

## STUDI KOMPLEKSASI LANTANUM DENGAN SENYAWA MAKROSIKLIS DAN KARAKTERISASI SEBAGAI ELEKTRODA SELEKTIF ION LANTANUM

Suyanta, Sunarto, Lis Permana Sari

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta  
Jl. Colombo No. 1 Yogyakarta 55281

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk (1) menentukan konstanta kestabilan kompleks ion logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 dan 3-methyl-2-benzothiazolinone-hydrazone hydrochloride pada penambahan konsentrasi KNO<sub>3</sub> yang berbeda, dan (2) untuk mempelajari timbulnya respon potensial elektroda selektif ion lantanum(III) (ESI-La) yang mengikuti persamaan Nernst. Karakter yang ditentukan adalah waktu respon, lama pemakaian, limit deteksi, daerah linier, dan selektivitas. Konstanta kestabilan kompleks ion logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 ditentukan dengan cara titrasi potensiometri. Konsentrasi elektrolit pendukung (KNO<sub>3</sub>) yang digunakan adalah 0,0005 M, 0,001 M, dan 0,005 M. Titrasi dilakukan dengan penambahan larutan KOH 0,00794 M hingga pH 7. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai konstanta hidrolisis (Kh) ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 pada penambahan KNO<sub>3</sub> 0,005 M, 0,001 M, dan 0,005 M berturut-turut adalah  $10^{-1,61}$ ,  $10^{-1,58}$ , dan  $10^{-1,58}$  dan untuk nilai konstanta kestabilan kompleks (Kf) ion logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 pada penambahan KNO<sub>3</sub> 0,005 M, 0,001 M, dan 0,005 M berturut-turut adalah  $10^{1,02}$ ,  $10^{1,12}$ , dan  $10^{1,32}$ . Elektroda ini memiliki waktu respon  $27,17 \pm 4,79$  detik dan dapat digunakan selama 50 hari. Daerah linier elektroda antara  $10^{-5}$  M sampai  $10^{-1}$  M dengan limit deteksi  $3,92 \times 10^{-6}$  M.

Kata kunci: kompleks lantanum, ionofor makrosiklis, elektroda selektif ion

### Abstract

*The aim of this research are (1) to study the complexation constant of La(III) ion by N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 ligand with difference concentration of KNO<sub>3</sub>, and (2) to study the lanthanum (III) ion selective electrode (La-ISE) potential response which follows the Nernst equation. The characters of the electrode studied are: response time, life time, detection limit, dynamic range and selectivity. The complexation constant of La(III) ion by N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 ligand are found by potentiometry titration with 0.0005 M, 0.001 M, dan 0.005 M KNO<sub>3</sub> supported electrolyte. The titration are doing by 0.00794 M KOH until pH 7. The result of constant complexation (Kf) La(III) ion with N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 difference KNO<sub>3</sub> 0.005 M, 0.001 M, dan 0.005 M simultaniuesly are  $10^{1,02}$ ,  $10^{1,12}$ , dan  $10^{1,32}$ . The electrode had a response time of  $27.14 \pm 4.79$  seconds and could be used for 50 days. The linear range was between  $10^{-5}$  M to  $10^{-1}$  M and the detection limit is  $3.92 \times 10^{-6}$  M.*

*Key words: lanthanum complexes, macrocycle ionophor, ion selective electrode*

## **PENDAHULUAN**

Lantanum (La) merupakan salah satu unsur tanah jarang yang banyak dipakai dalam industri pesawat televisi dan dalam bidang kimia nuklir. Kelimpahan unsur ini di alam sangat kecil. Untuk mendeteksi dan mengekstraksi/ memisahkan unsur ini dari alam harus dengan teknik yang spesifik.

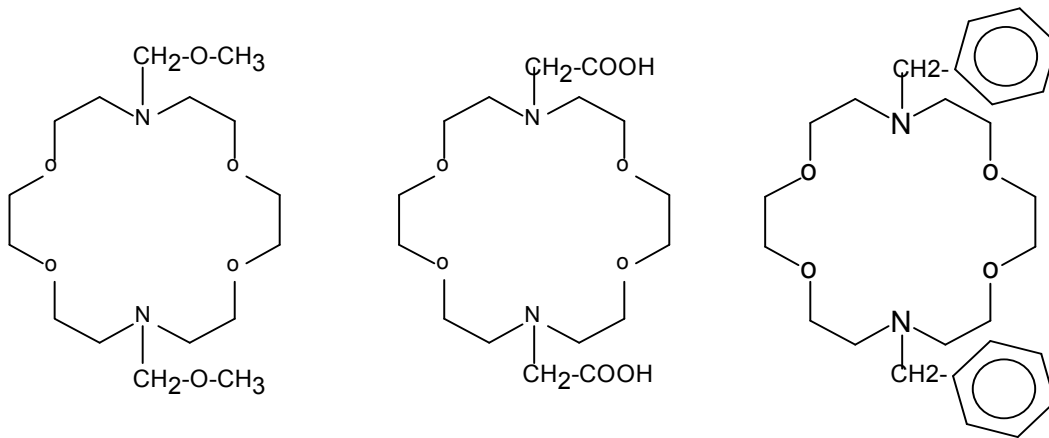
Telah banyak dikembangkan teknik untuk mendeteksi lantanum dengan menggunakan instrumen seperti spektrofotometer UV-VIS, spektrofotometer serapan atom (AAS), *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrophotometer* (ICP-MS) dan *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrophotometer* (ICP-AES). Metode spektrofotometri UV-VIS kurang selektif untuk penentuan unsur-unsur tanah jarang, karena panjang gelombang unsur-unsur tanah jarang sangat berimpit (Sukarna, 1995). Metode spektrofotometri serapan atom kurang sensitif untuk penentuan lantanum karena batas deteksi yang tinggi, yaitu sekitar 800 – 900 ppm (Anonim, 1998). Metode *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* dan *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*, memerlukan alat yang sangat mahal (Shibata, 1991), sehingga ketersediaannya sangat terbatas, terutama di Indonesia. Karena keterbatasan beberapa metode yang ada, maka diperlukan metode lain untuk

penentuan lantanum yang lebih baik. Oleh karena itu, yang menjadi permasalahan adalah mencari metode yang baik untuk penentuan lantanum.

Metode potensiometri dengan penggunaan elektroda selektif ion (ESI) sebagai elektroda kerja, telah banyak dikembangkan hingga akhir abad 20. Metode ini diyakini merupakan metode analisis yang cukup murah dan praktis, namun dapat memberikan sensitivitas dan selektivitas yang cukup baik. Choudhury, Ogata dan Kamato (1996) membuat elektroda samarium yang cukup selektif terhadap gangguan ion-ion lain dan diperoleh batas deteksi hingga konsentrasi samarium  $10^{-7}$  M.

Eter mahkota diketahui sebagai senyawa yang sangat selektif terhadap unsur alkali dan alkali tanah. Sedangkan turunan eter mahkota dengan mengganti beberapa unsur oksigen dengan nitrogen atau sulfur akan menjadi selektif terhadap unsur-unsur transisi dan tanah jarang. Untuk meningkatkan selektivitas, maka pada atom N ditambahkan gugus/anting. Adanya gugus/anting ini maka senyawa ini lebih dikenal dengan istilah lariat eter mahkota. Adapun bentuk lariat diaza eter mahkota antara lain dapat dilihat pada Gambar 1.

Kompleksasi DACDA dengan berbagai ion logam baik logam alkali, alkali



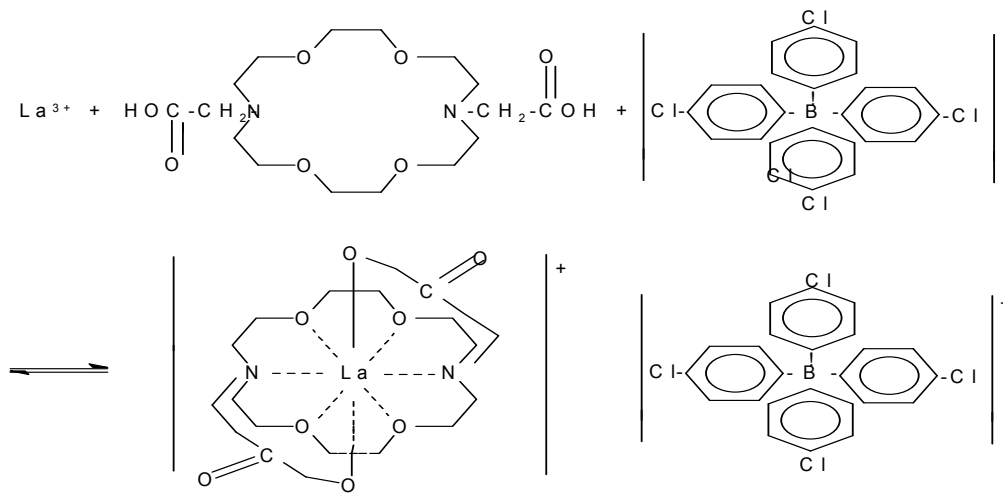
N,N'-Bis(metoksi metil) 1,10-diaza-4,7,13,16-  
Diaza-18-crown-6 tetraoxacyclooctadecane  
N,N'-Bis(difenil) diaza-18-crown-6  
N,N'-diacetic acid (DACDA)

Gambar 1. Struktur Beberapa Senyawa Lariat Diaza-18-crown-6

tanah serta logam transisi telah dipelajari oleh Allen Chang CA (1983). Adanya gugus terion yang lebih dari satu seperti yang dimiliki senyawa DACDA akan menyebabkan senyawa ini sangat selektif terhadap lantanida. Kompleks lantanida yang stabil ini karena terbentuk kompleks dengan struktur heksagonal bipiramidal dengan 8 pasang donor pasangan elektron, yang terdiri dari 6 pasang elektron dari atom O dan N dari bagian siklisnya dan 2 pasang elektron dari atom O dari 2 anting yang mengandung atom O. Atas dasar tersebut, maka DACDA dipakai sebagai pengompleks (ionofor) dalam penelitian ini. Pada sistem membran elektroda selektif ion, yang mengandung komponen membran DACDA, sisi anion (*anionic side*) KTCPB, polimer PVC, plasticizer NOPE dan pelarut THF, akan

terbentuk kompleks asosiasi seperti yang terjadi pada sistem ekstraksi tersebut di atas. Adapun reaksi yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 2. Dengan terjadinya reaksi kesetimbangan tersebut, dimana kompleks La-DACDA-TCPB atau LaLA terdapat pada fase organik (membran). Maka dari itu sistem elektroda ion selektif akan mampu merespon adanya ion lantanum.

Berdasarkan beberapa hasil penelitian akhir secara umum membran elektroda terdiri dari senyawa berpori, yang di dalamnya mengandung ligan/ionofor (sebagai *carrier/* pembawa). Senyawa 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksaasiklooktadecan-N,N'-diasetat (DACDA) dan N,N'-bis-metoksi metil-1,10-diaza-18-crown-6 (DMDA18C6) merupakan senyawa makrosiklis yang dipakai untuk pengkompleks yang cukup selektif (Chang



Gambar 2. Reaksi Kompleksasi  $\text{La}^{3+}$  dengan Ionofor DACDA Adanya *Anionic Side* KTCPB

dan Michael, 1983), terutama untuk ion logam lantanida. Senyawa makrosiklis umumnya dapat membentuk kompleks cukup baik dengan ion logam, termasuk senyawa DB18C6 dan turunannya. Maka dari itu langkah awal sebelum senyawa tersebut dipakai sebagai ionofor dalam membrane elektroda selektif ion maka perlu dipelajari kompleksasinya dengan ion logam terkait. Oleh karena itu dalam penelitian ini akan dipelajari kompleksasi ion logam lanthanum dengan senyawa makrosiklis dan turunannya. Selanjutnya senyawa makrosiklis akan dipakai sebagai ionofor dalam membran berpori polivinil klorida (PVC). Untuk meningkatkan kemampuan membran PVC perlu ditambahkan zat pemlastis nitrofenilokteter (NPOE), anion tanding kalium tetrakis-klorofenilborat (KTCPB) dan pelarut organik tetrahidrofur (THF) (Choudhury, Ogata dan Kamato, 1996).

Suyanta dkk (2004) membuat elektroda lantanum yang cukup sensitif dan diperoleh batas deteksi hingga konsentrasi lantanum  $10^{-6}$  M. Namun selektivitas terhadap unsur tanah jarang yang lain masih belum maksimal. Ganjali dkk., (2005) telah mensintesis senyawa 4-metil-hidrazino benzotiasol (MHBT) dari 4-metil-2-aminobenzotiasol hidrobromida dan hidrazin hidrat. Senyawa ini mempunyai tetapan kompleks dengan lantanum yang jauh lebih besar daripada terhadap ion-ion logam yang lain. Maka senyawa ini akan bersifat cukup selektif bereaksi dengan lantanum. Senyawa lain yang mempunyai struktur sejenis adalah 3-methyl-2-benzothiazolinone-hydrazone hydrochloride (MBTH). Dengan struktur yang mirip maka senyawa tersebut akan dapat dipakai sebagai bahan aktif membran pada elektroda selektif ion lantanum. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dikembangkan

elektroda selektif ion lantanum dengan ionofor MBTH dan bahan-bahan aktif pendukung membran yang lain, yaitu bahan matrik dasar membran PVC selektif, zat pemlastis nitrofenil oktil eter (NPOE), anion tanding kalium tetrakis-klorofenil borat (KTCPB) dan pelarut organik tetrahidrofur (THF). Adapun elektroda yang akan dikembangkan bertipe tabung dengan sistem larutan dalam (*inner solution*) dan sistem kawat terlapis. Tipe tabung dipilih karena yang paling banyak dikembangkan dan paling banyak diperjualbelikan.

Ruang lingkup penelitian ini mencakup studi kompleksasi logam lantanum dan penyusunan elektroda selektif ion logam lantanum, dengan permasalahan:

1. Berapa nilai tetapan kompleksasi logam dengan senyawa makrosiklis dan turunannya sebagai dasar kinerja elektroda selektif ion.
2. Bagaimana kinerja elektroda ESI-La dengan kemampuan yang memadai untuk mensensor ion  $\text{La}^{3+}$  dan mengkaji sistem ini secara potensiometri melalui penentuan logam lantanum dalam pasir monasit.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan metode analisis lantanum melalui pembuatan elektroda selektif ion dengan ionofor senyawa lariat diaza-18-crown-6. Berkaitan dengan elektroda

membran, jenis dan komposisi bahan membran merupakan hal yang penting. Oleh karena itu, dalam penelitian ini tujuannya dibagi menjadi dua bagian, yaitu:

1. Menentukan nilai tetapan kompleksasi logam lantanum dengan senyawa 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksasiklo-oktadkana-N,N'-diasetat (DACDA) dan 3-methyl-2-benzothiazolinone-hydrazone hydrochloride (MBTH) sebagai dasar kinerja elektroda selektif ion.
2. Mempelajari kinerja elektroda ESI-La dengan kemampuan yang memadai untuk mensensor ion  $\text{La}^{3+}$  dan mengkaji sistem ini secara potensiometri melalui penentuan logam lantanum dalam pasir monasit. Untuk itu perlu dipelajari ciri-ciri yang diharapkan dari suatu elektroda selektif ion yang umum, yaitu:
  - a. Respon potensial yang mengikuti hukum Nernst
  - b. Memperoleh nilai batas deteksi yang rendah
  - c. Selektivitas respon yang cukup baik.

## **METODOLOGI PENELITIAN**

Penelitian ini menggunakan serangkaian instrumen dan alat-alat bantu lain. Adapun instrumen yang digunakan dalam penelitian adalah spektrofotometer ICP-AES. Untuk pengukuran potensial sel dan pH dipakai alat pH/Ion-meter merk TOA seri

410A yang dilengkapi dengan elektroda pembanding luar kalomel jenuh dan elektroda gelas (pH). Beberapa alat bantu diperlukan antara lain timbangan analitik merk Mettler AE 200, pengaduk magnet disertai batang magnet dengan berbagai ukuran dan oven pengering merk Thelco 130 D. Berbagai alat gelas juga diperlukan seperti, labu takar, gelas kimia, corong, gelas ukur, pipet tetes, dan pipet volum.

Pada penelitian ini diperlukan berbagai bahan kimia dan bahan pendukung lain. Bahan-bahan yang digunakan semua mempunyai kualifikasi pro analisis kecuali bahan-bahan tertentu yang diterangkan secara spesifik. Adapun bahan-bahan yang diperlukan antara lain, lantanum klorida,  $7\text{H}_2\text{O}$ , 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksaasiklo oktadekan-N,N'-diasetat (DACDA), MBTH, nitrofeniloktil eter (NPOE), kalium tetrakis-klorofenil borat (KTCPB), polivinil klorida (PVC) selektif, tetrahidrofur (THF), larutan buffer pH 4 dan pH 7. Berbagai garam klorida dan nitrat yang diperlukan antara lain kalium klorida, natrium klorida, tembaga (II) sulfat, cerium nitrat, lantanum klorida. Berbagai asam dan basa juga diperlukan antara lain asam klorida (HCl), asam nitrat, asam sulfat, natrium hidroksida dan amonium hidroksida. Bahan pendukung lain yang dipakai antara lain kawat perak diameter 0,4 mm dan aquaDM.

Penentuan pH yang tepat dapat digunakan dengan metode potensiometri. Untuk pengukuran pH dalam titrasi digunakan elektroda gelas dan pH meter. Elektroda selalu dikalibrasi pada suhu eksperimen dengan buffer fosfat dan ftalat yang dibuat secara reguler setiap 2 minggu, yang pH-nya harus sedekat mungkin dengan pH larutan uji. Kalibrasi elektroda juga dilaksanakan lagi setelah eksperimen selesai dan apabila kalibrasi telah berubah lebih dari 0,05 unit pH, maka hasil eksperimen dianggap kurang baik dan eksperimen diulang kembali.

Standarisasi bertujuan untuk mengetahui dengan pasti konsentrasi larutan  $\text{HNO}_3$  dan KOH yang digunakan. Standarisasi  $\text{HNO}_3$  menggunakan larutan boraks, dengan cara menitrasi larutan boraks dengan  $\text{HNO}_3$ . Sedangkan standarisasi KOH menggunakan asam oksalat dengan cara menitrasi larutan asam oksalat dengan KOH, titrasi dilakukan tiga kali. Volume titrasi yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk menghitung  $\text{HNO}_3$  dan KOH yang sebenarnya menggunakan rumus  $V_1 \times N_1 = V_2 \times N_2$

Titrasi dilakukan sebanyak tiga kali untuk setiap sistem yang diamati agar memperoleh hasil yang lebih valid. Titrasi dilakukan terhadap dua sistem, sistem tunggal (*singular*) dan ganda (*biner*). Sistem singular hanya berisi larutan tunggal La(III) atau

1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksasiklookta dekan-N,N'-diasetat (DACDA). Sistem biner terdiri atas kompleks ion logam La(III) dengan 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksasiklo oktadekan-N,N'-diasetat (DACDA). Titrasi terhadap sistem singular dilakukan dengan menitrasi larutan 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksasiklo oktadekan-N,N'-diasetat (DACDA) atau La(III) dalam 0,0005 M *background elektrolit* (elektrolit medium) KNO<sub>3</sub>. Titrasi ini bertujuan untuk menentukan reaksi dan konstanta hidrolisis 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksasiklookta dekan-N,N'-diasetat (DACDA).

Adapun prosedur titrasinya adalah sebagai berikut:

1. Dimasukkan 2 mL larutan 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksasiklooktadekan-N,N'-diasetat (DACDA) 0,05 M dan 5 mL 0,0005 M KNO<sub>3</sub> ke dalam erlenmeyer
2. Larutan tersebut diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* minimal 2 jam kemudian catat pH awalnya.
3. pH larutan tersebut diturunkan menggunakan 0,1 M HNO<sub>3</sub> sampai pH sekitar 3, catat volume HNO<sub>3</sub> yang ditambahkan dan larutan tetap diaduk menggunakan

*magnetic stirrer*. Sistem dibiarkan seimbang kira-kira 1 jam.

4. Larutan dititrasi dengan menggunakan 0,1 M KOH tetes demi tetes sampai pH mencapai sekitar 10. setiap masing-masing penambahan basa (volume KOH yang ditambahkan), pH dimonitor sampai sistem setimbang. Jika menggunakan alat titrasi otomatis yang dikontrol menggunakan komputer, perubahan tersebut dapat tecapai dalam waktu 20–30 menit. Langkah 1) sampai 4) diulang dengan menggunakan elektrolit pendukung 0,001 M dan 0,0005 M.

Membran dibuat dengan bahan aktif ionofor DACDA dan N,N'-bis-(dimetoksi metil) diaza-18-crown-6, PVC, THF, NPOE, dan KTCPB. Untuk memperoleh hasil otensial yang optimum maka perlu dilakukan pembuatan membran dengan mencari variasi komposisi bahan membran. Adapun komposisi bahan membran yang dibuat sesuai dengan Tabel 1.

Dengan komposisi membran yang tertulis pada Tabel 1, membran dibuat dengan cara menimbang bahan-bahan membran sesuai komposisi di atas ke dalam

Table 1. Komposisi Membran Elektroda

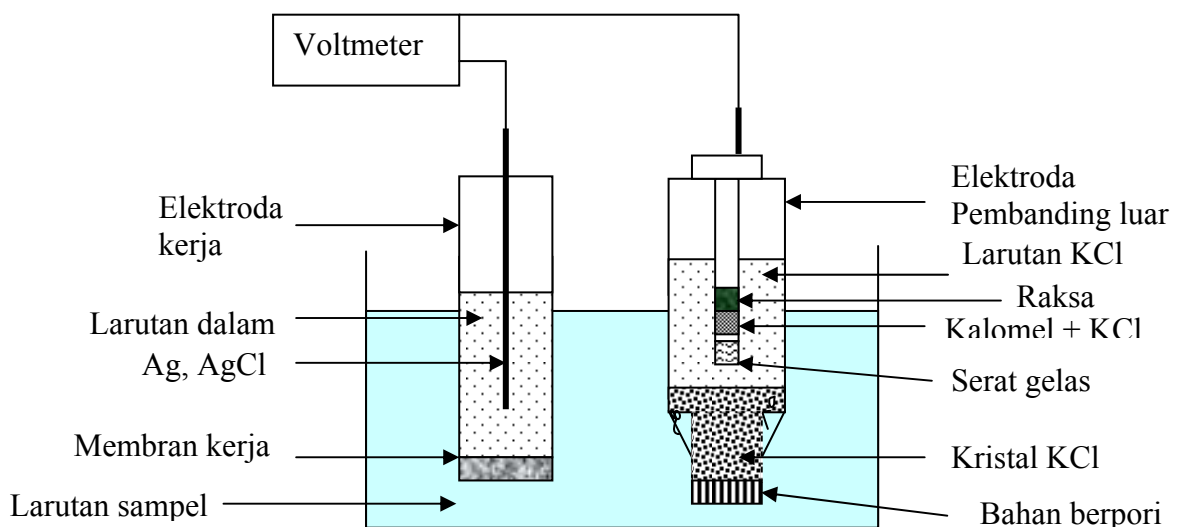
| No | PVC (mg)      | NPOE (mg)      | Ionophore (mg)         | KTCPB (mg)  |
|----|---------------|----------------|------------------------|-------------|
| 1  | 45.5 (30.11%) | 90.2 (59.69%)  | 10.0 (6.62% of (DACDA) | 5.4 (3.57%) |
| 2  | 51.8 (30.22%) | 100.5 ( 58.63) | 9.3 ( 5.43% of MBTH)   | 9.8 (5.72%) |

botol gelas berkapasitas 5 mL. Pada masing-masing tabung ditambahkan 3 mL THF dan diaduk dengan pengaduk magnet hingga larut.

Elektroda ESI-La dibuat dari bahan teflon yang dibor dengan mesin bubut yang pada kedua ujung dibuat sekrup untuk menempelkan membran dan kawat koaksial. Pada ujung bawah tabung elektroda ditempelkan membran dengan perekat PVC. Pada bagian lain dibuat elektroda pembanding dalam Ag/AgCl dengan bahan baku berupa kawat perak sepanjang 7,5 cm. Pada ujungnya dicuci dengan dicelupkan dalam larutan amonia selama setengah menit kemudian bilas dengan akuades. Selanjutnya dicuci ujungnya dengan cara dicelupkan dalam larutan asam nitrat (1 : 1) selama setengah menit kemudian bilas dengan akuades. Kawat tersebut selanjutnya dielek

trodeposisi dengan larutan KCl 0,1 M dengan meletakkan kawat perak pada anoda dengan arus 0,5 amper selama 30 menit. Elektroda Ag/AgCl yang sudah jadi dimasukkan dalam tabung elektroda, kemudian ke dalam tabung tersebut dimasukkan juga campuran larutan pembanding dalam KCl  $10^{-3}$  M dan  $\text{La}^{3+} 10^{-3}$  M. Elektroda pembanding dalam ini dihubungkan dengan kawat koaksial dengan disolder dan kemudian direndam dalam larutan  $\text{La}^{3+} 10^{-3}$  M selama 24 jam. Elektroda yang sudah jadi ini siap digunakan.

Pengukuran potensial sel diawali dengan menyusun rangkaian alat pengukuran potensial sistem potensiometri dengan skema alat yang dapat dilihat pada Gambar 3. Potensial larutan  $\text{La}^{3+}$  diukur dengan menyiapkan larutan analit  $\text{La}^{3+}$  konsentrasi tertentu yang dimasukkan dalam gelas. Pada larutan tersebut dicelupkan elektroda



Gambar 3. Skema Pengukuran Potensial secara Potensiometri



pembanding kalomel jenuh dan elektroda kerja ESI-La, kemudian kedua elektroda dihubungkan ke Voltmeter. Larutan diaduk dengan kecepatan sedang setelah potensial stabil (*ready*) dicatat sebagai potensial sel sistem. Pencatatan potensial dilakukan sebanyak 3 kali. Pengukuran potensial dengan menggunakan voltmeter merk TOA seri 410 dengan sel pembanding luar elektroda perak/perak klorida.

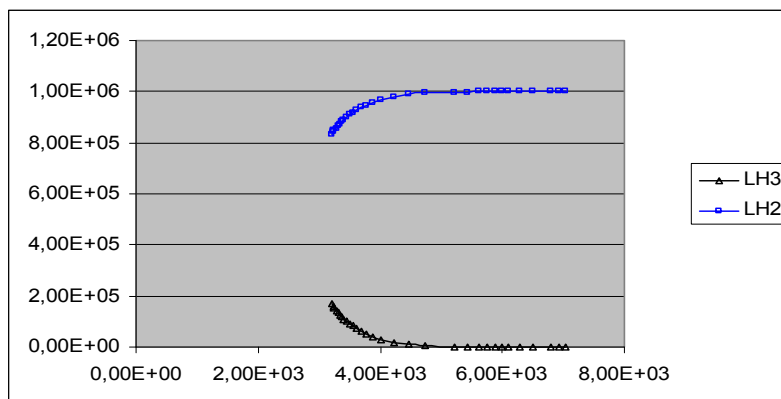
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan konstanta hidrolisis ( $K_h$ ) pada penelitian ini menggunakan metode titrasi potensiometri. Data yang diperoleh dari hasil titrasi yang berupa penambahan volum KOH dan pH yang teramati yang kemudian dihitung  $[H^+]$  dimodel dengan menggunakan *software* GRFIT sehingga diperoleh garis fit yang terbaik. Pada proses pembuatan larutan  $N,N'$ -dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 ditambahkan air langsung larut, karena mudah larut dalam air maka

$N,N'$ -dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 disimbolkan L.L terprotonasi membentuk  $LH_2$ . Dengan nilai  $K_h$  untuk spesies L (DACDA) pada penambahan  $KNO_3$  0,0005 M, 0,001 M, dan 0,005 M berturut-turut adalah  $10^{-1,61}$ ,  $10^{-1,58}$ ,  $10^{-1,58}$ .

Konstanta hidrolisis ( $K_h$ )  $N,N'$ -dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 dapat berbeda meskipun kecil pada penambahan konsentrasi elektrolit pendukung  $KNO_3$  yang berbeda konsentrasinya. Ini dapat dijelaskan karena  $K^+$  dari  $KNO_3$  yang besar akan menjadi kation kompetitor  $H^+$  yang signifikan dalam larutan. Dengan demikian  $H^+$  yang dapat diikat oleh L akan semakin kecil dan ini berpengaruh terhadap nilai konstanta hidrolisis  $N,N'$ -dikarboksimetil-diaza-18-crown-6. Distribusi spesies pada  $N,N'$ -dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 disajikan dalam Gambar 4.

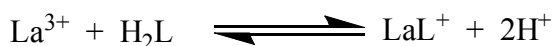
Berdasarkan grafik distribusi pada Gambar 4.  $N,N'$ -dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 terprotonasi membentuk  $LH_2$  dan



Gambar 4. Distribusi Spesies pada Hidrolisis dalam  $KNO_3$  0,0005 M yang Dihitung Berdasarkan Parameter Sebelumnya

dengan menurunnya konsentrasi  $H^+$  akan menyebabkan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 menjadi terdeprotonasi. Kurva distribusi untuk konsentrasi  $KNO_3$  0,001 M dan 0,005 M yang berbeda hampir sama.

Penentuan konstanta kestabilan kompleks antara La(III) dengan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 dilakukan melalui titrasi sistem biner yang berisi logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 menghasilkan reaksi pembentukan  $LaL^+$ . Nilai yang diperoleh dengan harga K untuk konsentrasi  $KNO_3$  0,005 M, 0,001 M, dan 0,005 M berturut-turut adalah  $10^{1,02}$ ,  $10^{1,12}$ , dan  $10^{1,32}$ . Reaksi yang terjadi pada kompleksasi antara logam La(III) dan ligan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 adalah sebagai berikut :

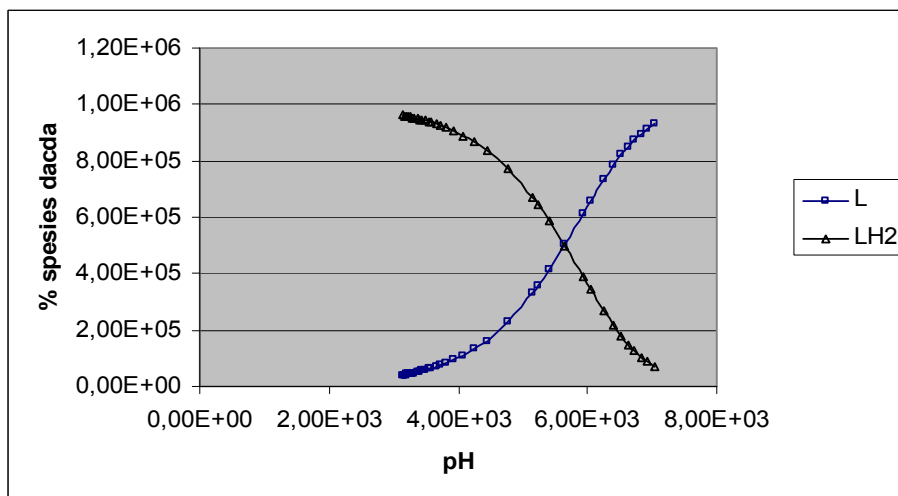


Besarnya tetapan keseimbangan dirumuskan dengan persamaan berikut:

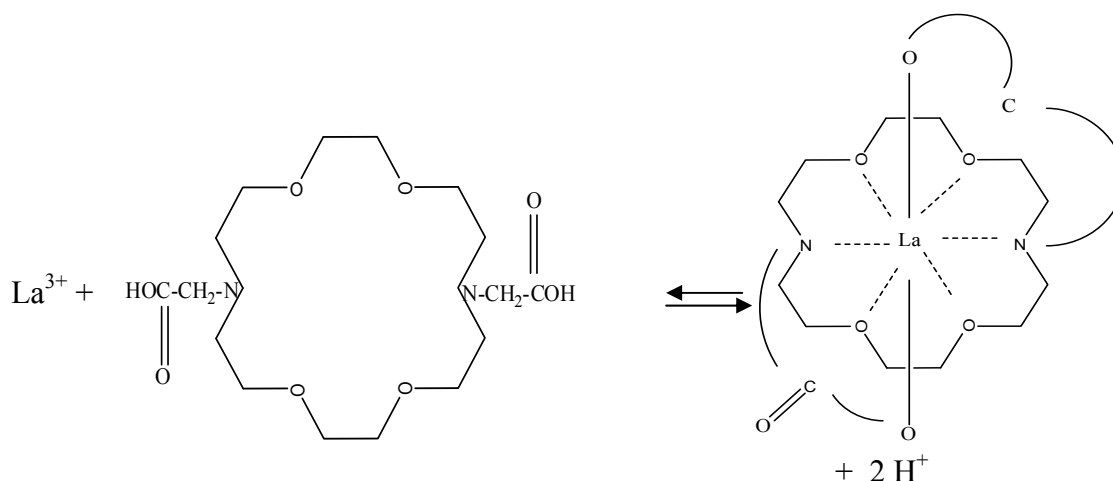
$$K = \frac{[LaL^+][H^+]^2}{[La^{3+}][H_2L]}$$

Pada pembentukan kompleks  $LaL^+$ , muatan positifnya terdapat kecenderungan tidak disukai pembentukan kompleks ini, sedangkan semakin tinggi konsentrasi  $K^+$  semakin tinggi penolakan kompleks karena  $K^+$  mungkin berkompetisi dengan  $H^+$  yang dilepas atau diikat dalam proses pengompleksan sehingga menyebabkan harga K cenderung menurun dengan naiknya konsentrasi  $KNO_3$ .

Distribusi spesies kompleks yang dibentuk oleh logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 untuk konsentrasi 0,0005 M disajikan dalam Gambar 5.

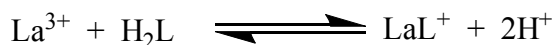


Gambar 5. Distribusi Spesies pada Logam La(III) dan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 dalam  $KNO_3$  0,0005 M



Gambar 6. Pembentukan Kompleks antara La(III) dengan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6

Kestabilan kompleks dapat menentukan kelarutan senyawa kompleks yang terbentuk dalam air. Reaksi kompleks antara La(III) dengan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 dapat dituliskan sebagai berikut:



Sedangkan pembentukan kompleksnya disajikan dalam Gambar 6.

Pembentukan kompleks antara lantanum dengan N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6 stabil karena terbentuk kompleks dengan struktur heksagonal bipiramidal dengan 8 donor pasangan elektron, yang terdiri dari 6 pasang elektron dari atom O dan N dari bagian siklisnya dan 2 pasang elektron dari atom O dari 2 anjing yang mengandung atom O. Dalam ilmu kimia koordinasi, lantanum menyukai atom donor oksigen dibanding nitrogen dengan angka koordinasi

8 atau 9. Ikatan kompleks-kompleks lanthanida adalah elektrostatis dengan modifikasi kovalen yang mungkin kecil karena pengaruh dari kulit f orbital bagian dalam. (Allen Chang and Michael E. Rowland, 1983).

Senyawa makrosiklis seperti N,N'-dikarboksimetil-diaza-18-crown-6, 2 atom donor oksigen karboksilat dapat terpisah jauh menjadi kompleks  $\text{MHL}^+$  yang kurang stabil karena disosiasi atom donor ligan. Hubungan antara laju dan  $[\text{H}^+]$  diteliti dengan struktur larutan kompleks itu. Jika struktur larutan kompleks seperti itu maka intermediet  $\text{MHL}^+$  yang stabil dapat terbentuk. (Allen Chang, 1996).

Hasil pengukuran potensial elektroda bermembran bagi ion  $\text{La}^{3+}$  relatif terhadap elektroda kalomel jenuh diperlihatkan dalam Tabel 2.

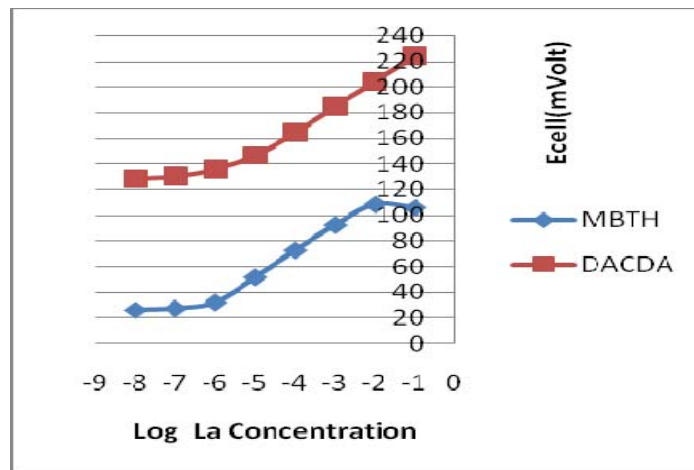
Tabel 2. Ecell ISE La dengan Ionofor MBTH and DACDA

| C La <sup>3+</sup> standar (M) | Ecell (mV) dengan ionofor MBTH | Ecell (mV) dengan ionofor DACDA |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 10 <sup>-1</sup>               | 106.1                          | 224.5                           |
| 10 <sup>-2</sup>               | 108.7                          | 204.2                           |
| 10 <sup>-3</sup>               | 92.6                           | 184.7                           |
| 10 <sup>-4</sup>               | 72.8                           | 164.5                           |
| 10 <sup>-5</sup>               | 51.7                           | 146.7                           |
| 10 <sup>-6</sup>               | 32.1                           | 136.3                           |
| 10 <sup>-7</sup>               | 27.4                           | 130.6                           |
| 10 <sup>-8</sup>               | 26.2                           | 128.8                           |

Berdasarkan data pada Tabel 2, jika dibuat grafik hubungan antara potensial E dan log konsentrasi, diperoleh grafik pada Gambar 7.

Batas deteksi dan rentang pengukuran ditentukan dari grafik hubungan antara potensial dan konsentrasi ion La<sup>3+</sup>. Berdasarkan grafik pada Gambar 7, maka dapat ditentukan besarnya batas deteksi melalui perpotongan garis lurus yang miring dan yang mendatar. Dari perhitungan pada

lampiran G, didapatkan besarnya nilai batas deteksi pengukuran 3,85x10<sup>-6</sup> M. Nilai ini relatif baik, atau jika dinyatakan dalam ppm batas deteksi = 0,5 ppm. Nilai ini cukup kecil untuk pengukuran lantanum dibandingkan dengan teknik AAS dan spektroskopi UV-VIS. Sementara itu, rentang kerja pengukuran adalah 10<sup>-5</sup> M sampai 10<sup>-1</sup> M. Dengan rentang pengukuran yang lebar ini dapat dimungkinkan untuk mengukur lantanum pada berbagai konsentrasi.



Gambar 7. Potensial Respon Electroda Dua Ionofor

Tabel 3. Waktu Respon Elektroda ESI-La

| [La <sup>3+</sup> ](M) | Waktu respon berbagai elektroda (detik) |      |      |      |      | Rerata     |
|------------------------|---|------|------|------|------|------------|
|                        | E-1                                     | E-2  | E-3  | E-4  | E-5  |            |
| 10 <sup>-5</sup>       | 23                                      | 32   | 28   | 22   | 32   | 27,4 ± 4,9 |
| 10 <sup>-4</sup>       | 28                                      | 20   | 20   | 23   | 33   | 24,8 ± 5,8 |
| 10 <sup>-3</sup>       | 35                                      | 23   | 21   | 28   | 39   | 29,2 ± 7,9 |
| Rerata                 | 28,7                                    | 25,0 | 23,0 | 24,3 | 34,7 | 27,1 ± 4,8 |

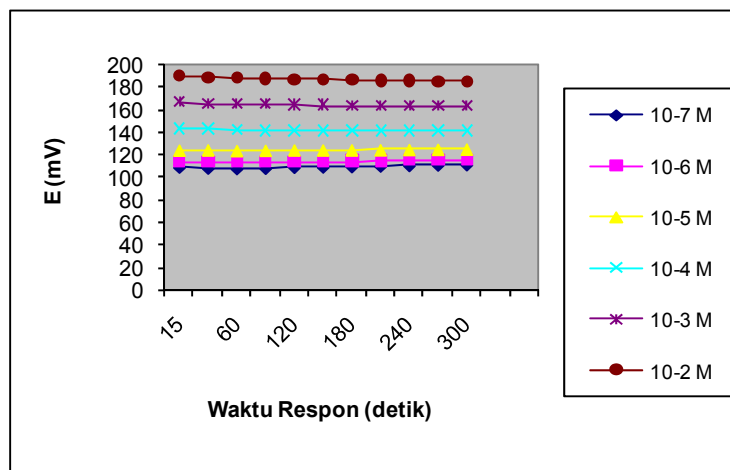
Kemampuan elektroda merespon analit sangat ditentukan oleh bahan aktif membran. Semakin sensitif bahan aktif terhadap analit maka elektroda akan merespon lebih cepat. Untuk mempelajari kemampuan ESI-La untuk merespon ion La<sup>3+</sup>, maka dilakukan pengukuran waktu respon elektroda menggunakan sejumlah elektroda dan berbagai konsentrasi larutan La<sup>3+</sup>. Data waktu respon dapat dilihat pada Tabel 3.

Dari data tersebut waktu respon elektroda rata-rata pada berbagai konsentrasi sekitar (27,1 ± 4,8) detik. Waktu ini relatif

memadai untuk ESI-membran yang umumnya mempunyai waktu respon sekitar 30 detik.

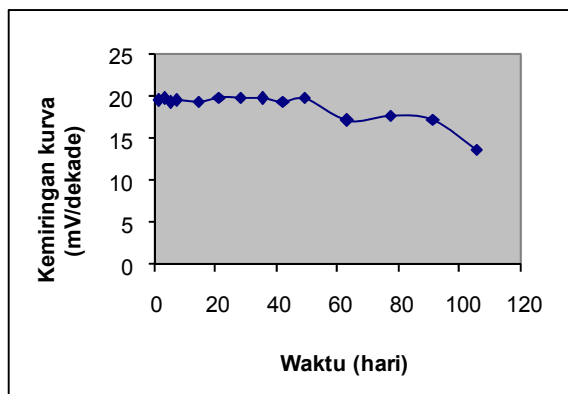
Waktu respon elektroda cukup stabil dalam waktu yang cukup lama untuk larutan konsentrasi rendah hingga tinggi. Hal ini dapat dilihat dari hasil pengukuran ESI-La terhadap berbagai konsentrasi La<sup>3+</sup> pada waktu tertentu yang ditampilkan pada Gambar 8.

Usia pemakaian elektroda diuji dengan mengukur potensial sejumlah larutan standar, hingga diperoleh kemiringan kurva yang mengikuti hukum Nernst. Kemiringan



Gambar 8. Perubahan Potensial Elektroda Setiap Waktu

kurva yang tidak lagi mengikuti hukum Nernst menunjukkan bahwa elektroda sudah mengalami perubahan kemampuan untuk merespon analit. Untuk melihat kemampuan elektroda maka dilakukan pemakaian elektroda pada umur 1, 3, 5, 7, 14, sampai 105 hari (15 minggu). Pada masing-masing pengukuran kemudian dihitung kemiringan kurva, yang dinyatakan dalam grafik hubungan antara besarnya kemiringan kurva elektroda sebagai fungsi waktu.



Gambar 9. Perubahan Kemiringan Kurva

Grafik pada Gambar 9 menunjukkan bahwa kemiringan kurva relatif konstan (sekitar 19 mV/dekade) hingga waktu pengukuran selama 50 hari, setelah itu kemiringan kurva mulai menurun dan pada umur elektroda 3 bulan, kemiringan kurva sudah relatif kecil. Dengan kemiringan kurva yang kecil, maka elektroda sudah mengalami kemampuan yang rendah.

pengukuran potensial membran. Potensial membran diukur dengan pH/Ionmeter dengan elektroda pembanding luar kalomel jenuh

## KESIMPULAN

Dari data hasil titrasi, kemudian dimasukkan pada data perhitungan dengan menggunakan program GRFIT, maka akan diperoleh nilai tetapan kompleks antara ligan DACDA dan ion logam lantanum. Ternyata besarnya nilai tetapan log  $K_f$  adalah sebesar 12 atau nilai  $K_f$  sebesar  $1.10^{12}$  untuk ligan 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksasiklo-oktadeka na-N,N'-diasetat (DACDA) dan sebesar  $10^{0,62}$  untuk ligan 3-methyl-2-benzothiazolinone-hydrazone hydrochloride (MBTH). Nilai ini adalah nilai yang sangat besar, maka berarti ikatan kompleksasi antara ligan DACDA, MBTH dan ion lantanum sangat kuat sehingga akan sangat baik jika dipakai sebagai bahan aktif membran dalam kerangka model sensor untuk menangkap ion lantanum.

Telah berhasil dibuat elektroda lantanum dengan sistem membran tabung dengan larutan pembanding dalam. Elektroda membran dibuat dari membran yang mengandung bahan aktif (ionofor) senyawa lariat diaza 18 crown 6, 1, 10-diaza-4,7,13,16-tetraoksaasiklo-oktadekan-N,N'-diasetat (DACDA) dan MBTH. Elektroda mampu merespon ion lantanum melalui pengukuran sistem potensiometri dengan dan elektroda pembanding dalam perak/perak klorida. Dari hasil pengukuran potensial ion lantanum dari konsentrasi  $10^{-8}$  M sampai  $10^{-1}$

M didapatkan nilai faktor nernst sebesar 19,5 mV/dekade. Nilai ini menunjukkan bahwa elektroda dapat merespon lantanum secara Nerstian melalui reaksi keseimbangan asosiasi lantanum-DACDA-tetrakis kloro fenil borat. Elektroda mampu merespon dalam waktu ( $27,1 \pm 4,8$ ) detik dan aktif bekerja selama 3 bulan. Batas deteksi elektroda untuk pengukuran pengukuran ion lantanum dengan konsentrasi  $3,85 \times 10^{-6}$  M.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. (1988). *Analytical methode for atomic absorption spectrophotometer, AA100*. New York: Perkin Elmer.
- Chang C.A. dan Michael E.R. (1983). Metal complex formation with 1,10-Diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadecane-N,N'-diacetic acid. An approach to potential lanthanide ion selective reagent. *Analytical Chemistry*, 22, 3866-3869.
- Choudhury D.A, Ogata T. dan Kamato S. (1996). Samarium (III) selective electro des using neutral bis (thiaalkylxan thato) alkanes. *Analytical Chemistry*, 68, 366-378.
- Ganjali M.R., Rezapour M., Pourjavid M.R., dan Haghgoo S. (2004). PPT levels detection of samarium (III) with a coated graphite sensor based on an antibiotic. *Analytical Sciences*, 20, 1007-1011.
- I Made Sukarna. (1995). Studi selektifitas pemisahan lantanum dari logam tanah jarang serium, neodinium, samarium dan galium dalam sistem ekstraksi pelarut cair-cair. *Tesis*. Program Pascasarjana, Institut Teknologi Bandung.
- Shibata, N., Fudagawa, N., dan Kubota, M. (1991). Electrothermal vaporization using a tungsten furnace for the determination of rare earth elements by inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 63, 636-640.