

PENGARUH KONDISI POLIMERISASI TERHADAP SIFAT-SIFAT OPTIS FILM POLI *o*-TOLUIDIN SEBAGAI SENSOR pH

Endang Asijati W.¹, Dieky Susanto, Theofilus A. Tockary, dan Yanti Sabarinah^{1&2}

1. Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia
2. Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radioisotop BATAN, Jakarta 12070, Indonesia

Abstrak

Film poli-*o*-toluidin yang memiliki pelekatan yang kuat pada substrat non polar dikaji kegunaannya sebagai sensor optis pH. Karakterisasi terhadap *film* pada berbagai nilai pH dilakukan dengan memantau kurva absorbansinya menggunakan alat spektrofotometer *Uv-Vis* (*ultra violet-visibel*). Dalam penelitian ini ditemukan bahwa daerah kerja *film* poli-*o*-toluidin yang dibuat pada berbagai kondisi berada pada nilai pH 2,0- 6,0. Dengan menggunakan hubungan logaritmik antara absorbansi terhadap pH, daerah kerja *film* poli-*o*-toluidin dapat diperluas menjadi 2,0 – 8,0. Sensitivitas tertinggi respons terhadap pH diperoleh pada *film* poli-*o*-toluidin yang dibuat pada HCl 1,0 M dan pada waktu perendaman 12 jam. Penelitian juga mengkaji efek histeresis *film* dalam responsnya terhadap pH. Dari kajian tersebut, ditemukan bahwa *film* poli-*o*-toluidin sukar untuk dikembalikan pada bentuk awalnya. Hal inilah yang kemudian menjadikan *film* poli-*o*-toluidin hanya cocok untuk sekali penggunaan.

Abstract

The Influence of Polymerization Condition to Optical Properties of Poly-*o*-toluidine Films for PH Sensor Application. Properties of poly-*o*-toluidine *film* strongly bonded to non polar substrate was studied for application as optical pH sensor. Characterization of film in various pH value is carried out by recording absorbance curve using uv-visible spectrophotometer. All poly-*o*-toluidine film was then found to be applicable as optical pH sensor in the pH range of 2.0- 6.0. Further computational processing by means of curve fitting into logarithmic trend will allow expansion of measurement to the pH range of 2.0-8.0. Sensitivity of pH response was highest in poly-*o*-toluidine film fabricate at HCl 1.0 M and at 12 hours of dipping time. This paper also studied hysteresis effect in pH response. It was concluded that poly-*o*-toluidine salt exposed to basic pH will not be easily regenerated. For this reason, poly-*o*-toluidine film will only be suitable for single usage of pH measurement.

*Keywords: polymerization conditions, uv-vis measurement, hysteresis effect, poly-*o*-toluidine film, optical pH sensor*

1. Pendahuluan

Sejalan dengan meningkatnya kesadaran akan kesehatan, keamanan, dan dampak dari polusi, maka keinginan dan kebutuhan untuk memonitor segala sesuatu yang ada di sekitar kita pun meningkat. Peralatan sensor yang praktis dan cepat untuk memonitor apa yang diinginkan menjadi sangat diperlukan. Sensor tersebut pun dituntut untuk dapat menentukan banyaknya analit pada konsentrasi yang rendah dan dengan presisi yang tinggi. Untuk menjawab tantangan ini maka sensor kimia pun menjadi menarik karena peralatan ini memberikan respon terhadap analit tertentu secara selektif melalui reaksi kimia [1]. Di antara berbagai hal penting yang dapat dipantau dengan sensor kimia adalah kadar keasaman atau pH. Pengukuran dan pengontrolan pH larutan penting untuk memonitor reaksi kimia, kesehatan dan lingkungan. Salah satu sensor pH yang penting untuk dicermati adalah sensor pH optis karena mempunyai berbagai keunggulan, di antaranya dalam hal pengukuran, biaya, waktu respon, dan dalam hal keamanan pengukuran pH secara *in vivo* [2].

Akhir-akhir ini, polimer konduktor seperti polianilin pun banyak digunakan sebagai sensor pH optis [2-5]. Melalui polimerisasi oksidasi dari monomer yang sesuai, dapat diperoleh *film* polimer konduktor, dengan sifat-sifat optis yang sesuai untuk digunakan sebagai sensor pH [4]. Polianilin merupakan salah satu dari polimer konduktor pertama yang digunakan sebagai sensor optis pH. Polimer ini dapat berada dalam beberapa bentuk yang berbeda dalam tingkat oksidasi dan protonasinya. Spektra serapannya yang bergantung pada pH adalah hal yang menyebabkannya dapat digunakan sebagai sensor optis pH. Daerah kerja polianilin sebagai sensor pH optis pun telah diketahui, yaitu pada kisaran pH 5–8 [6]. Untuk terus memperbaiki sensor pH optis dari bahan dasar polianilin, berbagai usaha telah dilakukan, yaitu dengan memperpanjang waktu reaksi [2] dan memisahkan reaksi oksidasi/reduksi [5] serta pengembangan teknik *colloidal dispersion* [7].

Dalam penelitian sebelumnya [8], *film* poli-o-toluidin telah berhasil dibuat. Dalam penelitian ini akan diamati respon poli-o-toluidin sebagai sensor optis pH. o-Toluidin (o-metil anilin) merupakan turunan anilin yang memberikan serapan *uv-visible* yang serupa dengan anilin, namun dengan warna yang berbeda [4]. Adanya substituen pada polianilin dan kondisi polimerisasi pembuatan *film in situ* yang berbeda diharapkan berpengaruh pada sensitivitasnya sebagai sensor pH. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk merancang sensor pH optis seperti halnya *film* polianilin, namun dengan daerah pH yang lebih luas dan akurasi yang lebih tinggi.

2. Eksperimental

Semua bahan kimia yang digunakan berkualitas pro analisis. Kecuali o-toluidin yang didestilasi terlebih dahulu, bahan-bahan kimia lainnya langsung digunakan tanpa perlakuan lebih lanjut. Plastik milar sebelum digunakan dicuci dengan etanol 95%. Alat-alat yang digunakan adalah termometer alkohol berskala 0-100°C dan sebuah spektrofotometer Uv-Vis (*ultra violet-visible*) merek Hitachi.

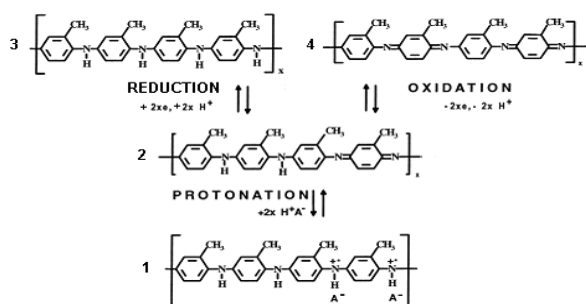
Polimerisasi dilakukan dengan mengacu pada pedoman teknis IUPAC untuk polimerisasi anilin [9], yaitu dengan mencampurkan 50 mL masing-masing larutan yang mengandung 25 mmol amonium persulfat (APS) dan larutan 20 mmol o-toluidin dalam gelas piala disertai dengan pengadukan. Sebelumnya, plastik milar berukuran 1x7 cm sudah dimasukkan pada gelas piala, dimana reaksi polimerisasi dalam larutan akan berlangsung. Hal ini dilakukan karena polimerisasi yang terjadi diharapkan selain membentuk endapan POT dalam fasa *aqueous*, juga membentuk lapisan POT pada plastik milar dalam kondisi *in situ*. Pengadukan dilakukan selama berlangsungnya proses polimerisasi, dan dihentikan saat larutan berubah menjadi berwarna merah muda. Larutan selanjutnya dibiarkan tanpa pengadukan dan polimerisasi dibiarkan untuk terus berlanjut. Apabila reaksi sudah dianggap selesai, endapan POT yang terbentuk disaring, dibilas dengan HCl 0,2 N dan aseton, untuk selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C. Plastik milar yang sudah dilapisi POT (*film* POT) dicuci dengan air, dicelupkan dalam HCl 0,2 N, dan dikeringkan dalam udara. Dari penelitian sebelum ini [8], homogenitas *film* poli-o-toluidin yang baik diperoleh pada perbandingan APS/o-toluidin 1,25. Kondisi polimerisasi (konsentrasi kelebihan HCl, lama polimerisasi) dipelajari terhadap sensitivitasnya sebagai sensor pH. Perubahan warna *film* POT dari keadaan asam ke basa dipelajari dengan mengamati spektrum serapannya pada daerah panjang gelombang 340 – 900nm. *Buffer* fosfat digunakan untuk mengatur pH larutan dari 2,0 -12,0. Hubungan antara absorbansi *film* POT dengan pH digunakan untuk selanjutnya menentukan daerah kerja *film* tersebut sebagai sensor optis pH.

Efek histeresis dipelajari dengan menggunakan *film* POT yang diperoleh pada kondisi kelebihan HCl 1,0 N. *Film* POT dimasukkan ke dalam larutan HCl dengan pH 1,0 sampai dengan pH 12,0 melalui penambahan larutan NaOH. Selanjutnya absorbansi dalam larutan tersebut diukur pada panjang gelombang 500-900 nm dan ditentukan absorbansinya pada λ_{maks} . Percobaan sebaliknya dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH 0,1 N yang ditambahkan HCl untuk mendapatkan larutan pada berbagai pH. Percobaan yang sama dilakukan dengan menggunakan *film* POT berbobot molekul rendah [10] yang diperoleh dengan mengeluarkan *film* POT dari larutannya pada saat proses propagasi berlangsung pada sekitar menit ke-10.

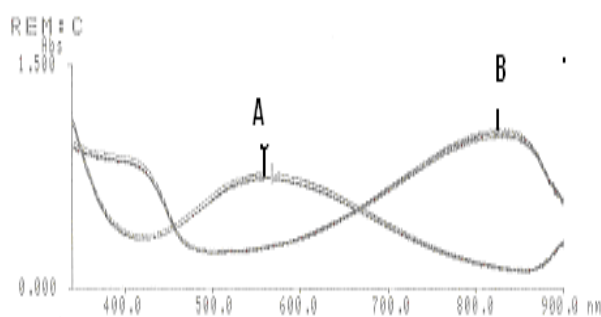
3. Hasil dan Pembahasan

Poli o-toluidin seperti halnya polianilin mempunyai tiga bentuk struktur molekul yang berbeda tingkat oksidasinya [11-14] (Gambar 1). Biasanya pembuatan *film* POT diarahkan pada bentuk spesi setengah teroksidasi (Struktur 1 dan 2) yang merupakan struktur yang paling stabil diantara keduanya. Untuk pengembangan aplikasinya sebagai sensor pH,

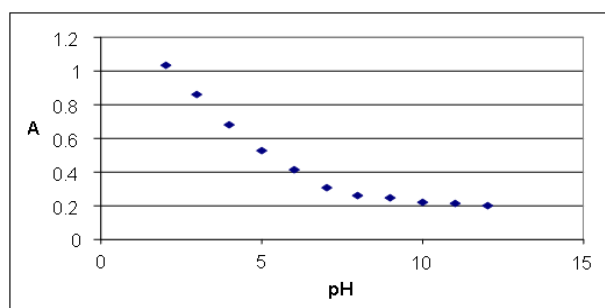
struktur 1 dan 2 menarik karena berhubungan dengan reaksi



Gambar 1. Struktur molekul POT. (1) garam POT setengah teroksidasi (berwarna hijau), (2) basa POT setengah teroksidasi (berwarna ungu), (3) POT tereduksi penuh (tidak berwarna), (4) POT teroksidasi penuh. [14]



Gambar 2. Spektrum serapan poli o-toluidin A dalam larutan NaOH 0,1 M dan B dalam larutan HCl 0,1 M



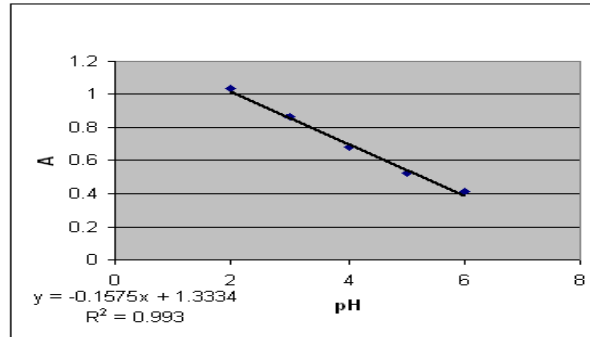
Gambar 3. Kurva absorbansi *film* POT terhadap pH. *Film* POT hasil kondisi polimerisasi kelebihan HCl 1 M, rasio APS/OT 1,25; suhu ruang, dan waktu perendaman 18 jam.

protonasi dan deprotonasi yang bersifat reversibel. Perubahan bentuk dari struktur 1 ke 2 disertai perubahan spektra dalam daerah sinar tampak yang signifikan.

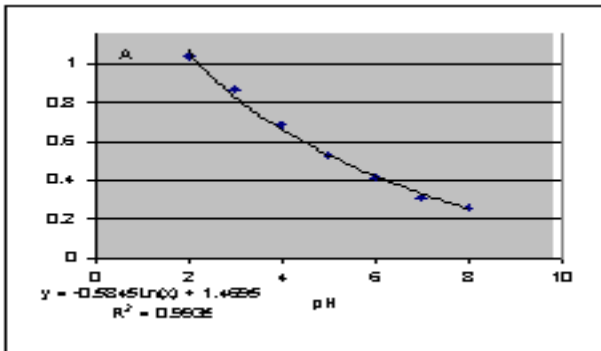
Spektrum serapan poli o-toluidin dalam asam dan basa terdapat pada Gambar 2. Dalam larutan NaOH 0,1 M, poli o-toluidin berada dalam bentuk deprotonasi penuh dengan λ_{maks} 560 nm. Dalam HCl 0,1 M, λ_{maks} bergeser ke 830 nm. Selama protonasi dan deprotonasi terdapat perubahan warna dari hijau ke ungu yang reversibel. Perubahan warna ini tidak dipengaruhi oleh kondisi polimerisasi.

Polimerisasi dilakukan dengan penambahan HCl untuk membentuk garam o-toluidin yang larut (tanpa kelebihan HCl). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa polimerisasi yang berlangsung menggunakan garamnya berjalan dengan baik pada fasa *aqueous* dan pada substrat untuk membentuk *film* POT.

Film POT hasil variasi konsentrasi HCl mempunyai λ_{maks} 800 nm dan 560 nm dalam *buffer* fosfat pH 2 dan 12. Kurva absorbansi film POT pada berbagai pH terdapat pada Gambar 3 dengan daerah linier yang menjadi daerah kerja dari sensor pH film POT berada



Gambar 4. Kurva linear absorbansi terhadap pH dari film POT . Film POT dengan kondisi polimerisasi kelebihan HCl 1 M, rasio APS/OT 1,25, suhu ruang, dan waktu perendaman 18 jam.



Gambar 5. Kurva logaritmik absorbansi terhadap pH dari film POT. Film POT dengan kondisi polimerisasi kelebihan HCl 1 M, rasio APS/OT 1,25 suhu ruang, dan waktu perendaman 18 jam.

pada pH 2-6. Konsentrasi HCl tidak berpengaruh terhadap daerah linier film POT. Kurva linier absorbansi terhadap pH dari film POT terdapat pada Gambar 4.

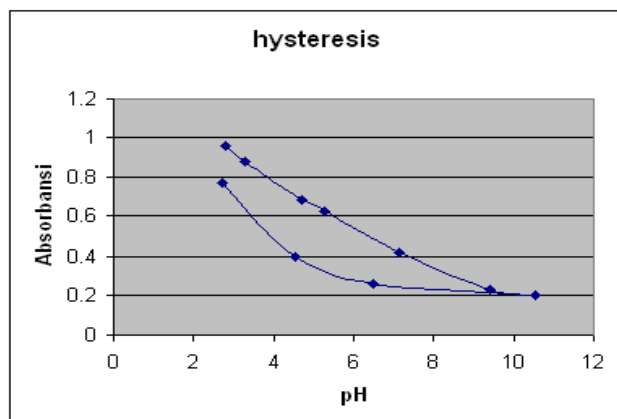
Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa setelah pH 6 walaupun sudah tidak linier tetapi masih terjadi penurunan absorbansi yang cukup tajam. Oleh karena itu, pencocokan hubungan absorbansi terhadap pH pada berbagai jenis *trend* dilakukan. Hasil yang diperoleh adalah adanya kecocokan dengan *trend* logaritma pada daerah pH 2-8. Dengan menggunakan *trend* tersebut, daerah kerja sensor pH dari film POT dapat diperluas pada pH 2-8 (Gambar 5).

Pengaruh konsentrasi HCl pada *trend* absorbansi film POT terhadap pH dapat dilihat pada Tabel 1. Hasil tersebut menunjukkan bahwa film POT yang dibuat pada konsentrasi kelebihan HCl 1,0 M memiliki sensitifitas yang lebih baik dibandingkan dengan kelebihan 0,0 dan 2,0 M. Dari penelitian sebelumnya [8], kondisi ini menghasilkan film dengan ketebalan yang cukup memadai dengan nilai homogenitas yang paling tinggi.

Tabel 1. *Trend* absorbansi film POT yang dibuat dengan variasi konsentrasi HCl terhadap pH. Kondisi rasio APS/OT 1,25, waktu perendaman 18 jam, suhu ruang. y adalah absorbansi, dan x adalah pH.

| Konsentrasi HCl | <i>trend</i> linear | <i>trend</i> logaritma | R ² |
|-------------------|----------------------|--------------------------|----------------|
| kelebihan 0 M HCL | y= -0.0825x + 0.7796 | y= -0.3369ln(x) + 0.9071 | 0.9 |
| kelebihan 1 M HCl | y= -0.1575x + 1.3334 | y= -0.5845ln(x) + 1.4695 | 0.9 |
| kelebihan 2 | y= -0.1229x | | 0.9 |

| | | |
|-------|---------|---|
| M HCl | + 1.182 | 9 |
|-------|---------|---|



Gambar 6. Kurva siklik protonasi-deprotonasi *film* POT. *Film* POT dibuat pada kondisi HCl 1 M, rasio APS/OT 1,25 suhu ruang, dan waktu perendaman 18 jam.

Lamanya perendaman plastik milar dalam larutan campuran reaksi tidak mempengaruhi kurva absorbansi terhadap pH. Daerah pH 2-6 mempunyai *trend* linier, dan pH 2-8 mempunyai *trend* logaritma dan eksponensial. Pengaruh waktu perendaman terhadap *trend* absorbansi *film* POT terhadap pH dapat dilihat pada Tabel 2. Dari tabel tersebut dapat disimpulkan bahwa sensitifitas *film* POT tertinggi diperoleh pada perendaman selama 12 jam. Pada perendaman selama 6 jam, ketebalan *film* yang terbentuk masih rendah. Makin lama waktu perendaman, ketebalan *film* meningkat. Ini berarti sensitivitasnya sebagai sensor pH juga dipengaruhi oleh kemampuan larutan analit untuk berinteraksi dengan seluruh spesi pada film [15]. Pada daerah pH 2-8, *film* POT mempunyai perubahan absorbansi yang signifikan meskipun pada kondisi polimerisasi yang berbeda. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa *film* POT dapat digunakan sebagai sensor pH optis yang sensitif pada daerah asam.

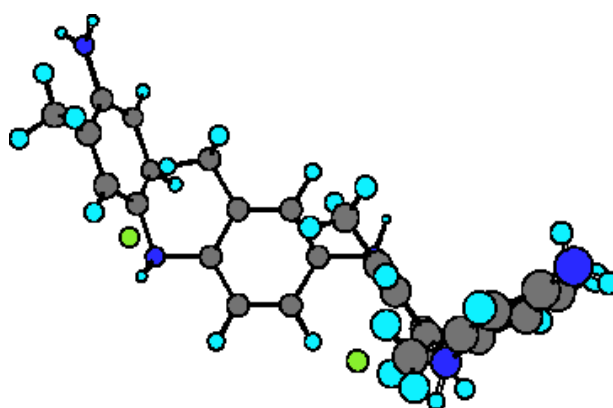
Tabel 2. Berbagai *trend* absorbansi *film* POT pada variasi waktu perendaman terhadap pH. *Film* POT pada kondisi waktu perendaman 18 jam, suhu ruang, dan rasio APS/OT 1,25. y adalah absorbansi, dan x adalah pH.

| Waktu perendaman | trend linear | trend logaritma | R ² |
|------------------|-------------------------|-------------------------------|----------------|
| 6 jam | $y = -0.1624x + 1.329$ | $y = -0.5995 \ln(x) + 1.4655$ | 0.99 |
| 12 jam | $y = -0.2076x + 1.5631$ | $y = -0.6583 \ln(x) + 1.6244$ | 0.99 |
| 18 jam | $y = -0.1575x + 1.334$ | $y = -0.5845 \ln(x) + 1.4695$ | 0.99 |

Untuk mempelajari efek histeresis, *film* POT dicelupkan dari larutan yang bersifat asam ke larutan yang bersifat basa (pH meningkat), kemudian dikembalikan lagi ke larutan yang bersifat asam (pH menurun). Dari data pengukuran absorbansi yang berhubungan dengan histeresis (Gambar 6) terlihat bahwa absorbansi *film* POT lebih tinggi jika pengukuran dilakukan dari asam ke basa dibandingkan dari basa ke asam. Adanya perbedaan absorbansi ini disebabkan oleh efek histeresis protonasi-deprotonasi *film* POT [2].

Deprotonasi garam POT berlangsung lebih mudah bila dibandingkan dengan protonasi basa POT. Hal ini disebabkan oleh struktur POT yang mempunyai gugus metil yang menjadi penghalang masuknya proton ke atom N, dan struktur garam POT kurang disukai karena adanya gugus metil dan anion Cl^- yang berdekatan. Garam POT mempunyai struktur *coil* (Gambar 7) sedangkan basa POT mempunyai struktur planar (Gambar 8) [2]. Kedua gambar tersebut merupakan gambaran struktur yang diperkirakan dengan menggunakan program *ChemOffice*® 2002.

Perubahan struktur dari planar ke *coil* dan sebaliknya mungkin akan lebih memerlukan energi yang lebih kecil jika panjang rantainya semakin pendek. Berdasarkan hipotesis ini dibuat *film* POT dengan rantai yang lebih pendek dengan cara mengeluarkan *film* POT pada saat proses propagasi sedang berlangsung. Untuk membuktikan hipotesis tersebut dilakukan pengukuran siklik protonasi-deprotonasi dari *film* tersebut. Hasil yang diperoleh menunjukkan efek histeresis masih tetap terjadi yang berarti pemendekan rantai tidak menyelesaikan masalah efek histeresis yang terjadi. Kurva siklik *film* POT berantai pendek mempunyai bentuk yang sama dengan *film* POT yang berantai panjang dengan nilai absorpsi yang lebih rendah yang berarti sensitivitasnya rendah



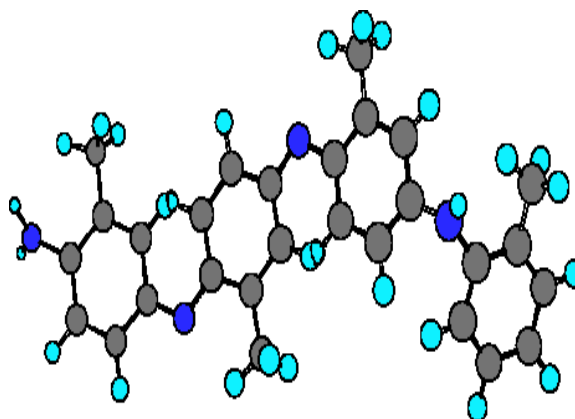
Gambar 7. Struktur garam POT

4. Kesimpulan

Daerah kerja *film* POT sebagai sensor optis pH berada pada daerah pH 2,0 – 6,0. Dengan menggunakan hubungan logaritmik, daerah kerja dapat diperluas menjadi 2,0 - 8,0. Sensitivitas tertinggi respons terhadap pH diperoleh pada *film* poli-o-toluidin yang dibuat pada HCl 1,0 M dan waktu perendaman 12 jam. Dalam penelitian ini, efek histeresis terhadap respons pH masih belum dapat diatasi walaupun menggunakan *film* dengan panjang rantai yang pendek.

Daftar Acuan

- [1] R. W. Cattrol, *Chemical Sensors*, Oxford Science Publications, New York, 1997.
- [2] Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, *Sensors and Actuators B* 71 (2000)118.
- [3] U. W. Grummt, A. Pron, M. Zagorsksa, S. Lefrant, *Analytica Chimica Acta* 357 (1997) 253.
- [4] E. Pringsheim, E. Terpetschnig, O. S. Wolfbeis, *Analytical Chimica Acta* 357 (1997) 247.
- [5] R. Madathil, *Synthetic Metals* 150 (2005) 123.



Gambar 8. Struktur basa POT

- [6] T. Lindfors, A. Ivanska, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 531 (2002) 43.
- [7] J. Stejskal, I. Sapurina, *Pure App.Chem.* 77 (2005) 815.
- [8] E. Asijati, D. Susanto, T. A. Tockary, Y. Sabarinah, *J. Makara Seri Sains* 10 (2006) 47.
- [9] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857.
- [10] J. Stejskal, I. Sapurina; J. Prokes, S. Zemek, *Synthetic Metals* 105 (1999) 195.
- [11] J. Anand, S. Palaniappan, D. N. Sathyanarayana, *Polymer* 39 (1998) 6819.
- [12] M. R. Majidi, L. A. P. Kane-Magiure, G. G. G. Wallace, *Polymer* 37 (1997) 359.
- [13] L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira Jr., R. M. Faria, S. K. Manohar, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *Polymer International* 35 (1994) 89.
- [14] M. Hasik, E. Wenda, A. Bernasik, K. Kowalski, J. W. Sobczak, E. Sobczak, E. Bielanska, *Polymer* 44 (2003) 7809.
- [15] J. Huang, *Conducting Polymer Nanofibers: Synthesis, Properties and Applications*, IUPAC Publication, www.iupac.org/news/prize/2005/Huang.pdf, 2005.