



PENGARUH pH DAN KONSENTRASI LARUTAN KNO_3 TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION Nd(III) MENGUNAKAN IONOFOR HPMBP

The Effect of pH and Concentration of KNO_3 Solution to the Performance of Nd^{3+} Ion Selective Electrode Using HPMBP Ionophore

Husain Sosidi^{1,*}, Buchari², dan Indra Noviandri²

¹Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tadulako
Jl. Soekarno Hatta Km. 9, Palu, Sulawesi Tengah 94148, Indonesia
²Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha No. 10, Bandung, Jawa Barat 40132, Indonesia

*Untuk korespondensi: e-mail: husainasfah.chem@gmail.com

Received: August 06, 2018

Accepted: December 16, 2018

Online Published: December 31, 2018

DOI : 10.20961/jkpk.v3i3.22732

ABSTRAK

Ionofor 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon (HPMBP) dapat digunakan sebagai ionofor pada analisis potensiometri metode elektroda selektif ion (ESI) dengan membran politetrafluoroetilen (PTFE) sebagai fasa pendukung. Tujuan dari penggunaan variasi pH dan konsentrasi larutan penyangga (ISA) KNO_3 adalah untuk mengetahui pH dan konsentrasi ISA yang tepat sehingga elektroda selektif ion (ESI) Nd^{3+} menghasilkan kinerja yang terbaik. Sebelum digunakan PTFE direndam dalam larutan HPMBP-kloroform 1,5-2,0% b/v selama 24 jam. Variasi pH larutan penyangga diatur pada rentang pH 2-10 dengan menggunakan larutan HCl dan NaOH, sedangkan konsentrasi KNO_3 divariasi antara 10^{-1} hingga 10^{-3} M. Rentang konsentrasi Nd^{3+} divariasi antara 10^{-2} hingga 10^{-7} M. Hasil pengukuran potensial elektroda (E_{Nd}) diperoleh nilai kinerja terbaik pada pH 4 dengan konsentrasi KNO_3 10^{-2} M, sensitivitas (S) $18,39 \pm 1,2$ mV/dekade dan waktu respon kurang dari 23 detik.

Kata Kunci: HPMBP, Elektroda Selektif Ion, Neodimium

ABSTRACT

The phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) synthesized and characterized as ionophore in potentiometric analysis of ion selective electrode method (ISE) with polytetrafluoroethylene (PTFE) as the supporting phase. The pH and concentration of the ionic strength adjuster (ISA) were varied to know at the optimum pH and concentration of the ion-selective electrode (ESI) KNO_3 , thus potential Nd^{3+} gives the best performance. Before use the PTFE membrane was immersed in a chloroform-HPMBP solution of 1.5-2.0% w/v for 24 h. The pH variation of the buffer solution was adjusted to the pH range of 2-10 using HCl and NaOH solutions, whereas the concentration of KNO_3 varies from 10^{-1} to 10^{-3} M. The concentration range of Nd^{3+} is between 10^{-2} and 10^{-7} M. The electrode potential measurement results (E_{Nd}) obtained the best performance value at pH 4 with KNO_3 concentration of 10^{-2} M, sensitivity (S) 18.39 ± 1.2 mV/decade and response time less than 23 s.

Keywords: HPMBP, Ion Selective Electrodes, Neodymium

PENDAHULUAN

Senyawa turunan pirazolon seperti 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazolon-5 (HPMBP) dapat digunakan sebagai ekstraktan pada pemisahan berbagai jenis logam khususnya logam golongan II dan transisi, karena dapat membentuk kompleks dengan berbagai jenis logam, seperti golongan f, trivalen, alkali dan alkali tanah [1,2]. Suatu studi ekstraksi Th(IV), salah satu logam tanah jarang (LTJ) dari uranium dengan menggunakan ligan HPMBP [3]. Ekstraksi unsur-unsur lantanida dengan HPMBP yang disalut dalam kalsium alginate telah dilakukan dalam bentuk mikrokapsul [4]. Pada penelitian ini HPMBP digunakan sebagai ionofor pada elektroda selektif ion menggunakan membrane PTFE sebagai pendukung.

Berbagai teknik untuk mengidentifikasi logam tanah jarang, seperti neodimium (Nd) dengan spektrofotometer ultraviolet dan tampak (UV-Vis), spektrofotometer serapan atom (SSA), *inductively coupled plasma-mass spectrometry* (ICP-MS) dan *inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry* (ICP-AES). Namun metode tersebut umumnya relatif mahal, kurang praktis, kurang sensitif dan kurang selektif. Metode potensiometri dengan teknik elektroda selektif ion (ESI) mulai dikembangkan pada akhir abad ke-20. Metode ini merupakan metode analisis yang cukup murah dan praktis namun dapat memperoleh sensitivitas dan selektivitas yang cukup baik [5]. Logam tanah jarang mempunyai manfaat yang besar terhadap fungsi material teknologi tinggi. Penggunaan LTJ khususnya logam Nd baik secara individu maupun campuran dengan logam lain menunjukkan kecenderungan yang meningkat seperti pada komponen, superkonduktor, katalis, elektronik, magnet permanen, baterai dan serat

optik [6]. Metode modern maupun konvensional untuk analisis LTJ khususnya Nd sudah banyak dilakukan seperti ICP/ICP-MS [7], AAS, ICP-AES dan gravimetri [8]. Namun demikian metode diatas masih memerlukan manipulasi sampel, waktu yang lama, biaya yang besar dan peralatan yang banyak.

Neodymium salah satu LTJ yang penggunaannya berkembang pesat pada beberapa tahun terakhir, misalnya sebagai campuran pemantik api, magnet kualitas tinggi untuk mikrofon, loudspeaker, headphone dan hardisk, laser, pewarna keramik, katalis, peralatan listrik, bahan optik, pelapis, televisi warna, lampu fluoresensi dan kacamata, serta sensor elektrokimia [9-12].

Elektroda selektif ion (ISE) merupakan salah satu metode potensiometri yang banyak digunakan untuk analisis logam Nd, Pr dan Dy sebagai metode yang lebih baik dari metode ICP. ESI-La, Nd, Pr, Dy dan Ce telah dilakukan dengan menggunakan ligan *trithiane* sebagai ionofor [13,14]. Metode ESI ini baik diterapkan karena lebih murah, sederhana, sensitif, selektif dan ramah lingkungan [8].

METODE PENELITIAN

1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan antara lain labu sintesis, pemanas listrik, corong Buchner, Melting Point, spektrofotometer FTIR, NMR dan MS serta potensiometer Metrom. Bahan utama yang digunakan antara lain, phenylmethylpyrazolon (PMP), benzoil klorida, pelarut dioksan, kalsium hidroksida pa, KCl, HNO_3 , dan HCl.

2. Sintesis HPMBP

Sintesis HPMBP berdasarkan metode [15] dengan melarutkan 10 gram 1-fenil-3-

metilpirazolon-5 (PMP) (57,4 mmol) dalam labu leher tiga yang berisi 70 mL 1,4-dioksan. Campuran dipanaskan pada suhu 50°C selama 20 menit sambil diaduk, kemudian ditambahkan 8 gram Ca(OH)₂. Kemudian dimasukkan 10 mL benzoil klorida tetes demi tetes. Ke dalam labu ditambahkan sisa 1,4-dioksan sampai jumlahnya mencapai 100 mL. Campuran dipanaskan dan perlahan-lahan dinaikkan suhunya hingga mencapai 110-120 °C biarkan selama 3 jam sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah 3 jam, campuran didinginkan hingga suhu kamar. Ke dalam campuran kemudian ditambahkan 100 mL HCl 2 M lalu dikocok kuat-kuat selama 10 menit hingga terbentuk padatan yang berwarna coklat kekuningan. Campuran kemudian disaring dengan penyaring Buchner, lalu dicuci dengan air bebas mineral hingga netral. Pengotor organik dibersihkan dengan cara mencuci padatan dengan etanol. Padatan kemudian dikeringkan dalam vakum. Kristal HPMBP yang diperoleh sebagai serbuk berwarna kuning cerah. Kristal yang diperoleh di karakterisasi dengan menentukan titik leleh, penentuan beberapa gugus fungsi dengan *fourier transform infrared* (FTIR), penentuan jumlah proton dengan spektrofotometer resonansi magnet inti (¹H NMR), dan penentuan karbon-13 dengan ¹³C NMR serta penentuan massa molekul dengan spektrofotometri massa (MS).

3. Pembuatan ESI-Nd

Sistem membran ESI-Nd dibuat dengan cara merendam membran politetrafluoroetilen (PTFE) dalam larutan HPMBP-kloroform 1,5-2,0 % b/v selama 24 jam. Setelah 24 jam membran dibiarkan kering pada suhu kamar, setelah kering membran ditempelkan dengan menggunakan lem pada badan elektroda yang terbuat dari pipa teflon berdiameter 1,5 cm dengan diameter

lubang 0,5 cm. Badan elektroda yang telah diberi membran dipasang elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda kerja kemudian diisi dengan larutan internal (campuran larutan KCl dan Nd³⁺). Elektroda selektif ion-Nd siap digunakan mengukur potensial analit.

4. Pengaruh konsentrasi KNO₃ terhadap Kinerja ESI-Nd

Pengukuran potensial larutan analit dengan membran ESI-Nd dilakukan menggunakan larutan Nd³⁺ yang dibuat dengan mengencerkan larutan Nd³⁺ dengan larutan KNO₃ sebagai *ionic strength adjusted* (ISA). Variasi konsentrasi larutan ISA dibuat antara 10⁻¹M, 5x10⁻²M, 10⁻²M, 5x10⁻³M dan 10⁻³M. Volume larutan analit Nd³⁺ dibuat masing-masing 50 mL dengan variasi konsentrasi dari 10⁻⁸M sampai 10⁻²M.

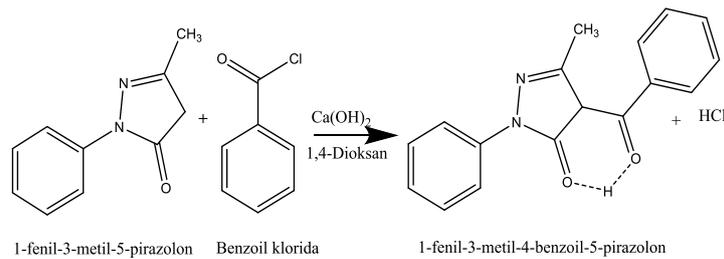
5. Pengaruh pH terhadap Kinerja Membrane ESI-Nd

Dibuat larutan analit Nd³⁺ dalam larutan ISA yang memiliki harga potensial yang Nernstian pada poin Kemudian potensial larutan analit ditentukan dengan menggunakan membrane ESI-Nd dengan melakukan variasi pH analit dari pH 1 sampai pH 10 dengan variasi konsentrasi antara 10⁻⁸M sampai 10⁻²M. pH larutan analit dibuat bervariasi menggunakan larutan HCl dan NaOH.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Sintesis dan Karakterisasi Ionofor

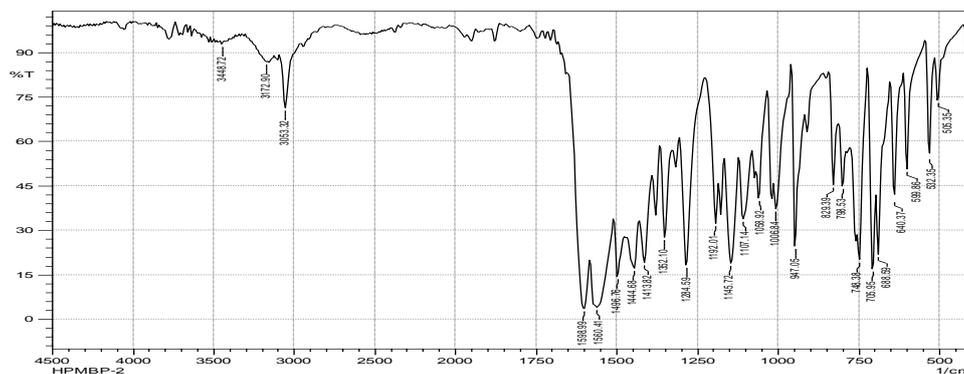
Hasil sintesis ionofor yang diperoleh merupakan serbuk berwarna kuning dengan rendemen seberat 9,0037 gram (56,27%). Serbuk ini sangat mudah larut dalam pelarut non polar seperti kloroform dengan larutan yang berwarna kuning, dan struktur molekulnya seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Stoikiometri reaksi sintesis ionofor HPMBP

Dari reaksi diatas secara teoretis hasil sintesis seharusnya menghasilkan rendemen seberat 16,00 gram. Akan tetapi hasil yang diperoleh hanya 9,00 gram atau sebanyak 56,27%. senyawa yang diperoleh berbentuk enol yang memiliki titik lebur antara 92-94°C.

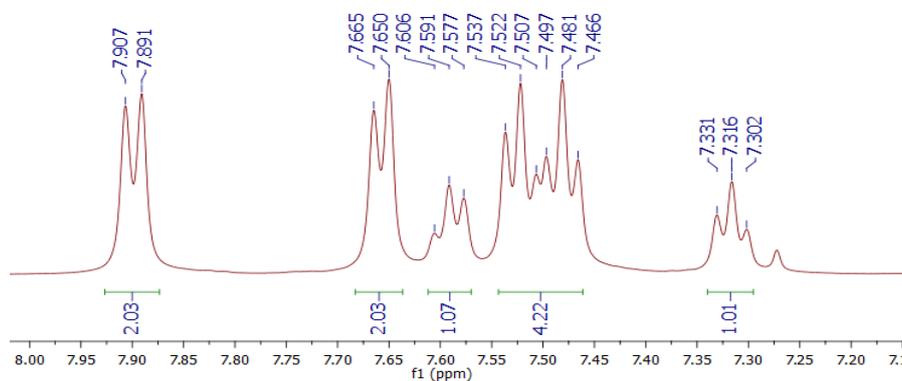
Hasil karakterisasi dengan infra merah menunjukkan adanya H aromatis pada bilangan gelombang 3082 cm⁻¹ dan gugus karbonil C=O pada bilangan gelombang 1528 cm⁻¹. Spektrum FTIR ionofor dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum FTIR ionofor HPMBP

Hasil karakterisasi dengan H¹ NMR diperoleh 5 kelompok proton dari dua cincin aromatis satu

gugus metil dan satu gugus -OH. Seperti yang terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektrum 1H NMR ionofor HPMBP

Kelompok proton yang menyusun struktur senyawa HPMBP dengan dua cincin aromatik

yang tidak sama, satu gugus metil dan satu gugus OH yang membentuk resonansi pada gugus

karbonil. Penentuan massa molekul senyawa dengan spektrofotometer massa diperoleh m/z 278,1 ($C_{17}H_{14}N_2O_2$).

2. Pengukuran potensial membran

Pengukuran potensial dengan melakukan variasi pH larutan menggunakan larutan HCl dan NaOH dilakukan terlebih dahulu untuk mencari kondisi pH larutan yang optimum. Oleh karena ion Nd^{3+} sangat mudah mengendap pada kondisi pH diatas 6 sehingga pengaturan pH harus dilakukan dengan sangat hati-hati untuk menghindari pengendapan yang menyebabkan gangguan nilai potensial. Potensial elektroda selektif ion Nd(III) dihitung berdasarkan persamaan Nernst dengan rumus sebagai berikut [16].

$$E_{Nd^{3+}} = K + \frac{2,303RT}{nF} \log[Nd^{3+}] \quad (1)$$

Dimana K = tetapan
 $R = 8,314 \text{ j/mol K}$
 $F = \text{tetapan Faraday (coulomb/mol)}$
 $T = \text{suhu (K)}$
 $n = \text{muatan ion}$

sehingga persamaan Nernst ini dapat disederhanakan menjadi:

$$E_{Nd^{3+}} = K + \frac{0,05916}{3} \log[Nd^{3+}] \quad (2)$$

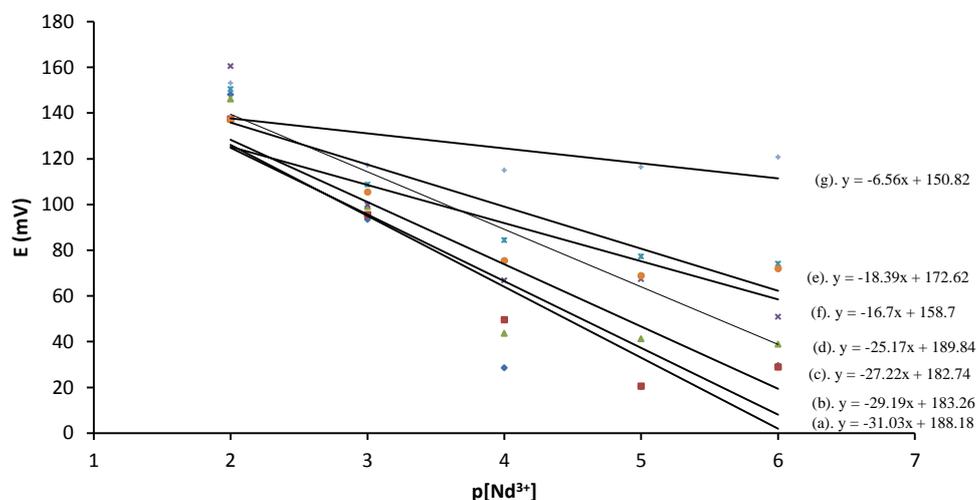
Persamaan ini digunakan pada penentuan potensial larutan standar Nd^{3+} yang dibuat

dengan konsentrasi yang bervariasi dari $10^{-6}M$ sampai $10^{-2} M$. Hasil pengukuran potensial E dikatakan bersifat Nernstian jika harga kemiringan kurva atau S (slop) memenuhi persamaan standar Nernst seperti berikut:

$$S = \frac{0,05916}{3} = 19,72 \quad (3)$$

3. Pengaruh konsentrasi ISA terhadap Potensial

Pada penentuan potensial larutan dalam elektrode selektif ion sangat dipengaruhi oleh kekuatan ion (I) dalam larutan. Kekuatan ion dalam larutan dipengaruhi oleh aktivitas/konsentrasi total ion dalam larutan baik ion utama (analit) maupun ion pengganggu (interferen). Larutan *ionic strength adjuster* (ISA) adalah larutan buffer yang digunakan untuk mempertahankan kestabilan kekuatan ion dalam. Namun demikian ISA ini juga akan berpengaruh terhadap nilai potensial larutan. Oleh karena itu penentuan konsentrasi optimum dari ISA harus dilakukan pada pengukuran potensial analit. Pada penelitian ini variasi konsentrasi ISA $10^{-4}M - 10^{-1}M$, kemudian diukur hubungan antara potensial ESI (mV) dengan $-\log[Nd^{3+}]$ atau $p[Nd^{3+}]$, dan hasil pengukuran dan penentuan kemiringan / slop dan intersep hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 4 berikut.



Gambar 4. Kurva potensial ESI-Nd berdasarkan konsentrasi ISA
 a). $10^{-4}M$, b). $5 \times 10^{-4}M$, c). $10^{-3}M$, d). $5 \times 10^{-3}M$, e). $10^{-2}M$, f). $5 \times 10^{-2}M$, g) $10^{-1}M$.

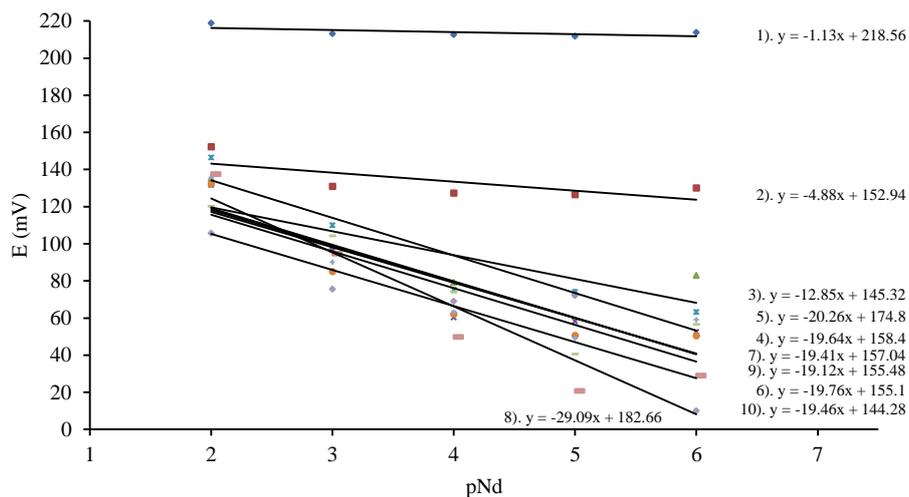
Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 2 dibuat kurva untuk mengetahui kemiringan dan titik potong. Dari kurva pada Gambar 4 dapat diketahui bahwa konsentrasi ISA yang baik adalah 10^{-2} M yang memberikan nilai kemiringan 18,39 mV/decade. Nilai yang diperoleh dapat dikatakan memenuhi persamaan Nernst (19,71 mV/decade).

Meskipun pada konsentrasi ISA yang lebih kecil memberikan nilai slop yang lebih besar atau upper Nernstian, namun berdasarkan perhitungan kekuatan ion I, konsentrasi ISA yang rendah tidak berpengaruh terhadap kekuatan ion total

dalam larutan. Oleh karena itu penggunaan ISA dengan konsentrasi 10^{-2} M sangat baik dalam menstabilkan kekuatan ion analit.

4. Pengaruh pH

Penentuan potensial membran HPMBP-Nd dilakukan dengan mengatur pH larutan Nd^{3+} dari pH 1 sampai pH 10. Larutan dibuat dengan mengencerkan larutan Nd^{3+} konsentrasi 10^{-1} M menggunakan larutan ISA yang konsentrasinya memberikan nilai Nernstian yang baik yaitu konsentrasi 10^{-2} M (kurva e). Hasil penentuan potensial dengan variasi pH larutan dapat dilihat pada Gambar 5 berikut.



Gambar 5. Kurva potensial membran ESI-Nd pada pH 1 – pH 10

Berdasarkan data yang diperoleh pada Gambar 5 hasil pengukuran potensial dengan variasi pH larutan menunjukkan nilai Nernstian yang baik diperoleh pada pH 4, 5, 6 dan 9. Namun pada penelitian ini pengukuran potensial elektroda pada pH 6 terjadi perubahan kondisi larutan karena adanya pengendapan ion Nd^{3+} menjadi $\text{Nd}(\text{OH})_3$, sehingga dapat dikatakan kondisi larutan telah berubah dan potensial yang terukur bukan lagi potensial ion Nd karena sebagian dari ion

tersebut berubah (mengendap). Oleh sebab itu kondisi pH yang digunakan untuk analisis yang terbaik adalah pH=4. Hal ini disebabkan karena hasil pengukuran potensial ion Nd^{3+} memberikan nilai slop 19,64 mV/decade dan nilai intersep 158,4.

5. Waktu respon

Penentuan waktu respon elektroda dihitung pada saat elektroda mulai dimasukkan ke dalam larutan hingga memberikan nilai

potensial yang stabil. Penentuan waktu respon dilakukan berulang kali pada setiap rentang konsentrasi. Hasil penentuan respon time elektroda terhadap analit dianggap cepat karena memberikan respon potensial rata kurang dari 30 detik yaitu rata-rata 23 detik.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis potensiometri dengan metode potensiometri ESI-Nd dengan membran PTFE sebagai pendukung, HPMBP sebagai ionofor dan variasi konsentrasi KNO_3 sebagai ISA serta variasi pH analit, dapat diambil kesimpulan bahwa, penggunaan KNO_3 sebagai ISA memberikan nilai potensial yang baik atau Nernstian pada konsentrasi 10^{-2}M , sedangkan pengaruh pH pada pengukuran potensial analit memberikan nilai yang baik pada $\text{pH}=4$. Dengan menggunakan kedua kondisi tersebut penentuan potensial analit (E) merupakan kondisi yang sesuai hukum Nernts. Hal ini diketahui dari hasil perhitungan sensitivitas dan selektivitas terhadap ion LTJ dengan valensi lebih kecil dan lebih besar serta waktu respon yang relatif cepat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami sampaikan kepada BPP-DN DIKTI atas bantuan dan segala biaya yang telah diberikan selama melakukan studi dan penelitian sampai selesai.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] O. Gerald, A. Judith and O. Martin, "Studies on Extraction Behaviour of Cobalt(II) with Nitrobenzoylprazolone-5," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 1 no. 3, pp. 90-94, 2013.
- [2] V. M. Jordanov, M. Atanssova M. and I. L. Dukov, "Solvent extraction of lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone," *Separation Science and Technology*, vol. 37, no. 14, pp. 3349-3356, 2002.
- [3] Y. Wei-fan et al., "Extraction of thorium traces from hydrochloric acid media by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5," *J. of Radionalytical and Nuclear Chem.* vol. 256 no. 1, pp. 149-152, 2003.
- [4] Rusnadi et al., "Cerium Adsorption Using 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone (HPMBP) Loaded Calcium Alginate Beads," *Int Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, vol. 2, no. 5, pp. 496-499, 2012.
- [5] Suyanta et al., "Lanthanum (III) Selective Electrode Based on 1, 10-Diaza-4, 7, 13, 16-Tetraoxacyclooctadecane-N,N'-Diacetic Acid (DACDA) as an Ionophore," *J. Matematika & Sains*, vol. 11, no.1, pp. 32-36, 2009.
- [6] S. Aminuddin, "Pola Transpor pada Ekstraksi dan Pemisahan unsur Tanah Jarang dengan Teknik Membran Cair Berpendukung Campuran D2EHPA dan TBP," *Disertasi Program Doktor*, Institut Teknologi Bandung, 2002.
- [7] M. R. Ganjali et al., "MWCNT-NH₂/Nanosilica/RTIL/Ionophore Nanocomposite Carbon Paste Electrode For Nd(III)," *Int J. Electrochem.Sci.* vol. 6, no. 7, pp. 2808-2817, 2011.
- [8] P. Norouzi et al., "Novel Neodymium(III) Membrane Sensor based on N-(2-Furylmethylene)pyridine-2,6-diamine," *J. Braz. Chem. Sci.*, vol. 17, no. 7, pp. 1309-1315, 2006.
- [9] H. A. Zamani and S. Sahebhasagh, "Application of 1,2-Dimaleimidobenzene as a Neutral Ionophore in Construction of a Highly Selective Neodymium(III) Liquid Membrane Electrode," *Int. J. Electrochem. Sci.* vol. 8, no. 2, pp. 2722-2733, 2012.
- [10] H. A. Zamani et al., "Neodymium(III)-PVC Membrane Sensor Based on A New Four Dentate Ionophore," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 31, no. 3, pp. 588-592, 2011.

- [11] D. S. Tyagi and A. Singh, "Comparative Studied of Neodymium(III) Selective Poly(vynilchloride) Electrode Based in O, N, S Donor Ionophores," *Open Journal of Analytical Chemistry Research (OJACR)*, vol. 1, no. 2, pp. 37-45, 2013.
- [12] B. Devadas et al., "Electrochemically Reduced Graphene Oxide/ Neodymium Hexacyanoferrate Modified Electrodes for the Electrochemical Detection of Paracetamol," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 3339-3349, 2012.
- [13] K. Demitri et al., "Potentiometric Sensor Array for Analysis of Complex Rare Earths Mixtures," *Electroanalysis*, vol. 24, no. 1, pp. 121-130, 2012.
- [14] M. R. Ganjali et al., "One Decade of Research on Ion-Selective Electrodes in Iran (1996-2006)," *J. Iran Chem. Soc.*, vol. 4, no. 1, pp. 1-29, 2007.
- [15] B. S. Jensen, "The Synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazolone-5," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 13, no. 8, pp. 1668-1670, 1959.
- [16] A. Evans, *Potentiometry and Ion Selective Electrodes*, London: John Wiley and Sons, 1991.