 30 menit dan dilanjutkan dengan pemanasan pada suhu 50^0C dalam oven selama 12 jam. Kawat Pt kemudian didinginkan dan direndam dalam larutan RCOONa, lalu dibilas dengan sedikit akuades dan dikeringkan pada suhu ruang. Selanjutnya dilakukan karakterisasi ESI rodamina B berdasarkan parameter-parameter yang telah ditentukan.

Optimasi waktu perendaman membran ESI rodamina B

Dilakukan dengan cara membuat ESI rodamina B seperti pada perlakuan di atas. ESI yang telah dibuat direndam dalam larutan RCOONa 0,5 M dengan variasi waktu 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 menit. Kemudian digunakan untuk mengukur potensial larutan uji RCOONa pada tiap konsentrasi. Pengukuran dilakukan dengan 3x pengulangan. Selanjutnya dari harga potensial yang keluar ditentukan faktor Nernst dari tiap waktu perendaman yang mendekati harga faktor Nernst teoritis (59,2 mV/dekade konsentrasi) adalah waktu perendaman

optimum ESI rodamina B dalam larutan RCOONa.

Karakterisasi sifat dasar ESI rodamina B berbasis kitosan

1. Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi pengukuran

Penentuan faktor Nernst dilakukan dengan cara mengukur potensial yang dihasilkan oleh ESI rodamina B pada variasi konsentrasi larutan uji $1x10^{-1}$; $1x10^{-2}$; $1x10^{-3}$; $1x10^{-4}$; $1x10^{-5}$; $1x10^{-6}$; $1x10^{-7}$; $1x10^{-8}$ M, dengan 3 kali pengulangan. Dalam pengukuran potensial larutan analit digunakan elektroda Hg/HgCl sebagai elektroda pembanding. Pembacaan potensial dilakukan saat alat menunjukkan potensial yang konstan. Data hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan E_{sel} (mV) terhadap – log ($RCOO^-$). Kurva yang diperoleh merupakan garis lurus pada kisaran konsentrasi tertentu dengan kemiringan sebesar -2,303 RT/nF merupakan factor Nernst. Kisaran konsentrasi linier ditunjukkan oleh garis lurus pad kurva hubungan E (mV) terhadap –log ($RCOO^-$)

2. Batas deteksi

Batas deteksi dari ESI rodamina *B* diperoleh dengan cara membuat garis singgung pada fungsi garis lurus dan membuat garis melengkung kurva antara E_{sel} (mV) terhadap –log ($RCOO^-$). Perpotongan kedua garis singgung tersebut diekstrapolarisasikan terhadap sumbu x sehingga dapat diketahui konsentrasi batas deteksi dari ESI *rodamina B* yang telah dibuat.

3. Waktu respon

Penentuan waktu respon bertujuan untuk mengetahui waktu yang diperlukan oleh ESI rodamina B untuk mengukur aktivitas atau konsentrasi analit sehingga diperoleh harga potensial yang konstan.

Untuk penentuan waktu respon dilakukan dengan pengukuran potensial larutan RCOONa $1x10^{-1}$; $1x10^{-2}$; $1x10^{-3}$; $1x10^{-4}$; $1x10^{-5}$; $1x10^{-6}$; $1x10^{-7}$; $1x10^{-8}$ M, dimana tiap konsentrasi diukur potensialnya pada selang waktu 10-180 detik kemudian dibuat kurva hubungan antara t = waktu (sumbu x) dan p = potensial (sumbu y), waktu respon ditunjukkan oleh harga potensial yang didapatkan pertama kali konstan. Semakin cepat waktu yang diperlukan untuk merespon analit maka kualitas ESI yang dihasilkan semakin baik.

4. Usia pemakaian (life time)

Penentuan usia pemakaian (*life time*) dilakukan untuk mengetahui lama ESI yang dihasilkan mampu untuk mengukur aktivitas ion karboksilat. Hal ini ditunjukkan dengan seberapa jauh penurunan performa ESI yang meliputi faktor Nernst dan koefisien regresi terhadap waktu. Untuk penentuan usia pakai dilakukan dengan pengukuran konsentrasi larutan RCOONa $1x10^{-1}$; $1x10^{-2}$; $1x10^{-3}$; $1x10^{-4}$; $1x10^{-5}$; $1x10^{-6}$; $1x10^{-7}$; $1x10^{-8}$ M pada selang waktu

tertentu. Semakin jauh penyimpangan faktor Nernst dari harga faktor Nernst teoritis maka ESI tersebut tidak dapat digunakan lagi.

Optimasi komposisi membran

Pembuatan membran dalam penelitian ini terdiri dari campuran bahan aktif kitosan, matriks pendukung PVC dan *plasticizer* DOP yang dilarutkan dalam pelarut THF dengan perbandingan 1 :3 (b/v). Komposisi membran dibuat berdasarkan harga beda parameter kelarutan bahan aktif dan bahan pendukung (d_e-d_m) atau (Δd_m). Diketahui bahwa membran dengan komposisi kitosan : PVC : DOP = 4%:34%:62% merupakan komposisi paling optimum dari varian yang dilakukan, karena memberikan harga faktor Nernst sebesar 58,87 mV/dek, paling mendekati faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV/dek untuk anion monovalen.

Optimasi waktu perendaman

Pada saat perendaman 30 menit kebutuhan air dalam membran untuk disosiasi telah terpenuhi. Bila jumlah air telah cukup untuk menghidrasi gugus penukar *anion* dan ion kontra $RCOO^-$ untuk membentuk pasangan ion, jumlah air ini menyebabkan interaksi secara elektrostatik pada pertukaran ion menjadi spesifik sehingga respon potensialnya dapat bersifat *Nernstian.* Jika waktu perendaman terlalu lama maka akan menyebabkan membran mengalami swelling. Pada waktu perendaman optimum ini, ion $RCOO^-$ secara optimum berinteraksi dengan kitosan dan membran telah jenuh dengan ion $RCOO^-$ sehingga mampu menghasilkan nilai konduktivitas dan memiliki selektivitas dan sensitivitas yang optimum.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi ESI rodamina B

Dari komposisi kitosan : PVC : DOP (4%:34%:62%) ESI yang dihasilkan masih berada dalam rentang harga faktor Nersnt yang diperbolehkan yaitu sebesar 58,87 mV/decade konsentrasi dengan R^2 = 0,99 serta memilki konsentrasi linier yang cukup lebar yaitu $1x10^{-5}$–$1x10^{-1}$ M. hal ini menunjukkan bahwa ESI rodamina *B* yang dihasilkan memiliki kualitas yang baik ditinjau dari harga faktor Nersnt dan rentang konsentrasi linearnya. Harga R^2 menunjukkan adanya korelasi yang linear antara E sel yang dihasilkan dengan konsentrasi anion $RCOO^-$ sehingga ESI ini dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi rodamina B. Harga simpangan baku dan kesalahan dari faktor Nersnt yang terukur yaitu sebesar 0,709 dan 1,204%, hal ini berarti pembuatan ESI rodamina B tipe kawat terlapis ini mempunyai ulangan yang baik. Batas deteksi dari ESI rodamina *B* yang dihasilkan adalah 5,79 ppm.

Waktu respon

Dari hasil pengukuran didapatkan ESI yang dihasilkan memiliki waktu respon 30

detik. Hal ini menunjukkan bahwa ESI rodamina B yang dihasilkan memiliki waktu respon yang cukup bagus karena memiliki waktu respon yang cukup bagus karena memiliki waktu yang relatif cepat (<1 menit). Semakin cepat elektroda memberikan respon potensial konstan maka semakin baik kinerja dari elektroda tersebut sehingga ESI rodamina B dapat digunakan untuk tujuan pengukuran.

Life time

Usia pemakaian merupakan ukuran berapa lama suatu ESI masih layak untuk pengukuran dalam suatu analisis dan sesuai dengan rentang Nernst secara teoritis. pada hari ke 10 ESI rodamina B masih belum menyimpang dari faktor Nernst harga teoritis (59,2 mV/decade). Artinya homogenitas membran masih tinggi karena jumlah bahan aktif yang mengumpul di permukaan membran masih sedikit sehingga tidak menghalangi proses transpor ion.

Pada rentang 15 hari pengukuran terjadi perubahan harga E^0. Hal ini dikarenakan adanya gradien osmosis sehingga berpengaruh pada harga E^0 yang dihasilkan. Penggunaan ESI yang dilakukan terus menerus dapat mengakibatkan turunnya sifat mekanik membran karena masuknya jumlah air yang terus bertambah dan terjadi secara tidak menentu. Lamanya kontak antar ESI dengan air juga memungkinkan terjebaknya air di dalam membran sehingga menyebabkan timbulnya daerah-daerah yang berisi air di dalam membran. Sehingga homogenitas membran menjadi menurun dan berakibat pada menurunnya sensitifitas dari ESI yang dapat dilihat dari perubahan bilangan Nernst.

KESIMPULAN

1. Komposisi optimum membran ESI rodamina B tpe kawat terlapis berbasis kitosan diperoleh pada komposisi perbandingan kitosan 4% : PVC 34% : DOP 62% dalam pelarut THF dengan perbandingan 1 : 3 (b/v).
2. Waktu perendaman optimum untuk ESI rodamina B tipe kawat terlapis berbasis kitosan yaitu 30 menit.
3. ESI rodamina B tipe kawat terlapis berbasis kitosan dengan komposisi membran dan waktu perendaman optimum memiliki karakteristik Nernstian dengan harga faktor Nernst 58,87 mV/decade konsentrasi, kisaran konsentrasi $1x10^{-5}$–$1x10^{-1}$ M, batas deteksi rendah yaitu 5,78 ppm, waktu respon 30 detik, *life time* hingga 45 hari.

DAFTAR PUSTAKA

Atikah, 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 Electrodes.* Heyden and Son Ltd., Britain, pp 35-36, 55-57.

Depkes, RI. 1998. *Pemantauan Nilai Keracunan Makanan*. Depkes Press. Jakarta

Yahaya, M.A dan Ghani S.A. 2008. *The Potentiometric analysis of Chloride Ion Using Modified Heterogeneous Chitosan Membranes.* School of Chemical Sciences, Pulau Pinang. Malaysia.