

PENENTUAN KADAR FENOL DALAM AIR MENGGUNAKAN SENSOR FENOL

(DETERMINATION OF PHENOL IN WATER USING PHENOL SENSOR)

**Aulia Ayuning Tyas, Zuhrotul Aini, Wulan Sekilas Wari,
Rizal Nur Huda, Ani Mulyasuryani**

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145
e-mail: mulyasuryani@ub.ac.id

Abstrak

Tujuan penelitian adalah untuk mengetahui kondisi optimum serta penggunaan sensor fenol dalam menentukan kadar fenol dalam air. Metode penelitian dilakukan dengan membuat sensor fenol menggunakan Screen Printed Carbon Electrode (SPCE) yang dilapisi dengan membran kitosan yang telah diimbangkan ionofor CTAPh (Cethyltrimethylammonium phenoxide). Kinerja sensor fenol diamati pada berbagai variasi konsentrasi ionofor, ketebalan membran dan pH larutan. Konsentrasi ionofor yang dipelajari adalah 0,5%; 1%; 1,5%; 2%; dan 2,5%. Ketebalan membran diatur pada ketebalan 60 μ m, 80 μ m, 100 μ m, 110 μ m. Larutan fenol dikondisikan pada pH 9, 10, 11, 12. Hasil penelitian menunjukkan kinerja sensor fenol optimum pada konsentrasi 1,5%, ketebalan membran 60 μ m, dan pH larutan 11. Sensor fenol yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki bilangan Nernst sebesar 54,437mV/dekade, kisaran konsentrasi 10⁻⁸-10⁻⁵M (0,001-1ppm), konsentrasi terkecil yang digunakan 0,001 ppm dan waktu respon 60 detik. Sensor fenol dapat digunakan untuk menentukan kadar fenol dalam sampel air dengan kadar dibawah batas deteksi metode standar.

Kata kunci: elektroda selektif ion, ionofor, Screen Printed Carbon Electrode (SPCE), sensor fenol

Abstract

The aim of the research was to study the effect of ionophore concentration, membrane thickness, and pH solution in sensor performance and its application to sample. Method of the research used phenol sensor that can be made by coating Screen Printed Carbon Electrode (SPCE) with ionophore CTAPh (Cethyltrimethylammonium phenoxide) in chitosan membrane. This research used various ionophore concentration (0.5%; 1.0%; 1.5%; 2.0%; and 2.5%), membrane thickness (60 μ m, 80 μ m, 100 μ m, 110 μ m) and pH solution (9, 10, 11, 12). The research showed that the best phenol sensor performance at 1.5%, 60 μ m membrane thickness and pH solution 11. The research also showed that the best phenol sensor has 60 seconds response time, the Nernstian factor is 54.437mV/dekade, concentration range between 10⁻⁸-10⁻⁵ M (0,001-1ppm). Phenol sensor can be used to determine phenol in water which lower than limit detection of standard method.

Keywords: ion selective electrode, ionophore, phenol sensor, Screen Printed Carbon Electrode (SPCE)

PENDAHULUAN

Fenol merupakan jenis polutan berbahaya yang berasal dari limbah industri dan rumah tangga. Batas maksimum konsentrasi fenol dalam perairan berdasarkan SK Menteri KLH Nomor 82 Tahun 2001 sebesar 2,00 mg/L. Metode standar analisis fenol dalam air menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis memiliki batas deteksi 0,002 mg/L, namun pengukuran dengan metode ini perlu mengetahui kadar fenol dalam sampel terlebih dahulu sehingga diperlukan metode alternatif yang lebih sederhana dan selektif tanpa mengetahui kadar fenol terlebih dahulu. Beberapa metode untuk menentukan kadar fenol yaitu dengan elektroda selektif ion.

Elektroda selektif ion (ESI) yang pernah dikembangkan oleh Chan, *et al.* (1989) mendeteksi fenol secara tidak langsung dengan cara menderivatisasi fenol menjadi fenoksiasetat menggunakan asam kloroasetat yang kemudian diimbangkan pada membran PVC. ESI ini memiliki karakter bilangan Nernst 68,9 mV/dekade, kisaran konsentrasi $3,2 \times 10^{-4}$ hingga 10^{-1} M, pH larutan 7,5 hingga 11, dan waktu respon 1 menit. ESI ini berbentuk tiga dimensi sehingga untuk penggunaannya kurang praktis sehingga diperlukan sensor fenol berbasis SPCE (*Screen-Printed Carbon Electrode*) yang memiliki bentuk dua dimensi sehingga lebih praktis.

Sensor fenol didasarkan pada elektroda selektif ion yang menggunakan prinsip

potensiometri, yaitu mengukur beda potensial permukaan membran bagian dalam dengan permukaan membran bagian luar. Salah satu komponen utama dari sensor fenol adalah membran yang memiliki konduktansi ion sesuai dengan jenis ion analit. Membran berfungsi memisahkan sampel dari bagian dalam elektroda sehingga untuk menghasilkan potensial secara selektif perlu mengisi bagian dalam membran dengan ion yang diinginkan pada aktivitas tetap (Wang, 2006). Bahan aktif dalam membran ini disebut ionofor yang berfungsi mempengaruhi kesetimbangan ion analit sehingga dapat mempengaruhi potensial sel serta kinerja dari elektroda selektif ion (Buhlmann dan Chen, 2012). Sensor fenol dibuat dengan mengembangkan ionofor CTAPh pada membran kitosan yang kemudian dilapiskan pada SPCE. Potensial sel yang dihasilkan adalah (Wang, 2006):

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

Persamaan di atas dapat diturunkan menjadi persamaan berikut:

$$E_{sel} = K - 0,0592 \log[\text{fenol}]_{\text{analit}}$$
$$E_{sel} = K + 0,0592 p_{\text{fenol}} \quad (2)$$

Dengan nilai $K = 0,0592 \log[\text{fenol}]_{\text{membran}} + E_{Easy} - E_{reff} + E_{Ij}$ (3)

Parameter kinerja elektroda selektif ion adalah bilangan Nernst, kisaran konsentrasi, waktu respon dan batas deteksi. Kinerja

elektroda selektif ion yang baik menghasilkan bilangan Nernst mendekati nilai teoritis, yaitu sebesar 59,16 mV/dekade serta kisaran konsentrasi yang masih memenuhi persamaan Nernst. Faktor-faktor yang berpengaruh pada kinerja elektroda selektif ion adalah ketebalan membran pada elektroda dan jumlah ionofor (Gea *et al.*, 2005). Pada saat ketebalan membran meningkat maka dapat meningkatkan harga bilangan Nernst. Oleh karena itu, konsentrasi ionofor yang diimbangkan pada membran dan pengaruh ketebalan membran terhadap pembuatan sensor fenol akan dipelajari pada penelitian ini.

Ion yang dideteksi pada sensor fenol adalah ion fenoksida. Ion fenoksida merupakan basa konjugat dari fenol. Jumlah ion fenoksida dalam air dipengaruhi oleh pH larutan. Fenol memiliki nilai tetapan disosiasi asam sebesar $1,3 \times 10^{-10}$ (Rappoport, 2003). Jika pH larutan kurang dari pKa, maka molekul fenol dalam air lebih banyak daripada ion fenoksida. Jika pH larutan lebih dari pKa, maka ion fenoksida dalam air lebih banyak daripada molekul fenol. Jika pH larutan bersifat basa, maka akan terdapat banyak ion OH⁻ dalam larutan. Oleh sebab itu, perlu diketahui pengaruh pH larutan terhadap kinerja sensor fenol sehingga dapat digunakan untuk analisis kadar fenol dalam air.

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu kitosan, akuades, kloroform

P.A, fenol P.A, *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB), glutaraldehid 0,01% (v/v), asam asetat glasial, perak nitrat, CTAPh yang dipersiapkan dari reaksi fenol dengan CTAB dan NaOH.

Alat-alat yang digunakan adalah seperangkat *rotary evaporator vacuum* IKA RV10 digital, konektor elektroda Quasense, SPCE Quasense B112011-T3, potensiometer SANWA CD800a, pH meter Senz TI-13MO597, dan peralatan gelas.

Cara kerja penelitian mengacu pada Suryantoro (2014). Kitosan ditimbang sebanyak 0,1 g dan ditambahkan 10 mL asam asetat 2% kemudian larutan diaduk selama 24 jam. Padatan CTAPh ditimbang sebanyak 0,005g (0,05%); 0,01g (1%); 0,015g (1%); 0,02g (2%); dan 0,025g (2,5%) kemudian ditambahkan 1 mL larutan kitosan dan 10 µL larutan glutaraldehid 0,01%, kemudian diaduk selama 24 jam. Larutan tersebut kemudian dilapiskan pada elektroda karbon pada SPCE sebanyak 10 µL, kemudian dikeringkan dalam oven dengan temperatur 50°C selama 1 jam.

Pengaruh ketebalan membran dilakukan dengan melapiskan kitosan yang telah diimbangkan ionofor CTAPh dengan ketebalan membran 60 µm (2,5 µL), 80 µm (5 µL), 100 µm (7,5 µL), 110 µm (10 µL) pada masing-masing SPCE. Setelah pelapisan terakhir, dilakukan pemanasan dalam oven temperatur 50°C selama 1 jam. Pengaruh pH larutan dilakukan dengan mengukur

potensial larutan fenol dari konsentrasi 10^{-8} hingga 10^{-1} M pada pH 9, 10, 11, dan 12 yang telah diatur dengan NaOH.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Konsentrasi Ionofor

Pada penelitian ini digunakan ionofor CTAPh yang diimbangkan dalam membran kitosan dengan konsentrasi 0,5% sampai 2,5% dan ketebalan membran 110 μm , pH larutan uji fenol yang digunakan yaitu 7,6. Kinerja dari sensor fenol diantaranya adalah sensitivitas sensor. Sensitivitas sensor ditinjau dari bilangan Nernst dan koefisien korelasi (r). Bilangan Nernst yaitu rasio antara perubahan potensial sel dan konsentrasi analit (Bakker dan Meyerhoff, 2000). Koefisien korelasi menunjukkan pengaruh konsentrasi ionofor yang digunakan terhadap potensial sel.

Berdasarkan pengukuran potensial sel, ionofor 1% dan 2% memberikan bilangan Nernst dan koefisien korelasi yang kecil hal ini disebabkan jumlah ionofor dalam membran menentukan komposisi membran, komposisi membran yang kurang tepat

dapat mempengaruhi pengukuran potensial sel larutan uji sehingga dapat menurunkan sensitivitas. Ionofor 0,5% dan 2,5% menunjukkan bilangan Nernst yang lebih teoritis tetapi pengaruh ionofor 0,5% dan 2% kurang berpengaruh yang ditunjukkan dengan koefisien korelasi yang kecil. Hal ini disebabkan ketidakrataan ionofor dalam membran sehingga kesetimbangan ionofor dengan ion fenoksida dalam larutan menjadi tidak merata. Pengaruh jumlah seluruh ionofor dalam membran terhadap ionofor yang dapat berkesetimbangan dengan ion fenoksida dalam larutan tidak sebanding dengan potensial sel yang terukur sehingga harga koefisien korelasinya kecil. Konsentrasi ionofor 1,5% menghasilkan bilangan Nernst 2,196 mV/dekade pada kisaran konsentrasi 10^{-8} - 10^{-5} M dan koefisien korelasi sebesar 0,968 sehingga ionofor CTAPh 1,5% merupakan konsentrasi ionofor optimum yang digunakan untuk sensor fenol (Tabel 1). Kepekaan sensor fenol ini dapat ditingkatkan dengan faktor fisik seperti jumlah lapisan atau ketebalan membran pada pembuatan sensor fenol.

Tabel 1. Kinerja Sensor Fenol pada Berbagai Konsentrasi Ionofor CTAPh

Konsentrasi Ionofor (% b/v)	Bilangan Nernst (mV/dekade)	Kisaran Konsentrasi (M)	Korelasi
0,5	3,573	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,774
1	1,166	$10^{-7} - 10^{-5}$	0,591
1,5	2,196	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,968
2	0,400	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,358
2,5	4,753	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,951

Pengaruh Ketebalan Membran

Ketebalan membran yang digunakan adalah 60 μm , 80 μm , 100 μm , dan 110 μm dengan konsentrasi ionofor 1,5% sesuai hasil optimasi sebelumnya dan pH larutan uji 7,6. Peningkatan ketebalan membran dapat meningkatkan sensitivitas sensor, hal ini disebabkan jumlah ionofor yang berkesetimbangan dengan ion analit meningkat. Ketebalan membran yang terlalu tinggi dapat menghambat potensial sel yang terukur akibat adanya kesetimbangan ionofor dengan ion fenoksida dalam larutan sehingga ketebalan membran menjadi kurang memberikan pengaruh pada potensial sel. Ketebalan membran optimum yang digunakan pada penelitian ini ditinjau dari bilangan Nernst dan koefisien korelasi. Bilangan Nernst meningkat dengan meningkatnya ketebalan membran namun ketebalan membran yang paling berpengaruh terhadap sensitivitas sensor fenol adalah ketebalan 60 μm yang ditunjukkan dengan harga koefisien korelasi tertinggi dengan bilangan Nernst 9,855 mV/dekade dan kisaran konsentrasi 10^{-4} - 10^{-1} M (Tabel 2). Kepekaan dari elektroda dengan konsentrasi ionofor 1,5% dan ketebalan 60

μm dapat ditingkatkan dengan pH larutan yang diatur supaya seluruh fenol dalam larutan dapat terdeteksi sebagai ion fenoksida.

Pengaruh pH Larutan Uji

Larutan uji fenol yang digunakan adalah pH 9 hingga 12. Kinerja sensor fenol secara tidak langsung dipengaruhi oleh pH larutan, karena sensor fenol menggunakan prinsip elektroda selektif ion sehingga analit hanya dapat diukur dalam keadaan ionnya. Ion yang dideteksi oleh sensor fenol merupakan ion fenoksida. Fenol memiliki tetapan disosiasi asam sebesar $1,3 \times 10^{-10}$ sehingga keadaan fenol dalam larutan dipengaruhi oleh pH larutan (Rappoport, 2003). Jika pH larutan kurang dari pKa maka molekul fenol akan lebih banyak daripada ion fenoksida, sedangkan jika pH larutan lebih dari pKa maka ion fenoksida akan lebih banyak daripada molekul fenol. Hal ini akan mempengaruhi jumlah ion fenoksida yang dapat berkesetimbangan dengan ionofor dalam membran sehingga akan mempengaruhi kepekaan dari sensor fenol.

Berdasarkan hasil penelitian, peningkatan pH larutan uji fenol dapat meningkatkan

Tabel 2. Kinerja Sensor Fenol pada Berbagai Ketebalan Membran

Ketebalan Membran (μm)	Bilangan Nernst (mV/dekade)	Kisaran Konsentrasi (M)	Korelasi
60	9,855	$10^{-4} - 10^{-1}$	0,969
80	8,348	$10^{-4} - 10^{-1}$	0,900
100	10,230	$10^{-4} - 10^{-1}$	0,943
110	12,375	$10^{-4} - 10^{-1}$	0,937

sensitivitas sensor fenol. Hal ini disebabkan peningkatan pH larutan akan meningkatkan jumlah ion fenoksida dalam larutan sehingga seluruh fenol dapat terdeteksi sebagai ion fenoksida oleh sensor fenol. Pada pH 12 menghasilkan sensitivitas yang sangat rendah, hal ini dimungkinkan terdapat gangguan dari ion hidroksida dalam larutan sehingga sensitivitas sensor fenol mendeteksi ion fenoksida menjadi menurun. Sensor fenol ini optimum pada pH larutan 11 karena menghasilkan bilangan Nernst yang mendekati teoritis yaitu 22,410mV/dekade pada kisara konsentrasi 10^{-8} - 10^{-5} M dan koefisien korelasi terbesar yaitu 0,978 yang menunjukkan bahwa pH 11 lebih berpengaruh dapat meningakibatkan kinerja sensor fenol (Tabel 3).

Karakterisasi Sensor Fenol

Karakterisasi sensor fenol dilakukan pada kondisi optimum yaitu konsentrasi

ionofor 1,5%, ketebalan membran 60 μ m dan pH larutan 11 sehingga diperoleh kinerja sensor fenol dengan bilangan Nernst sebesar 54,437 mV/dekade, kisaran konsentrasi yang dapat diukur adalah 10^{-8} hingga 10^{-5} M (0,001-1 ppm) dan konsentrasi fenol terkecil yang digunakan adalah 0,001 ppm.

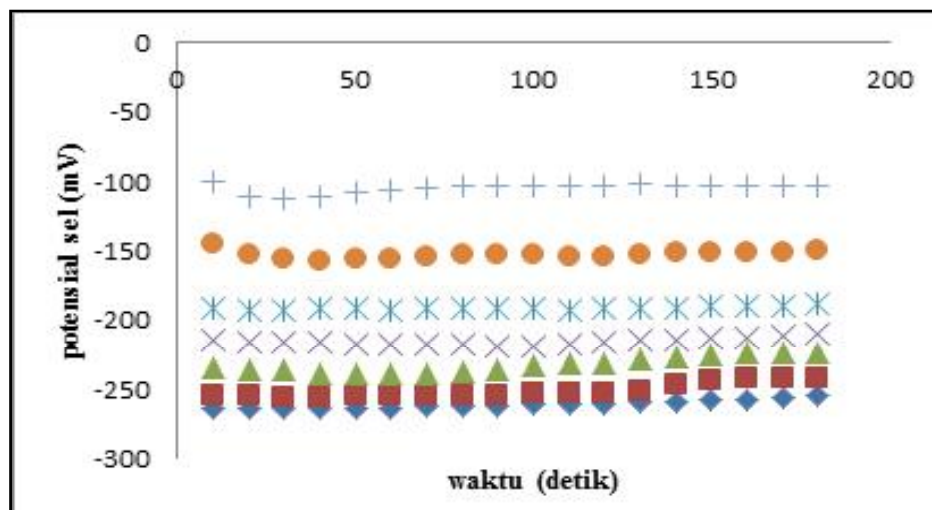
Pada kurva hasil pengukuran potensial sel terhadap waktu respon, potensial sel mulai konstan pada waktu 60 detik. Hal ini menunjukkan bahwa kesetimbangan ion fenoksida di dalam dan di luar membran membutuhkan waktu 60 detik untuk mencapai kesetimbangan. Semakin kecil konsentrasi larutan fenol, potensial sel lebih cepat mengalami kesetimbangan daripada konsentrasi yang lebih besar karena jumlah ion dalam larutan lebih sedikit sehingga ion fenoksida di luar membran lebih mudah berkesetimbangan dengan ionofor dalam membran.

Tabel 3. Kinerja Sensor Fenol pada Berbagai pH Larutan Uji Fenol

pH Larutan Uji Fenol	Bilangan Nernst (mV/dekade)	Kisaran Konsentrasi (M)	Korelasi
9	2,692	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,842
10	7,417	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,954
11	22,410	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,978
12	-0,522	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,380

Tabel 4. Kinerja Sensor Fenol

Parameter	Harga
Waktu respon	60 detik
Kisaran konsentrasi	10^{-8} - 10^{-5} M (0,001-1 ppm)
Bilangan Nernst	54,437 mV/dekade
Konsentrasi terkecil yang digunakan	0,001 ppm



Gambar 1. Kurva Hubungan Potensial Sel terhadap Waktu ([+ : 10^{-8} M]; [: 5×10^{-7} M]; [* : 10^{-7} M]; [x : 5×10^{-6} M]; [: 10^{-6} M]; [: 5×10^{-5} M]; [♦ : 10^{-5} M])

Penentuan Kadar Fenol dalam Sampel Air

Penentuan kadar fenol menggunakan sensor fenol pada sampel air dilakukan dengan metode adisi standar. Hasil penentuan ini kemudian dibandingkan dengan metode standar spektrofotometri yang dilakukan oleh Laboratorium Lingkungan Jasa Tirta I sehingga diperoleh hasil yang tampak pada Tabel 5.

Kadar fenol dalam sampel perairan A dan D dapat dideteksi menggunakan sensor fenol sedangkan metode standar tidak mampu

mendeteksi kadar fenol dalam sampel. Hal ini menunjukkan bahwa sensitivitas sensor fenol lebih besar daripada metode standar. Kadar fenol dalam sampel perairan B dan C yang ditentukan kadarnya menggunakan sensor fenol lebih besar daripada menggunakan metode standar. Hal ini disebabkan sampel yang ditentukan kadarnya menggunakan metode standar harus sampel baru karena fenol mudah terhidrolisis pada temperatur ruang sehingga fenol tidak dapat terdeteksi.

Tabel 5. Kadar Fenol dalam Sampel Menggunakan Sensor Fenol dan Metode Standar

Sampel	Kadar Fenol (ppm)	
	Sensor Fenol	Metode Standar
A	$1,067 \times 10^{-6}$	<0,002
B	0,361	<0,002
C	0,009	<0,002
D	$1,142 \times 10^{-10}$	<0,002

*A: selokan Universitas Brawijaya, Malang; B: Sungai Cangkil, Sidoarjo, Jawa Timur; C: Sungai Porong, Sidoarjo, Jawa Timur; D: sungai di Jalan Raya Purwosari Km. 62, Tejawangi, Purwosari, Jawa Timur.

KESIMPULAN

Sensor fenol merupakan elektroda dua dimensi yang dapat dibuat dengan cara melapiskan membran kitosan yang telah diimbangkan ionofor CTAPh (*Cethyltrimethylammonium phenoxide*) pada SPCE. Penggunaan sensor fenol lebih praktis untuk menentukan kadar fenol dalam sampel. Kinerja sensor fenol yang optimum pada konsentrasi ionofor 1,5%, ketebalan membran 60 μm , dan pH larutan 11. Kinerja sensor fenol memiliki bilangan Nernst sebesar 54,437 mV/dekade, kisaran konsentrasi 10^{-8} - 10^{-5}M (0,001-1 ppm), konsentrasi terkecil yang digunakan 0,001 ppm dan waktu respon 60 detik. Sensor fenol ini dapat mendeteksi kadar fenol dalam sampel di bawah limit deteksi metode standar.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih ditujukan kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Kementerian RISTEK-DIKTI melalui Universitas Brawijaya Malang yang telah memberikan dana hibah penelitian pada Program Kreativitas Mahasiswa tahun 2015.

DAFTAR PUSTAKA

Bakker, E., and Meyerhoff, M.E. 2000. Ionophore-based Membran Electrodes: New Analytical Concepts and Non-classical Response Mechanisms. *Jour-*

nal of Analytica Chimica Acta, 416, 121-137.

Buhlmann, P. and Chen, L.D. 2012. *Ion-Selective Electrodes with Ionophore-Doped Sensing Membrans*. Chichester: John Wiley and Sons.

Chan, W.H., Lee, A.W.M., Wong, M.S. 1989. Some Observations on the Determination of Phenol using Ion Selective Electrodes. *Microchemical Journal*, 40, 322-327.

Gea, S., Andriyani, Lenny, S. 2005. Pembuatan Elektroda Selektif Ion Cu(II) dari Kitosan Polietilen Oksida. *Skripsi*. Universitas Sumatra Utara, Medan, Indonesia.

Rappoport, Z. 2003. *The Chemistry of Phenols*. Chichester: John Wiley and Sons.

Republik Indonesia. 2001. *Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 82 Tahun 2001* tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air, 14 Desember 2001, Lembaran Negara Republik Indonesia Tahun 2001 Nomor 82, Sekretariat Negara, Jakarta.

Suryantoro, A. Mulyasuryani, A., Sabarudin, A. 2014. Pengaruh Konsentrasi Cetyltrimethylammonium Benzoat dan pH Larutan terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion Benzoat Berbasis Screen Printed Carbon Electrode. *Student Journal*, 2(1), 313-319.

Wang, J. 2006. *Analytical Electrochemistry*. 3rd Edition. Hoboken: Wiley-VCH.