

## THE PREPARATION OF AN IODATE SELECTIVE ELECTRODE USING SILVER IODATE AS THE ACTIVE AGENT IN A CHITOSAN SUPPORT

### Perancangan Elektroda Selektif Ion Iodat Menggunakan Perak Iodat sebagai Bahan Aktif dalam Kitosan sebagai Pendukung

Ani Mulyasuryani, Qonitah Fardiyah and Rizki Sugiri

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Brawijaya University  
Jl. MT Haryono, Malang, Indonesia

Received 30 May 2007; Accepted 5 October 2007

#### ABSTRACT

The iodate-selective electrode based on the principle of precipitation reaction could be made by coating the platinum wire with silver iodate ( $\text{AgIO}_3$ ). In this research was carried out optimization the iodate-selective electrode using chitosan membrane as an  $\text{AgIO}_3$  support. The  $\text{AgIO}_3$  were added in the 2 mL 1% chitosan solution, is 0.5 to 2.5 % (w/v). The thickness of the membrane used is 6 to 12  $\mu\text{m}$ . The electrode cell potential is measured against  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  electrode as a reference electrode. The optimum electrode performance was at 2.0 % of  $\text{AgIO}_3$  with thickness a membrane of 10  $\mu\text{m}$ . The iodate-selective electrode has a Nernstian factor is 52.96 mV/decade and a response time of 10 seconds. The concentration range was determined from  $10^{-3}$  M to  $10^{-1}$  M and the detection limit is  $1.12 \times 10^{-5}$  M.

**Keywords:** Ion Selective Electrode, Iodate, Chitosan Membrane

#### PENDAHULUAN

Iodium sangat diperlukan oleh tubuh untuk proses sintesis hormon tiroid [1]. Kekurangan iodium menyebabkan timbulnya penyakit gondok, pertumbuhan kerdil, kelainan saraf otak, keterbelakangan mental (idiot), daya pikir/IQ rendah serta menurunnya kemampuan fisik. Sedangkan konsumsi iodium yang berlebihan menyebabkan gigantisme yaitu pertumbuhan tubuh yang tidak terkendali [2]. Kebutuhan iodium yang dianjurkan untuk anak-anak di bawah umur 9 tahun sebesar 50 - 120  $\mu\text{g}$ , untuk umur antara 10 – 59 tahun sebesar 150  $\mu\text{g}$  dan untuk usia di atas 60 tahun sebesar  $\pm 25 \mu\text{g}$  [3].

Mengingat kadar iodat yang diperkenankan dikonsumsi sangat kecil, maka diperlukan suatu metode analisis yang mempunyai kepekaan tinggi. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk penentuan iodat adalah metode potensiometri menggunakan elektroda selektif ion iodat. Elektroda selektif ion iodat yang telah dikembangkan adalah elektroda  $\text{Ag}/\text{AgIO}_3$  yang dibuat dengan melapisi kawat perak dengan garam  $\text{AgIO}_3$  melalui proses elektrolisis kawat perak dalam larutan  $\text{KIO}_3$ . Elektroda tersebut mempunyai harga bilangan Nernst 51,6 mV/dekade dan waktu respon 4 menit. Kisaran konsentrasi iodat yang dapat diukur adalah  $10^{-3}$  M hingga  $4.10^{-1}$  M dan batas deteksi sebesar  $7,94.10^{-4}$  M [4]. Akan tetapi elektroda tersebut sulit untuk diaplikasikan karena lapisan  $\text{AgIO}_3$  mudah lepas sehingga waktu pemakaian sangat terbatas. Pada penelitian ini dikembangkan lebih lanjut pembuatan elektroda selektif iodat dengan melapisi kawat platina dengan  $\text{AgIO}_3$  yang diimbangkan pada membran kitosan.

Kitosan merupakan hasil deasetilasi kitin yang merupakan suatu biopolimer dengan asam amino sebagai gugus aktif. Kitosan mudah larut dalam suasana asam seperti asam nitrat, asam klorida dan asam asetat. Hal tersebut dapat mengakibatkan terjadinya ikatan silang pada kitosan yang dilarutkan dalam asam. Pembentukan ikatan silang dapat dikontrol dengan mengatur konsentrasi asam [5]. Dengan adanya kemampuan pembentukan ikatan silang maka kitosan akan punya kemampuan untuk mengadsorpsi molekul maupun ion. Selain itu, adanya air dalam media asam dapat menimbulkan *swelling* [6] yang dapat mempengaruhi mobilitas ion-ion dalam membran kitosan sehingga dapat mempengaruhi tranfer ion atau elektron pada suatu sistem elektroda. Berdasarkan hal tersebut, maka kitosan sangat potensial digunakan sebagai pendukung pada pembuatan elektroda membran. Kelebihan lain dari kitosan adalah kelenturan membran dapat diatur dengan mengatur konsentrasi kitosan, sehingga tidak diperlukan *platisizer*.

Menurut Pungor, elektroda yang didasarkan pada reaksi kimia ada tiga jenis yaitu berdasarkan reaksi asam-basa, reaksi pengendapan dan reaksi pengkompleksan, semuanya dalam arti reaksi kesetimbangan [7]. Elektroda selektif ion iodat yang dikembangkan didasarkan pada reaksi kesetimbangan pengendapan, karena yang digunakan sebagai bahan aktif adalah  $\text{AgIO}_3$ . Pada saat pengukuran akan terjadi reaksi kesetimbangan :



\* Corresponding author.

Email address : mulyasuryani@yahoo.com

Dengan adanya pergeseran kesetimbangan yang disebabkan oleh perubahan konsentrasi ion iodat dalam larutan analit dapat menimbulkan perbedaan potensial membran. Berdasarkan konsep elektroda membran, secara sederhana potensial sel dapat dirumuskan sebagai berikut [8] :

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{reff}} \quad (1)$$

$$E_{\text{ind}} = k - 0,0592 \log [\text{IO}_3^-] \quad (2)$$

Dengan menggunakan elektroda Ag/AgCl dalam larutan KCl 1 M, sebagai elektroda pembanding, maka :

$$E_{\text{sel}} = k - 0,0592 \log [\text{IO}_3^-] - 0,222 \quad (3)$$

$$E_{\text{sel}} = K - 0,0592 \log [\text{IO}_3^-] \quad (4)$$

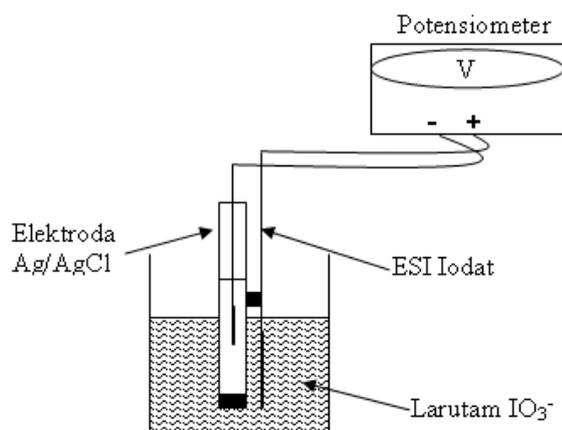
Tetapan k adalah merupakan gabungan dari potensial asimetris dan potensial *liquid junction*, sedangkan K merupakan gabungan dari k dengan potensial elektroda Ag/AgCl.

Kinerja elektroda ion selektif secara umum ditunjukkan oleh kisaran konsentrasi analit yang dapat diukur, bilangan Nernst, dan batas deteksi. Kisaran konsentrasi yang dapat diukur adalah batasan bawah dan atas konsentrasi iodat yang masih memenuhi persamaan (4). Harga bilangan Nernst ditentukan pada kisaran konsentrasi tersebut, sehingga kedua parameter tersebut saling berkaitan. Ketiga parameter di atas sangat dipengaruhi oleh keadaan fisik dari elektroda yaitu kerapatan dan homogenitas ionofor pada lapisan membran. Hal tersebut dapat dicapai dengan pengaturan komposisi membran dan ketebalan membran. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan optimasi pembuatan ESI – iodat dengan pengaturan jumlah AgIO<sub>3</sub> (%) dalam membran kitosan dan ketebalan lapisan membran.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan meliputi: kawat Pt berdiameter 0,47 mm, kalium klorida, kalium iodat, perak iodat, kitosan, asam asetat.



Gambar 1. Diagram pengukuran potensial

### Alat

Peralatan yang digunakan adalah digital multimeter merek Phorex MY-60, neraca analitik merek Mettler AE 166, pengaduk magnet dan peralatan alat gelas

### Prosedur Kerja

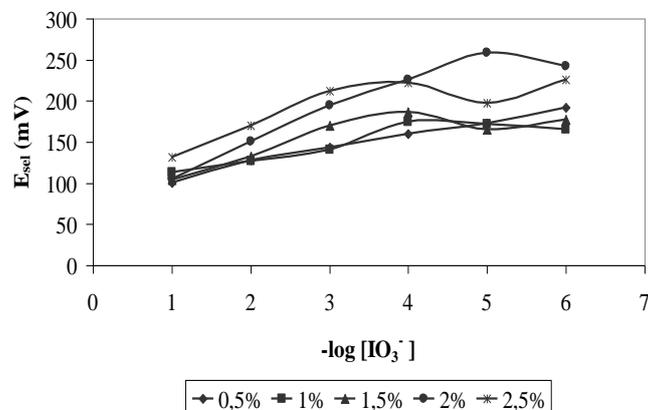
Elektroda dibuat dengan cara melapisi kawat platina (Pt) dengan AgIO<sub>3</sub> dalam kitosan. Larutan kitosan 1% dibuat dalam asam asetat 20% diaduk selama satu jam kemudian ditambah AgIO<sub>3</sub> dan diaduk selama satu malam. Kawat Pt dicelupkan ke dalam campuran AgIO<sub>3</sub> – kitosan kemudian dikeringkan pada suhu 50° C. Pelapisan dan pengeringan dilakukan berulang kali hingga diperoleh ketebalan membran yang diinginkan.

Pengukuran potensial dilakukan sesuai Gambar 1, digunakan elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Larutan iodat yang digunakan dalam berbagai konsentrasi, yaitu 10<sup>-1</sup>; 10<sup>-2</sup>; 10<sup>-3</sup>; 10<sup>-4</sup>; 10<sup>-5</sup> dan 10<sup>-6</sup> M.

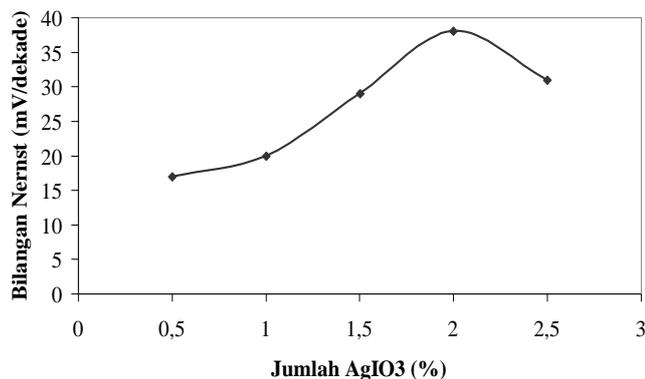
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Optimasi Komposisi Membran

Pada penelitian ini membran yang digunakan adalah AgIO<sub>3</sub> dalam kitosan 1%, pengaturan komposisi membran dengan pengaturan persentase AgIO<sub>3</sub> dalam larutan kitosan. Kadar AgIO<sub>3</sub> dalam membran yang digunakan adalah 0,5 hingga 2,5% (w/v). Berdasarkan pengukuran potensial sel dari berbagai elektroda selektif ion (ESI) iodat yang dibuat, dapat diketahui hubungan konsentrasi iodat dengan potensial sel (Gambar 2). Pada berbagai elektroda yang dibuat dengan berbagai jumlah AgIO<sub>3</sub> mempunyai kisaran konsentrasi yang berbeda. Dengan



Gambar 2. Kurva hubungan antara perubahan – log[IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] terhadap perubahan potensial sel untuk berbagai elektroda yang dibuat dengan jumlah AgIO<sub>3</sub> yang berbeda.



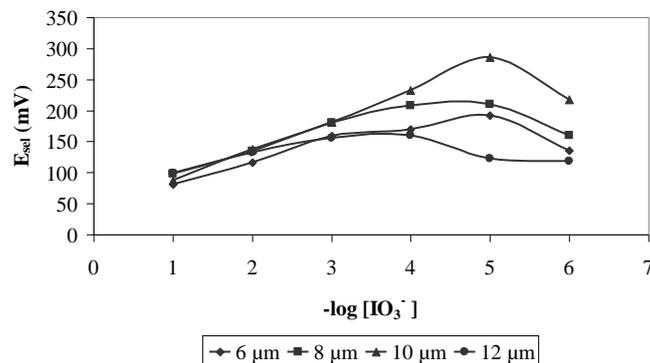
**Gambar 3** Kurva hubungan antara jumlah AgIO<sub>3</sub> (%) yang digunakan pada pembuatan elektroda ESI iodat terhadap harga bilangan Nernst.

menggunakan 0,5 % AgIO<sub>3</sub> elektroda yang dihasilkan memenuhi persamaan Nernst pada kisaran konsentrasi iodat 10<sup>-6</sup> hingga 10<sup>-1</sup> M. Akan tetapi mempunyai bilangan Nernst yang tidak sesuai yaitu 17,3 mV/dekade. Dengan menggunakan AgIO<sub>3</sub> yang lebih banyak bilangan Nernst meningkat, tetapi kisaran konsentrasi lebih sempit.

Dari Gambar 2 dapat diketahui kisaran konsentrasi ion iodat yang memenuhi persamaan Nernst kemudian pada kisaran konsentrasi tersebut bilangan Nernst dapat ditentukan. Harga bilangan Nernst untuk setiap elektroda yang dibuat dengan berbagai jumlah AgIO<sub>3</sub> (Gambar 3). Harga bilangan Nernst meningkat dengan adanya peningkatan AgIO<sub>3</sub> yang digunakan untuk pembuatan ESI iodat dan mencapai maksimal pada jumlah AgIO<sub>3</sub> 2 %. Akan tetapi harga bilangan Nernst yang dicapai hanya 38 mV/dekade, dengan meningkatkan jumlah AgIO<sub>3</sub> menjadi 0,5% tidak memberikan hasil yang lebih baik. Pada elektroda yang dibuat dengan 0,5% AgIO<sub>3</sub> selain menurunkan harga bilangan Nernst juga memperpendek kisaran konsentrasi iodat yaitu antara 10<sup>-3</sup> hingga 10<sup>-1</sup> M.

Peningkatan potensial sel pada penurunan konsentrasi ion iodat menunjukkan bahwa terjadi beda potensial membran bagian luar yang berhubungan dengan analit (daerah antar fasa) dengan membran bagian dalam. Hal tersebut mengindikasikan bahwa AgIO<sub>3</sub> dalam membran kitosan berperan sebagai bahan aktif (ionofor). Membran kitosan sebagai pendukung dengan sifatnya yang hidrogel mampu berperan sebagai menghantar ion. Peningkatan bilangan Nernst dan perubahan kisaran konsentrasi pada setiap jumlah AgIO<sub>3</sub> yang digunakan menunjukkan bahwa mekanisme didasarkan pada reaksi pengendapan.

Untuk menghasilkan suatu elektroda yang ideal yaitu menghasilkan kepekaan yang sesuai harga bilangan Nernst (Nernstian) diperlukan pelapisan yang rapat dan merata (homogen) [8]. Pada penggunaan AgIO<sub>3</sub> antara 0,5 hingga 2 % homogenitas dan



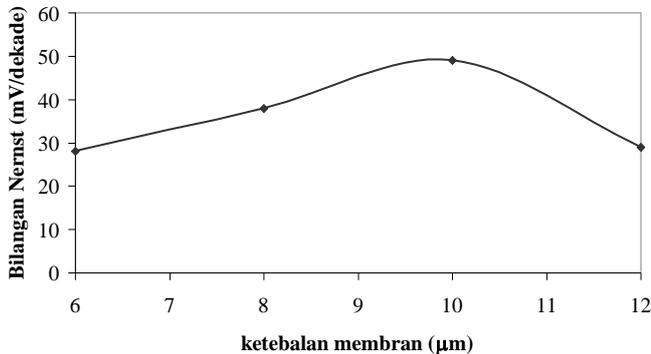
**Gambar 4.** Kurva hubungan antara perubahan  $-\log[\text{IO}_3^-]$  terhadap perubahan potensial sel untuk berbagai elektroda yang dibuat dengan ketebalan membran yang berbeda.

kerapatan AgIO<sub>3</sub> pada permukaan kawat platina meningkat dengan meningkatnya jumlah AgIO<sub>3</sub>. Akan tetapi pada penambahan AgIO<sub>3</sub> 2,5% homogenitas AgIO<sub>3</sub> pada permukaan kawat platina menurun. Penurunan homogenitas dapat menimbulkan ketidakseragaman pencapaian kesetimbangan reaksi, sehingga dapat menurunkan kepekaan. Peningkatan homogenitas dan kerapatan AgIO<sub>3</sub> pada permukaan kawat platina dapat dilakukan dengan teknik pelapisan yang berulang-kali sehingga dihasilkan ketebalan membran yang diinginkan. Untuk meningkatkan kepekaan ESI iodat pada percobaan selanjutnya dilakukan optimasi ketebalan membran dengan menggunakan AgIO<sub>3</sub> 2 %.

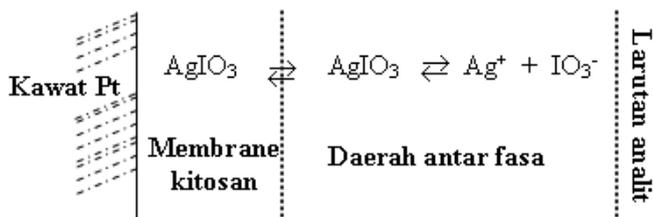
#### Optimasi ketebalan membran

Elektroda dibuat dengan pengaturan ketebalan membran 6 hingga 12 µm menghasilkan perubahan potensial sel terhadap perubahan konsentrasi ion iodat, yang masih sesuai persamaan (4), pada kisaran yang berbeda (Gambar 4). Elektroda dengan ketebalan membran 6 µm menunjukkan kisaran konsentrasi yang panjang yaitu 10<sup>-1</sup> hingga 10<sup>-5</sup> M, tetapi dengan harga bilangan Nernst yang rendah. Kisaran konsentrasi elektroda dengan ketebalan membran 8 µm, lebih rendah yaitu 10<sup>-1</sup> hingga 10<sup>-5</sup> M, tetapi mempunyai harga bilangan Nernst yang lebih tinggi. Elektroda yang mempunyai kisaran konsentrasi dan harga bilangan Nernst paling baik dihasilkan pada elektroda dengan ketebalan membran 10 µm.

Elektroda selektif ion iodat yang dihasilkan dengan meningkatkan ketebalan lapisan membran dapat meningkatkan harga bilangan Nernst, harga bilangan Nernst maksimum dicapai pada ketebalan membran 10 µm dengan harga sebesar 49,1 mV/dekade (Gambar 5). Lapisan membran yang terlalu tebal dapat memperlambat tercapainya kesetimbangan reaksi pengendapan, sehingga ESI iodat yang



**Gambar 5.** Kurva hubungan antara ketebalan membran pada permukaan kawat platina, saat pembuatan elektroda ESI iodat, terhadap harga bilangan Nernst.



**Gambar 6.** Interaksi ESI iodat dengan larutan ion ioda

dihasilkan mempunyai kepekaan yang rendah. Hal tersebut terjadi pada elektroda dengan ketebalan membran 12  $\mu\text{m}$ .

### Karakter Elektroda Selektif Ion Iodat

Berdasarkan hasil optimasi jumlah  $\text{AgIO}_3$  dan jumlah pelapisan dapat diketahui karakter ESI iodat yang dibuat dengan menggunakan kitosan sebagai pendukung  $\text{AgIO}_3$ . Karakter elektroda ditentukan dengan pembuatan dan pengujian ulang ESI iodat pada kondisi sesuai hasil optimasi. Elektroda selektif ion iodat diuji selama 3 minggu (25 kali pengukuran) mempunyai kisaran konsentrasi yang tetap yaitu  $10^{-1}$  hingga  $10^{-5}$  M dengan batas deteksi rata-rata sebesar  $1,12 \times 10^{-5}$  M. Waktu respon diukur pada konsentrasi ion iodat yang sesuai kisaran di atas, dan mempunyai waktu respon yang sama yaitu 10 detik. Harga bilangan Nernst rata-rata pada saat 5 kali pengukuran pertama mencapai 56,3 mV/dekade dan 55,2 mV/dekade pada pengukuran ke 2. Harga bilangan Nernst terus menurun hingga 50,3 mV/dekade pada 5 kali pengukuran ke 5 (Tabel 1). Dari hasil pengukuran tersebut dapat diketahui bahwa ESI iodat yang dibuat dengan menggunakan membran kitosan sebagai pendukung mempunyai usia pemakaian yang lebih lama dibandingkan elektroda  $\text{Ag}/\text{AgIO}_3$  yang dibuat secara elektrolisis. mekanisme kesetimbangan terjadinya potensial membran pada saat pengukuran (Gambar 6). Pada daerah antar fasa membran bagian luar dengan larutan analit akan terjadi reaksi kesetimbangan

**Tabel 1.** Harga bilangan Nernst ESI iodat yang dibuat dengan menggunakan kitosan sebagai pendukung  $\text{AgIO}_3$ .

Pengukuran ke	Bilangan Nernst rata-rata (mV/dekade)
1	56,3
2	55,2
3	51,6
4	51,4
5	50,3

pengendapan, tercapainya reaksi tersebut tergantung pada konsentrasi ion iodat pada permukaan elektroda (daerah antar fasa). Dengan adanya reaksi pada permukaan elektroda bagian luar akan menimbulkan perbedaan potensial yang dapat dibaca dibandingkan terhadap elektroda  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Data-data menunjukkan bahwa pada kisaran konsentrasi ion iodat tertentu perubahan konsentrasi dapat menimbulkan perubahan beda potensial membran. Hal ini membuktikan bahwa  $\text{AgIO}_3$  yang ada dalam kitosan berfungsi sebagai ionofor, begitu juga membran kitosan yang digunakan sebagai pendukung berfungsi sebagai penghantar ion.

Bilangan Nernst merupakan suatu indikator keberhasilan pada pembuatan elektroda. Hasil penelitian pada Tabel 1 menunjukkan bahwa elektroda yang dihasilkan sesuai untuk ion monovalen. Hal tersebut membuktikan bahwa elektroda selektif ion iodat dapat dirancang berdasarkan reaksi pengendapan, dengan menggunakan membran kitosan sebagai pendukung. Kelebihan membran kitosan tidak menggunakan *platisizer*, aktivasi elektroda hanya dilakukan pada 10 menit sebelum pemakaian karena membran kitosan bersifat mudah menarik air (hidrofil).

### KESIMPULAN

Elektroda selektif ion iodat dapat dibuat dengan melapisi kawat platina dengan perak iodat ( $\text{AgIO}_3$ ) menggunakan kitosan sebagai pendukung. Kinerja ESI iodat optimum dihasilkan pada penggunaan 2 %  $\text{AgIO}_3$  dengan ketebalan lapisan membran 10  $\mu\text{m}$ . Elektroda selektif ion iodat yang dihasilkan mempunyai harga bilangan Nernst rata-rata sebesar 52,96 mV/dekade dengan waktu respon 10 detik. Kisaran konsentrasi iodat yang dapat diukur adalah  $10^{-5}$  M hingga  $10^{-1}$  M dan batas deteksi sebesar  $1,12 \cdot 10^{-5}$  M.

### DAFTAR PUSTAKA

- Mannar, M.G.V. and Dunn., T., 1995, *Choice and Dosage of Iodine Compound for Salt Iodization*, <http://www.ajur.uni.edu>
- Djokomoeldjanto, R., 1993, *Hipotiroidi di Daerah Defisiensi Iodium, Kumpulan Naskah Simposium*

- GAKI, Badan Penerbit Universitas Diponegoro, Semarang, 35-46.
3. Muhilal, Jalal and Hardiansyah, 1998, *Angka Kecukupan Gizi Rata-Rata yang Dianjurkan*, Widyakarya Pangan dan Gizi Nasional VI, LIPI, Jakarta.
  4. Mulyasuryani, A., 2006, *The Coated Wire Silver/Silver Iodate As An Ion Selective Iodate Electrode*, The 2006 Seminar on Analytical Chemistry, Yogyakarta
  5. Oshita, K., Oshima, M., Gao, Y., Lee, K.H., Motomizu, Sh., 2002, *Anal. Sci.*, **18**, 1121 -1125.
  6. Rohindra, D.R., Nand, A.V., Khurma, J.R., 2005, *Swelling Properties of Chitosan Hydrogel*, Dept. Chem. Univ. South Pacific, Fiji.
  7. Pungor, E., 2001, *Sensors*, **1**, 1 – 12
  8. Wang, J., 2001, *Analytical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., VCH Publisher, Inc., 133 – 160
  9. Rundle, C.C, 2006, *A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements*, Nico2000 Ltd, London, UK, <http://www.studysphere.com/>