

KARAKTERISASI SENSOR POTENSIOMETRI METHANIL YELLOW BERBASIS KITOSAN MENGGUNAKAN DIOKTIK SEBAKAT (DOS) SEBAGAI PLASTICIZER

Dewi Umaningrum^{1,2}, Radna Nurmasari¹, Kiki Amalia Wardhani¹, Sofia Qalby¹, Tioris E. Tampubolon¹

¹ PS Kimia Fakultas MIPA ULM, Jl. A. Yani Km. 35,8 Banjarbaru Kalsel 70714

² Laboratorium Kimia Instrumentasi, Laboratorium FMIPA ULM, Jl. A. Yani Km. 35,8 Banjarbaru Kalsel 70714

*Corresponding author: dumaningrum@ulm.ac.id

Abstrak. Telah dilakukan penelitian tentang karakterisasi sensor potensiometri methanil yellow berbasis kitosan dengan menggunakan dioktil sebakat (DOS) sebagai *plasticizer*. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan karakter dari sensor yang telah dibuat meliputi harga faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier dan limit deteksi, waktu respon dan usia pemakaian. Tahap awal adalah membuat sensor methanil yellow dengan membran campuran kitosan:PVC:DOS=4%:34%:62% dan kemudian dilakukan pengukuran harga potensial pada larutan methanil yellow konsentrasi 1.10^{-1} - 1.10^{-8} M. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sensor methanil yellow yang dibuat mempunyai harga faktor Nernst sebesar 58,867 mV/dekade, rentang konsentrasi linier 1.10^{-5} - 1.10^{-1} M dengan limit deteksi sebesar $0,79.10^{-5}$ M atau 2,97 ppm. Waktu respon dari penggunaan sensor ini adalah sebesar 30 detik dengan usia pemakaian selama 10 hari.

Kata kunci: methanil yellow, faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, limit deteksi, waktu respon, usia pemakaian

1. PENDAHULUAN

Methanil yellow merupakan zat pewarna sintesis yang dilarang untuk produk makanan karena dalam bahan tersebut mengandung residu logam berat yang sangat membahayakan bagi kesehatan (Sarkar dan Gosh, 2012). Permenkes RI Nomor: 239/Men.Kes/Per/V/85 tentang zat warna tertentu yang dinyatakan sebagai bahan berbahaya telah menuliskan larangan tentang penggunaan methanil yellow di dalam produk makanan karena methanil yellow termasuk dalam daftar pewarna tekstil. Hal ini disebabkan karena apabila masuk ke dalam tubuh, maka bahan pewarna tersebut akan menimbulkan resiko bahaya bagi kesehatan. Efek negatif yang ditimbulkan mungkin tidak dapat dilihat dalam waktu dekat karena sifat efek dari yang ditimbulkan adalah jangka panjang (Alsuheindra dan Ridawati, 2013).

Sejauh ini metoda analisis yang digunakan untuk mendeteksi zat warna tekstil pada makanan masih berupa test kit yang masih bersifat kualitatif. Oleh karena itu diperlukan alat analisis yang sensitif, selektif, cepat, murah, sederhana dan dapat menentukan kadar suatu zat warna methanil yellow secara kuantitatif. Pada penelitian ini dibuat sensor potensiometri bermembran sebagai sensor ion untuk mendeteksi methanil yellow. Untuk membuat sensor potensiometri methanil yellow ini diperlukan membran yang bersifat sebagai penukar anion yang potensial, sensitif dan selektif. Membran terdiri dari campuran bahan aktif kitosan yang terprotonasi dalam suasana asam (pKa kitosan 6,3) dan bahan pendukung membran campuran PVC dan pemlastis DOS. Adanya ion positif (+) pada kitosan, menyebabkan kitosan dapat mengikat zat warna yang memiliki ion negatif melalui interaksi elektrostatik membentuk asosiasi ion (Rahmawati dan Fardiyah, 2013).

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). Pembuatan elektroda selektif ion (ESI) diperlukan ionofor yang selektif, bersifat lipofil sehingga larut dalam membran dan memberikan reaksi yang *reversibel* dengan ion target (Yuntarso *et al.*, 2018).

Kualitas suatu sensor potensiometri dapat ditunjukkan dengan melakukan karakterisasi yang meliputi nilai faktor Nernst, rentang konsentrasi, limit deteksi, stabilitas potensial baku kondisional (E°) terhadap waktu, reproduibilitas pembuatannya, waktu respon, selektivitas terhadap ion asing, serta usia pemakaian (Atikah & Bisri, 2008). Karakter sesor potensiometri yang ideal adalah yang memberikan respon cepat dan reversibel,



menunjukkan rentang respon linier yang lebar, konsentrasi limit deteksi rendah, memiliki selektivitas tinggi dan usia pemakaian lama. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dilakukan karakterisasi yang meliputi: faktor Nernst, waktu respon, rentang konsentrasi linier, limit deteksi dan usia pemakaian dari sensor potensiometri methanil yellow yang telah dibuat.

2. METODE

ALAT DAN BAHAN

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah potensiometer merek Fischer, pH-meter merek inolab, elektroda pembanding Ag/AgCl, kawat platina, pengaduk magnet, batang magnet, neraca analitik merek Adventurer model AR 2130, oven, dan seperangkat alat gelas kimia.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah *methanil yellow*, Asam asetat 3% (v/v), H₃PO 85%, polimer polivinilklorida (PVC) (sigma), pemlastis DOS (sigma), pelarut Tetrahydrofuran (THF) (E-merck), kitosan dan akuades.

PROSEDUR KERJA

Pembuatan Badan Elektroda

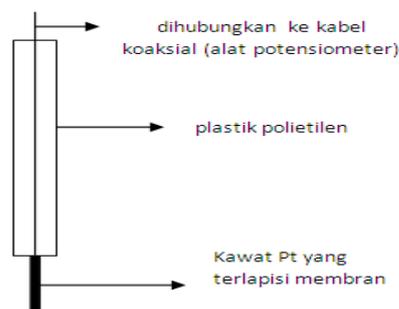
Badan elektroda dibuat dari kawat Pt dengan panjang 10 cm dan diameter 0,5 mm, pada kedua ujungnya sepanjang 1,5 cm dibiarkan terbuka sedang bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilen. Ujung sebelah atas kawat disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensiometer/pH meter, sedangkan ujung bawahnya dicuci dari kotoran mekanik dan lemak dengan (HNO₃) pekat selama 5 menit. Selanjutnya dibilas dengan akuades dan dikeringkan dengan alkohol 96%.

Pembuatan Membran

Langkah pertama adalah membuat membran sebanyak 1 gram dengan cara mencampurkan 34% PVC dengan 62% DOS, kemudian diaduk dengan stirer hingga homogen. Campuran ditambahkan 4% kitosan secara perlahan dan diaduk hingga homogen selama ± 5 menit. Langkah selanjutnya adalah penambahan THF sebanyak 6 mL dan diaduk menggunakan pengaduk elektrik hingga tidak terdapat gelembung udara.

Konstruksi sensor potensiometri methanil yellow

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. Bentuk konstruksi sensor methanil yellow terdapat pada Gambar 6.



Gambar 1. Konstruksi sensor potensiometri methanil yellow

Langkah selanjutnya sensor didinginkan dan diprakkondisikan. Potensial larutan ditentukan dengan merangkai sensor yang telah dibuat dan menggunakan elektroda Ag/AgCl sebagai pembanding. Kedua elektroda di hubungkan pada potensiometer dan akan dilihat potensial pada saat dikontakkan pada larutan uji sebagai hasil akhir pengukuran.

Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi pengukuran

Larutan methanil yellow 1.10^{-1} - 1.10^{-8} masing – masing dipipet sebanyak 25 mL. Dilakukan pengukuran pada deret larutan uji sebanyak 3 kali pengulangan dengan pengadukan di atas pengaduk elektrik disetiap konsentrasi larutan uji. Data hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{methanil yellow}]$. Grafik yang diperoleh merupakan garis lurus pada selang konsentrasi tertentu dengan kemiringan sebesar $-2,303 RT/nF$ yang merupakan harga faktor *Nernst*. Sedang grafik yang berupa garis lurus menunjukkan daerah kisaran konsentrasi pengukuran.

Batas deteksi

Batas deteksi dari ESI diperoleh dengan membuat garis singgung pada fungsi garis lurus dan garis melengkung kurva yang dihasilkan pada langkah 4.3.4.2 antara E(mV) terhadap $-\log[\text{methanil yellow}]$ yang keduanya saling memotong. Perpotongan kedua garis singgung diekstrapolasikan terhadap sumbu x sehingga dapat diketahui konsentrasi batas deteksi dari ESI tipe methanil yellow tipe kawat terlapis yang telah dibuat.

Waktu respon

Larutan methanil yellow 1.10^{-1} - 1.10^{-8} masing–masing dipipet sebanyak 25 mL, kemudian diukur potensialnya pada masing–masing konsentrasi dengan selang waktu 10-180 detik, selang pengukuran setiap 10 detik hingga menunjukkan harga potensial yang tetap, dari hasil pengamatan akan dibuat grafik hubungan potensial yang dihasilkan setiap konsentrasinya dibandingkan dengan waktu pengamatan setiap selang 10 detik.

Usia pemakaian

Larutan methanil yellow 1.10^{-1} - 1.10^{-8} masing–masing dipipet sebanyak 25 mL. Setiap deret dilakukan pengukuran potensialnya pada selang waktu tertentu. Semakin jauh penyimpangan dari harga 59,2 mV/dekade konsentrasi maka elektroda tersebut tidak dapat digunakan lagi.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

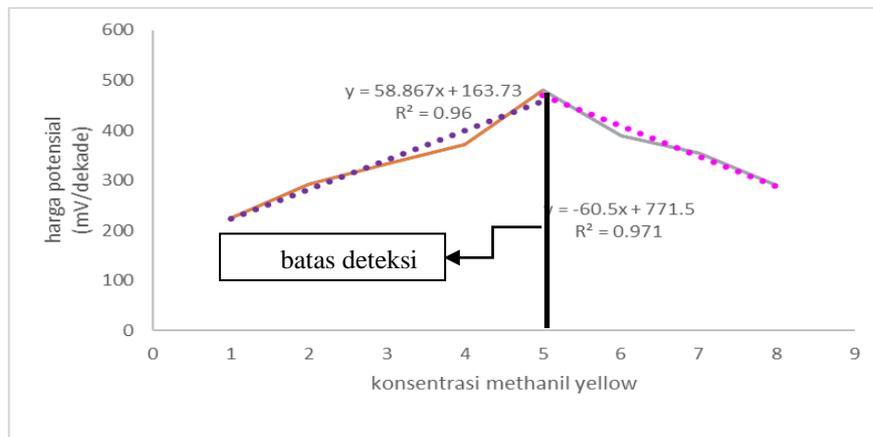
3.1 Faktor Nernst, Kisaran Konsentrasi Linier dan Batas Deteksi

Suatu ESI dikatakan baik jika ESI tersebut memiliki bilangan *Nernst* yang mendekati teoritis, limit deteksi yang rendah, dan memiliki rentang konsentrasi linier yang lebar. Faktor *Nernst* sangat menentukan kelayakan suatu ESI sebagai alat ukur dalam suatu analisis. Penyimpangan dari harga teoritis dapat menyebabkan suatu ESI tidak layak digunakan untuk analisis suatu sampel. Faktor *Nernst* merupakan tahapan penting dalam proses karakterisasi ESI methanil yellow. Faktor *Nernst* merupakan parameter hasil pengukuran terkait dengan sensitifitas suatu ESI. Penentuan bilangan *Nernst* pada penelitian ini dilakukan pada larutan kerja methanil yellow konsentrasi 10^{-8} – 10^{-1} M dengan menggunakan sensor yang telah dibuat. Karakteristik ESI methanil yellow dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik ESI methanil yellow

| [MY] (M) | P (MY) | Potensial ESI methanil yellow (mV) | | | |
|----------------------------|--------|---|-------|-------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | rata-rata |
| 1×10^{-1} | 1 | 223 | 228 | 222 | 224,3 |
| 1×10^{-2} | 2 | 291 | 293 | 295 | 293 |
| 1×10^{-3} | 3 | 333 | 337 | 331 | 333,7 |
| 1×10^{-4} | 4 | 372 | 369 | 372 | 371 |
| 1×10^{-5} | 5 | 477 | 478 | 484 | 479,7 |
| 1×10^{-6} | 6 | 387 | 391 | 389 | 389 |
| 1×10^{-7} | 7 | 351 | 359 | 355 | 355 |
| 1×10^{-8} | 8 | 289 | 291 | 288 | 289,3 |
| Angka Nernst | | 60,86 | 61,07 | 60,13 | 58,867 |
| Kisaran konsentrasi | | $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$ M | | | |
| Batas Deteksi | | $0,79.10^{-5}$ M atau 2,97 ppm | | | |

Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa ESI methanil yellow yang telah dibuat mempunyai harga faktor Nernst sebesar 58,867 mV dekade (mendekati harga teoritis sebesar 59,2 mV/dekade). Faktor *Nernst* dapat ditentukan dari potensial dan slope pada persamaan garis hubungan $-\log[\text{methanil yellow}]$ dan potensial sel (mV/dekade) seperti Gambar 2.



Gambar 2. Penentuan faktor Nernst ESI methanil yellow

Berdasarkan Gambar 2 terlihat bahwa rentang konsentrasi linier ESI methanil yellow cukup panjang yaitu pada konsentrasi 10^{-5} – 10^{-1} M. Pada pengukuran sampel pada 10^{-7} – 10^{-8} M, potensial yang dihasilkan sudah tidak memenuhi persamaan *Nernst* lagi. Hal ini dapat disebabkan pada kisaran konsentrasi tersebut ESI methanil yellow tidak mampu merespon perbedaan konsentrasi methanil yellow dalam larutan. Daerah linear memiliki nilai $y = 58,867x + 163,73$ sedangkan daerah non linear memiliki nilai $y = -60,5x + 771,5$. Perpotongan kedua garis ini menjadi acuan limit deteksi atau batas minimal methanil yellow yang dapat diukur oleh ESI methanil yellow. Batas deteksi ESI methanil yellow ini mencapai hingga $0,79 \cdot 10^{-5}$ M atau 2,97 ppm. Berdasarkan hal tersebut, ESI methanil yellow berbasis kitosan ini dapat digunakan sebagai alat ukur analisis sampel.

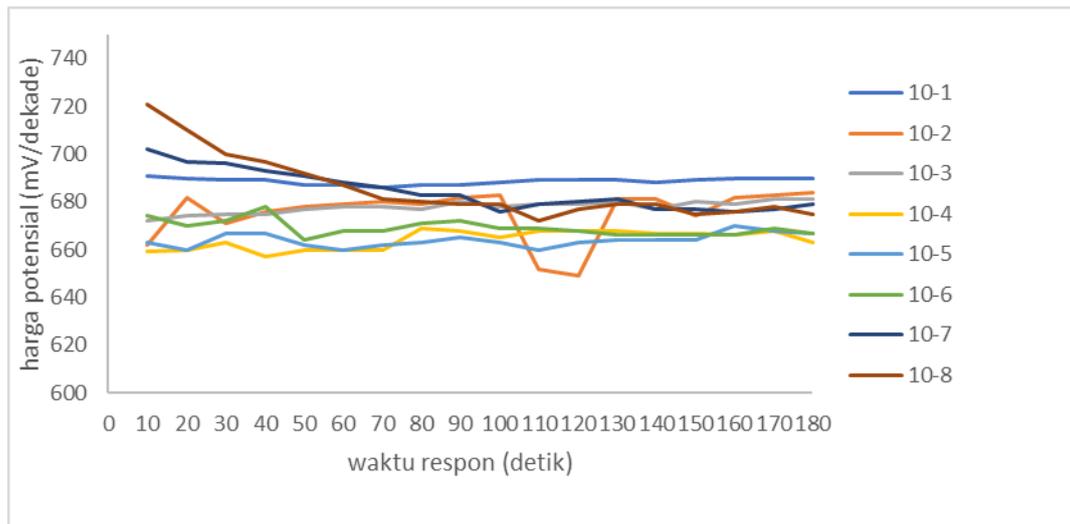
3.2 Waktu Respon

Waktu respon merupakan waktu yang dibutuhkan untuk tercapainya kesetimbangan antara ion methanil yellow dalam larutan dengan ion methanil yellow dalam membran pada setiap pengukuran larutan methanil yellow hingga masing-masing menunjukkan harga potensial sel yang tetap. Jika waktu respon yang diperoleh semakin cepat, maka kinerja ESI semakin baik dan stabil. Data waktu respon ESI methanil yellow tipe kawat terlapis ditampilkan pada tabel Tabel 2 dan Gambar 3.

Tabel 2. Waktu respon ESI methanil yellow

| E (mV) ESI methanil yellow pada waktu (s) | konsentrasi methanil yellow | | | | | | | |
|---|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 10 | 691 | 662 | 672 | 659 | 663 | 674 | 702 | 721 |
| 20 | 690 | 682 | 674 | 660 | 660 | 670 | 697 | 710 |
| 30 | 689 | 671 | 675 | 663 | 667 | 672 | 696 | 700 |
| 40 | 689 | 676 | 675 | 657 | 667 | 678 | 693 | 697 |
| 50 | 687 | 678 | 677 | 660 | 662 | 664 | 691 | 692 |
| 60 | 687 | 679 | 678 | 660 | 660 | 668 | 688 | 687 |
| 70 | 686 | 680 | 678 | 660 | 662 | 668 | 686 | 681 |
| 80 | 687 | 679 | 677 | 669 | 663 | 671 | 683 | 680 |
| 90 | 687 | 682 | 680 | 668 | 665 | 672 | 683 | 679 |

| | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 100 | 688 | 683 | 678 | 665 | 663 | 669 | 676 | 679 |
| 110 | 689 | 652 | 679 | 668 | 660 | 669 | 679 | 672 |
| 120 | 689 | 649 | 679 | 668 | 663 | 668 | 680 | 677 |
| 130 | 689 | 681 | 680 | 668 | 664 | 666 | 681 | 679 |
| 140 | 688 | 681 | 677 | 667 | 664 | 666 | 677 | 679 |
| 150 | 689 | 674 | 680 | 667 | 664 | 666 | 677 | 675 |
| 160 | 690 | 682 | 679 | 666 | 670 | 666 | 676 | 676 |
| 170 | 690 | 683 | 681 | 668 | 668 | 669 | 677 | 678 |
| 180 | 690 | 684 | 681 | 663 | 667 | 667 | 679 | 675 |



Gambar 3. Grafik waktu respon ESI methanil yellow

Tabel 2 dan Gambar 3 menunjukkan waktu respon meningkat seiring dengan makin pekat atau besarnya konsentrasi larutan, waktu respon optimum sebesar 30 detik. Pada larutan dengan konsentrasi yang tinggi terdapat lebih banyak ion methanil yellow sehingga interaksi pertukaran ion antara (chit-NH_3^+) dengan ion methanil yellow juga meningkat. Hal ini meningkatkan konduktivitas membran sehingga kesetimbangan antara kromat dalam membran dan larutan lebih cepat tercapai, akibatnya waktu respon yang dihasilkan pun lebih singkat (Faridbod, 2008). Pada konsentrasi 10^{-5} – 10^{-1} M, waktu respon yang dihasilkan kurang dari 60 menit. Hal ini menunjukkan karakter ESI methanil yellow yang cukup baik. Selain itu, waktu respon juga dapat dipengaruhi oleh kecepatan pengadukan yang menyebabkan pergerakan analit dalam larutan meningkat sehingga kesetimbangan lebih cepat tercapai.

3.3 Usia Pemakaian

Usia pemakaian merupakan batas waktu yang menyatakan kelayakan suatu ESI untuk digunakan dalam suatu analisis. Potensial standart (E^0) suatu ESI tipe kawat berlapis mempunyai harga yang berubah-ubah terutama dalam satu minggu pertama terhitung setelah ESI dibuat, sehingga untuk mengetahui kestabilan harga E^0 maka dilakukan pengukuran potensial selama 10 hari pertama pembuatan. Setelah itu, dilakukan pengukuran selama 60 hari. Pengaruh waktu terhadap faktor Nernst ESI methanil yellow ditunjukkan Tabel 3.

Tabel 3. Usia pemakaian ESI methanil yellow

| waktu (hari) | Faktor Nernst | waktu (hari) | Faktor Nernst |
|--------------|---------------|--------------|---------------|
| 1 | 62,5 | 8 | 57,5 |
| 2 | 59 | 9 | 54,9 |
| 3 | 57,3 | 10 | 55,3 |
| 4 | 55,3 | 15 | 50,5 |
| 5 | 56,7 | 30 | 49,9 |

| | | | |
|---|------|----|------|
| 6 | 58,7 | 45 | 50,1 |
| 7 | 59,3 | 60 | 48,4 |

Berdasarkan Tabel 3 diketahui bahwa pengukuran dari awal pembuatan hingga hari ke-10 masih berada pada bilangan *Nernst* teoritis ($59,2 \pm 5$ mV/dekade) yaitu sebesar 59,2 – 54,2 mV/dekade. Komposisi membran dan karakter *plasticizer* DOS dapat membentuk membran bersifat hidrofob mengakibatkan sebagian bahan aktif kitosan terpartisi ke dalam fasa air dan mengadakan asosiasi ion dengan larutan analit. Akibatnya membran menjadi lebih stabil dan dapat digunakan lebih lama (Monk, 2001; Lihong *et al*, 2006). Namun, penggunaan ESI secara terus menerus dapat menurunkan sifat mekanik dan hidrofobitas membran karena jumlah air yang terserap ke membran terus bertambah. Hal ini menyebabkan bahan aktif kitosan lepas ke larutan analit sehingga proses pertukaran ion kromat pada antarmuka membran terhambat karena menurunnya konduktivitas, akibatnya respon ESI terhadap methanil yellow menurun dan mengurangi usia pemakaian. Untuk mengatasi permasalahan tersebut maka air dalam membran perlu dikurangi dengan cara pengovenan. Pada penelitian ini dilakukan pengovenan membran selama 12 jam sebelum pengukuran. Proses ini diharapkan dapat mengurangi air dalam membran sehingga sifat mekanik dan hidrofobitas membran akan meningkat. Faktor *Nernst* pada Tabel 3 menunjukkan penurunan yang tidak signifikan pada hari ke < 10 yang menunjukkan masih ada korelasi antara potensial dengan $-\log[\text{methanil yellow}]$. Oleh karena itu dapat disimpulkan ESI methanil yellow dapat digunakan dalam kurun waktu tersebut. Namun pada hari ke > 10 hingga ke 60 terjadi penurunan faktor *Nernst* yang menunjukkan bahwa ESI methanil yellow sudah tidak dapat digunakan lagi.

4. SIMPULAN

Karakterisasi sensor methanil yellow berbasis kitosan dengan dioktil sebatat (DOS) mempunyai karakter meliputi harga faktor Nernst 58,867 mV/dekade, rentang konsentrasi linier pada kisaran 1.10^{-1} - 1.10^{-5} M dengan limit deteksi sebesar $0,79.10^{-5}$ M atau 2,97 ppm. Waktu respon dari penggunaan sensor ini adalah sebesar 30 detik dengan usia pemakaian selama 10 hari.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Universitas Lambung Mangkurat yang telah membiayai penelitian ini melalui Skema Pembiayaan DIPA Universitas Lambung Mangkurat Tahun Anggaran 2020 sesuai Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor : 023.17.2.6777518/2020 Tanggal 16 Maret 2020 . Juga kepada Laboratorium Kimia Instrumentasi FMIPA ULM yang telah memberikan fasilitas untuk pelaksanaan penelitian ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Alsuhehndra & Ridawati, A. (2013). *Bahan Toksik dalam Makanan*. Remaja Rosdakarya.
- Atikah & Bisri, C. (2008). Pengembangan Sensor Kimia Potensiometri Bermembran Polimer Aliquat 336-PbCl₄-PVC Untuk Monitoring Ion Pb (II) Dalam Air Limbah, *Jurnal kimia lingkungan*, 10(1): 31-40
- Bailey, P. L. (1976). *Analysis with Ion-Selective Electrodes*. Heyden and Sons New York.
- Faridbod, F. Ganjali, M.R., Dinarvand, R., & Norouzi, P. (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.
- Lihong, W., Lin, Z., Jinxing, H., & Huanlin, C. (2006). Model of a pH-Based Potentiometric Biosensor Immobilizing Organophosphorus Hydrolase. *Chem Eng Technol*. 29(4): 462–467
- Monk, & Paul M.S. (2001). *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. Manchester Metropolitan University, Manchester, UK.



- Rahmawati, A.F. & Fardiyah, Q. (2013). Pembuatan dan Karakterisasi Sensor Potensiometri Rhodamin B Berbasis Kitosan dengan Plasticizer Dioktil Sebakat (DOS). *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, 1(1):78-84.
- Sarkar, R. & Ghosh, A.R. (2012). *Methanil Yellow-an Azo Dye Induced Histopathological and Ultrastructural Changes In Albino Rat (Rattus norvegicus)*. *The Bioscan*, 7(3):427-432.
- Yuntarso, A., Harsini, M., Herawati, D., & Ngibad, K. (2018). Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Pb^{2+} Jenis Kawat Terlapis dengan Ionofor 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6. *Jurnal Sain Health* 2(1) 21-30

