

PENENTUAN TETAPAN SELEKTIVITAS ELEKTRODA SELEKTIF ION SISTEM POTENSIOMETRI DENGAN METODE MPM**)

Suyanta^{a,*}

Abstract

Penentuan tetapan selektivitas elektroda selektif ion dengan menggunakan metode larutan terpisah maupun larutan tercampur model persamaan Nicolski – Eisenman kurang tepat untuk ion-ion yang bermuatan lebih dari satu.

Metode MPM (*matched potential method*) merupakan metode pendekatan baru untuk penentuan tetapan selektivitas elektroda selektif ion dengan membandingkan aktivitas ion utama dan ion pengganggu yang ada dalam larutan baku. Metode ini telah mendapatkan rekomendasi dari IUPAC untuk penentuan tetapan selektivitas sistem potensiometri, terutama untuk sistem yang melibatkan ion-ion dengan muatan lebih dari satu.

Keywords: Tetapan selektivitas elektroda, potensiometri, metode MPM

a) Jurusan Pendidikan Kimia, Universitas Negeri Yogyakarta

*) Corresponden : Penulis : Phone: 0274-492506 / 0274-586168-psw-271
Email : ytakimiauny@yahoo.com.au

**) Disampaikan dalam Seminar Nasional Kimia dalam rangka Dies Jurdik Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta tanggal 2 Oktober 2004

I. Pendahuluan

Elektroda selektif ion merupakan bagian yang sangat penting dalam sistem sensor elektrokimia terutama dalam analisis secara potensiometri dan voltametri. Hal ini karena dalam ujung sensor mengandung bahan aktif yang mana terjadi peristiwa secara termodinamik maupun kinetik.

Salah satu faktor yang menentukan kualitas kinerja adalah tentang selektivitas elektroda, disamping faktor lain yaitu sensitivitas. Elektroda selektif diharapkan hanya merespon analit yang diukur dan tidak merespon komponen/zat lain dalam sample. Namun realitasnya keadaan ini sangat sulit kita jumpai, dimana elektroda hanya merespon analit saja. Walaupun hanya kecil, biasanya suatu elektroda juga merespon komponen lain dalam sample. Oleh sebab itu diperlukan suatu tetapan yang memberikan faktor koreksi pengaruh ion lain. Tetapan yang umum dipakai (khususnya pada pengukuran sistem potensiometri) adalah tetapan selektivitas K_{AB}^{Pot} .

Banyak cara/metode digunakan untuk menentukan tetapan selektivitas. Pada awalnya penentuan tetapan selektivitas ada dua cara yaitu sistem larutan terpisah (*Separate Solution Methods / SIM*) dan sistem larutan bercampur (*Fixed Interference Methods / FIM*). Kedua sistem ini dirintis oleh Moody dan Thomas, dan masing-masing mempunyai kelemahan dan kelebihan. Untuk mengatasi berbagai kelemahan, hingga akhir dekade 1990-an, diajukan suatu metode penyempurnaan oleh Nicolski dan Eisenman. Hasil dari penyempurnaan ini keluarlah persamaan Nicolski-Eisenman, yaitu:

$$EMF = E_1^o + RT/zF \ln (a_i + \sum K_{ij}^{Pot} a_j^{z_i/z_j})$$

Persamaan ini sangat cocok untuk penentuan tetapan selektivitas dimana muatan ion utama (z_i) dan ion pengganggu (z_j) sama. Apabila z_i dan z_j tidak sama, ternyata persamaan ini memberikan nilai yang kurang tetap. Oleh sebab itu metode ini kurang cocok untuk penentuan tetapan selektivitas elektroda dengan muatan ion utama dan ion pengganggu tidak sama.

Untuk mengatasi hal tersebut Gazekpo dan Christian GD mengajukan metode baru pada pertengahan 1984 yang disebut metode Matched Potential Method (MPM). Metode ini telah mendapatkan rekomendasi dari IUPAC (1995) dan paling banyak dipakai untuk penentuan tetapan selektivitas potensiometri hingga tahun 2004 ini. Oleh sebab itu penulis berusaha mengulas dan memberikan contoh data tentang metode ini dalam tulisan ini.

II. Selektivitas elektroda

Hingga saat ini kita telah memperhatikan hanya ion-ion tertentu yang mengganggu pada elektroda selektif ion. Pada bagian ini akan kita tinjau bagaimana memodifikasi persamaan Nernst untuk dihubungkan dengan ion-ion pengganggu dan menghitung nilai maksimum ion pengganggu yang kita tolerasi untuk memperoleh pengukuran dalam analisis yang akurat.

Meskipun elektroda selektif ion seharusnya merespon ion-ion tertentu secara Nernstian, namun sering kali dapat juga merespon ion lain lebih besar atau lebih kecil yang ada dalam larutan. Hal ini merupakan fakta yang benar apabila ion-ion lain secara fisik maupun kimia mempunyai sifat yang mirip dengan ion yang diukur. Sebagai contoh elektroda selektif ion klorida (Cl^-) akan terinterferensi dengan adanya ion yang sejenis seperti bromida (Br^-), tetapi kurang terinterferensi ion lain yang tidak sejenis seperti ion hidroksida (OH^-).

Bagaimana kita dapat mengkuantitatifkan pengaruh interferensi ion lain pada elektroda selektif ion? Kita dapat menunjukkan derajat interferensi secara sederhana. Sebagai contoh, suatu elektroda selektif ion klorida ternyata dapat merespon ion bromida sebesar 300 kali ion kloridanya, dengan demikian maka aktivitas ion bromida memberikan efek sama sebesar 300 kali dari aktivitas ion klorida. Kita dapat menulis ulang persamaan Nernst untuk ion klorida tersebut menjadi:

$$E(\text{sel}) = E^* - (RT/F) \ln [a(\text{Cl}^-) + 300 a(\text{Br}^-)]$$

(Ingat bahwa tanda – menunjukkan bahwa elektroda merespon ion negatif)

Disamping itu elektroda diatas juga merespon ion hidroksida 100 kali lebih kecil dari ion klorida. Dalam hal ini persamaan Nernst menjadi:

$$E(\text{sel}) = E^* - (RT/F) \ln [a(\text{Cl}^-) + 0,01 a(\text{OH}^-)]$$

Keseluruhan langkah yang kita lakukan dengan pengalihan aktivitas ion pengganggu merupakan faktor yang kita sebut koefisien selektivitas atau perbandingan selektivitas. Pada contoh diatas untuk ion berbagai pengganggu akan didapatkan persamaan yang berbeda-beda. Oleh sebab itu perlu dirumuskan penurunan persamaan Nernst umum lain yang memperhatikan nilai tetapan selektivitas.

Kita dapat menghitung perbandingan konsentrasi analit dan ion pengganggu untuk mendapatkan derajat kesalahan. Jika aktivitas ion pengganggu melebihi nilai perbandingan yang diperbolehkan, maka kita akan mempunyai empat pilihan antara lain:

1. Jika aktivitas ion pengganggu diketahui secara akurat, kemudian kita membuat hubungan dalam perhitungannya.
2. Jika kita menggunakan kurva kalibrasi, kita dapat memakai dengan aktivitas ion yang sama untuk ion pengganggu dan sampel. Ini akan memberikan tingkat interferensi yang konstan dan tidak akan mengganggu kecermatan dalam pengukuran.
3. Kita dapat mengubah ion pengganggu dengan proses pengendapan atau reaksi kompleksasi. Akan tetapi kita harus sangat hati-hati yang mana kita tidak boleh ion utama ikut terpindahkan dari proses tersebut.
4. Kita dapat mengatur perbandingan ion analit dengan ion pengganggu pada nilai perbandingan tertentu dengan menambahkan sejumlah zat yang diketahui secara tepat jumlahnya. Cara ini dapat dengan baik menghindari adanya ion pengganggu. Prinsip ini yang sering disebut metode adisi standar.

Pilihan pertama merupakan cara yang kurang akurat yang mana koefisien selektivitas dapat bervariasi dengan kekuatan ion total larutan. Maka perlu pengatur nilai kekuatan ion dengan zat pengatur kekuatan ion, yang akan mengatur nilai K. Kegunaan nilai koefisien selektivitas, adalah sangat penting untuk mengetahui nilai maksimum ion pengganggu dalam perhitungan secara kuantitatif pada analisis potensiometri.

Ada beberapa metode untuk menentukan tetapan selektivitas elektroda (K_{ij}^{Pot}) sistem potensiometri. Secara umum dibedakan menjadi dua yaitu sistem larutan terpisah dan sistem larutan bercampur. Pada sistem larutan terpisah, saat pengukuran ion utama I (jumlah ion pengganggu $j = 0$), maka besarnya potensial yang terukur sesuai persamaan:

$$E_i = E^0 + RT/zF \ln a_i$$

Pada larutan kedua yang hanya ada ion pengganggu j, maka besarnya potensial adalah:

$$E_j = E^0 + RT/zF \ln K_{ij}^{Pot} a_j$$

Untuk $a_i = a_j$, maka:

$$\text{Log } K_{ij}^{Pot} = \frac{E_i - E_j}{2,3030 RT/zF}$$

Pada sistem larutan bercampur besarnya potensial yang terukur adalah:

$$E^* = E^0 + RT/zF \ln (a_i + K_{ij}^{Pot} a_j)$$

Jika ion utama saja besarnya, $E_i = E^0 + RT/zF \ln a_i$, maka selisih potensial adalah sesuai persamaan:

$$E^* - E_i = RT/zF \ln \left(\frac{a_i + K_{ij}^{Pot} a_j}{a_i} \right)$$

$$E^* - E_i = 2,3030 RT/zF \text{Log} \left(\frac{a_i + K_{ij}^{Pot} a_j}{a_i} \right)$$

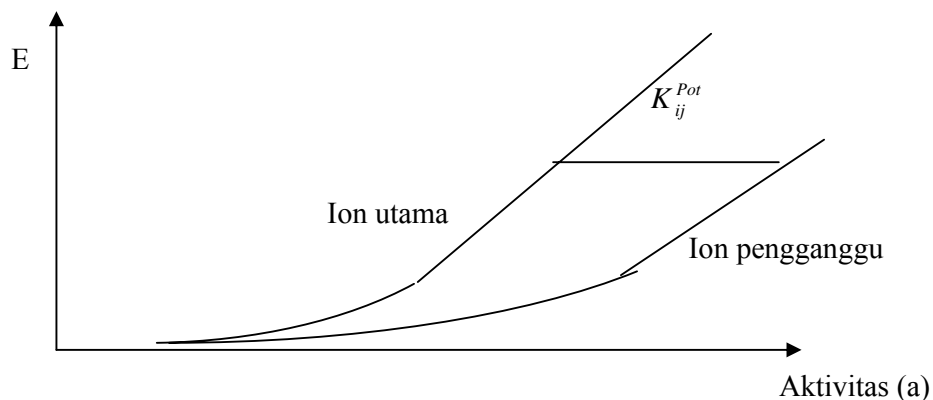
Jika $2,3030 RT/zF = \text{slope}$ dan $E^* - E_i = \Delta E$, maka persamaan menjadi:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{(10^{\Delta E/S} - 1) \cdot a_i^{z_i}}{a_j^{z_j}}$$

Metode MPM (*Matched Potential Method*)

Metode MPM pertama kali diusulkan oleh Gadzekpo dan Christian pada tahun 1984. Metode ini diusulkan dengan alasan untuk ion dengan muatan lebih dari satu, pemakaian persamaan Nicolski – Eisenman relative kurang cocok.

Secara praktis metode ini dilakukan dengan menambahkan ion utama (i) dalam larutan baku dan diukur potensialnya. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan ion pengganggu (j). Dari sejumlah konsentrasi ion utama dan ion pengganggu akan didapatkan pola grafik seperti pada gambar 1.



Gambar 1: Perbandingan aktivitas ion utama dan ion pengganggu

Besarnya tetapan selektivitas ditentukan berdasarkan rasio dari selisih antara aktivitas ion utama dan ion pengganggu dari dua buah pengukuran. Secara matematis dirumuskan dengan persamaan:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{\Delta a_i}{\Delta a_j}$$

Secara praktis langkah-langkah penentuan tetapan selektivitas dengan metode MPM adalah sebagai berikut:

1. Menghitung persamaan garis regresi ion utama
2. Menentukan konsentrasi ion pengganggu, misal $[B] = 10^{-2}$ M, yang akan mempunyai nilai potensial tertentu melalui pengukuran (membacaan potensial larutan) (nilai Y)
3. Nilai Y dimasukkan dalam persamaan pada nomor 1, maka nilai X dapat dihitung.
4. Menghitung nilai tetapan selektivitas melalui persamaan:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{X}{10^{-2}}$$

Dengan nilai X yang sudah dihitung maka nilai tetapan selektivitas dapat dihitung.

Sebagai contoh tetapan selektivitas elektroda lanthanum akibat adanya gangguan ion Na^+ . Dari sejumlah pengukuran konsentrasi ion La diperoleh persamaan $y = 19,93 X + 245,11$. Besarnya potensial larutan $\text{Na}^+ 10^{-2}$ M adalah 142,5 mVolt. Pada potensial yang sama aktivitas ion utama adalah $7,1 \cdot 10^{-6}$ M. Maka nilai $K_{ij}^{Pot} = 7,1 \cdot 10^{-6} / 10^{-2} = 7,1 \cdot 10^{-4}$.

3. Kesimpulan

Penentuan tetapan selektivitas elektroda selektif ion dengan metode MPM sangat signifikan terutama untuk ion-ion yang diukur bermuatan lebih dari satu.

Daftar Pustaka

1. Buhlmann P, Pretsch E, and Bakker E., (1998), "Carrier Based Ion Selective Electrodes and Bulk Optodes, Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors", *Chem-Review*, 98, 1593-1687.
2. Lakshminarayanan N., (1976), *Membrane Electrode*, New York: Academic Press.
3. Evan Alum, 1987, *Potentiometry and Ion Selective Electrode*, London: John Wiley and Sons
4. Morf WE., Simon W., 1978, *Ion Selective Electrode in Analytical Chemistry*, Freiser H Ed, Plenum, New York.
5. Skoog, D.A., West, M.D. and Holler, F.J., (1996), *Fundamental of Analytical Chemistry: Seventh Edition*, New York: Sounders College Publising.
6. Suyanta, 2002, *Potentiometri – Seri Analisis Elektrokimia*, FMIPA UNY
7. Qonita Fardiyah, 2003, *Aplikasi Elektroda Selektif Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Secra Tak langsung Gas NO*, Tesis S2, Kimia ITB.
8. Gadzekpo V.P.Y. and Christian G.D., 1984, Determination of Selectivity Coefficient of Ion Selective eelctrode by Matched Potential method, *Analitical Chimica Acta*, 164, 279-282.
9. Umezawa Y., Umezawa K., Sato H., 1995, Selectivity Coefficient for Ion Selective Electrode: recomended Methods for Reporting K_{ij}^{Pot} value, *Pure & Appl Chem*, 67, 3, 507-518.