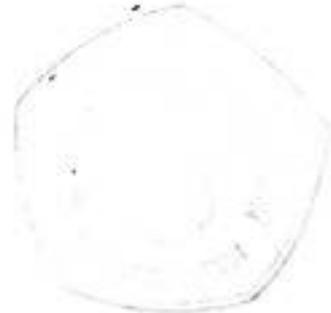


**OPTIMALISASI KOMPOSISI MEMBRAN BERBASIS PVC  
MENGUNAKAN IONOFOR DBDA18C6 UNTUK PEMBUATAN  
ESI-Zn(II) TIPE TABUNG SEBAGAI SENSOR POTENSIOMETRIK**

**SRI DELVIANA PARAMATA**

**H 311 02 022**



10-12-07  
Fak. MIPA  
1 des.  
H  
69  
SKR-M107  
PAR-0.

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2007**

**OPTIMALISASI KOMPOSISI MEMBRAN BERBASIS PVC  
MENGUNAKAN IONOFOR DBDA18C6 UNTUK PEMBUATAN  
ESI-Zn(II) TIPE TABUNG SEBAGAI SENSOR POTENSIOMETRIK**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar sarjana sains*

Oleh

**SRI DELVIANA PARAMATA**

**H 311 02 022**



**MAKASSAR**

**2007**

**SKRIPSI**

**OPTIMALISASI KOMPOSISI MEMBRAN BERBASIS PVC  
MENGUNAKAN IONOFOR DBDA18C6 UNTUK PEMBUATAN  
ESI-Zn(II) TIPE TABUNG SEBAGAI SENSOR POTENSIOMETRIK**

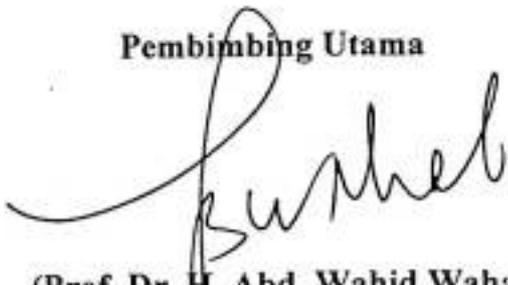
**Disusun dan diajukan oleh**

**SRI DELVIANA PARAMATA**

**H 311 02 022**

**Skripsi ini telah diperiksa dan disetujui oleh :**

**Pembimbing Utama**



**(Prof. Dr. H. Abd. Wahid Wahab MSc)**  
**NIP. 131 535 950**

**Pembimbing Pertama**



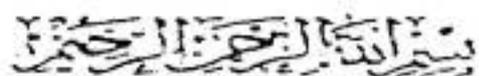
**(Dr. Paulina Taba M.Phill)**  
**NIP. 131 802 897**

*Dan Allah menurunkan dari langit air (hujan) dan dengan air itu dihidupkan-Nya bumi sesudah matinya. Sesungguhnya pada yang demikian itu benar-benar terdapat tanda-tanda (kebesaran Tuhan) bagi orang-orang yang mendengarkan (pelajaran) (An Nahl: 65)*

*Jika engkau mampu menjadi orang yang berilmu, maka jadilah orang berilmu. Jika tidak mampu menjadi orang berilmu, jadilah penuntut ilmu. Jika tidak sanggup menjadi penuntut ilmu, cintailah mereka yang menuntut ilmu, dan jika tidak bisa, janganlah membenci mereka.*

*Kupersembahkan karya kecil ini untuk kedua orang tuaku dan orang yang kusayangi*

## PRAKATA



Alhamdulillah Rabbil Alamin, puji dan syukur hanya pantas dipanjatkan kepada Allah SWT, dzat yang telah melimpahkan rahmat dan berkah-Nya pada penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Salam dan shalawat semoga terus terlimpah kepada junjungan kita Nabi Muhammad SAW, keluarganya, sahabat-sahabatnya, serta para pengikutnya hingga akhir zaman.

Dalam kesempatan ini, penulis menghaturkan sembah sujud yang sedalam-dalamnya kepada kedua orang tua, Ayahanda Ramli T. Paramata dan Ibunda Fatmah Abd. Latief yang dengan segala pengorbanannya, telah mengasuh, mendidik, memotivasi, serta membiayai penulis dengan kasih sayang, kesabaran, serta keikhlasannya dalam mendoakan keselamatan dan keberhasilan penulis untuk menyelesaikan studi. Terima kasih untuk saudaraku tercinta, Defriani Paramata, atas segala doa dan bantuannya. Terima kasih pula yang sebesar-besarnya untuk Budiman yang dengan semangat, disiplin, dan kesabarannya telah membantu penulis selama menyelesaikan skripsi ini.

Ucapan terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya penulis ucapkan kepada Bapak Prof. Dr. H. Abd. Wahid Wahab, MSc selaku Pembimbing Utama dan Ibu Dr. Paulina Taba, M.Phill selaku Pembimbing Pertama, yang telah berkenan meluangkan waktu, tenaga, dan pikirannya dalam membimbing dan memberikan petunjuk yang sangat berharga dari awal penelitian hingga rampungnya penyusunan

skripsi ini. Tak lupa pula, penulis menyampaikan rasa terima kasih kepada Dosen Tim Penguji, Bapak Prof. Dr. M. Syahrul, M.Agr, Drs. Abd. Karim, MSi, dan Dr. Hanapi Usman, MS.

Terimakasih dan penghargaan yang sedalam-dalamnya penulis haturkan kepada Ibu Dr. Hj. Nursiah La Nafie, MSc selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA dan Ibu Dr. Nunuk Hariani S., MS selaku Sekretaris Jurusan Kimia Fakultas MIPA beserta staf atas pelayanan administrasi akademik selama penulis mengikuti pendidikan. Terima kasih pula kepada Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia F-MIPA Unhas yang telah memberikan ilmu pengetahuan kepada penulis selama berada di bangku kuliah, seluruh staf dan karyawan F-MIPA Unhas, terimakasih atas bantuan dan kerjasamanya. Teman-teman angkatan 2002, Nana, Irma feehly, K'Lina, Nunu, Jasma, Adi, thanks atas semangatnya. Teman-teman ESI, Yuli, Selpa, Nani, Lela, Iyta, K'Diva, Ihsan & Taufik, tetap semangat menjalani hari-hari di lab analitik. Teman-teman angkatan yang masih setia dengan kuliahnya, bergegaslah kawan karena masih banyak hal-hal yang menanti keberadaan kita. Untuk adik-adik mahasiswa kimia, terima kasih atas bantuannya, tetap semangat dan jangan pernah putus asa.

Jabat erat untuk sahabat setiaku, Lina 17, Athy dan Aziza atas canda dan semangatnya, kalian telah memberi warna indah dalam persahabatan kita, maaf jika selama ini ada kata dan tingkah yang telah melukai perasaanmu. Seluruh Crew "angkasa", Dhiba & Nur yang selalu kocak, K'Mia, K'Fitri, K'Yasir, K'Fajrul terima kasih atas kesediaannya meminjamkan komputernya, Papi Taking, Undink, Yati,

Anni, thanks atas canda dan bantuannya. Semoga persaudaraan yang telah terjalin di antara kita akan tetap berlanjut.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, kritik dan saran yang sifatnya membangun sangat diharapkan terutama dari Bapak dan Ibu Dosen untuk lebih sempurnanya skripsi ini. Akhir kata, semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat serta dapat digunakan sebagai bahan informasi bagi yang memerlukannya.

Penulis

2007

## ABSTRAK

Penelitian tentang optimalisasi komposisi membrane berbasis polivinil klorida (PVC) menggunakan ionofor *N,N'*-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo oktadekana (DBDA18C6) untuk pembuatan ESI-Zn(II) telah dilakukan. Tipe elektroda yang digunakan adalah tipe tabung. Membran yang terdiri dari PVC, NPOE, DBDA18C6, KTCPB, dan pelarut THF dibuat dengan berbagai komposisi. Penentuan kualitas elektroda dilakukan dengan melihat pengaruh komposisi, factor Nernst, limit deteksi, pH larutan dan koefisien selektivitas. Hasil menunjukkan bahwa elektroda bermembran dengan komposisi 30 PVC : 60 NPOE : 5 DBDA18C6 : 5 KTCPB memberikan respon terbaik nilai Nernstian 23,79 mV/decade pada rentang konsentrasi  $10^{-9}$  –  $10^{-5}$  M, limit deteksi  $7,94 \times 10^{-5}$  M dan pH 4. Ion asing  $Pb^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  tidak mengganggu kinerja ESI-Zn(II). ESI ini dapat digunakan untuk menganalisis ion  $Zn^{2+}$  dalam limbah cair.

Kata Kunci : ESI-Zn(II), ionofor DBDA18C6

## ABSTRACT

A research on optimizing of compositions of polyvinyl chloride (PVC) composition based membranes with N,N'-dibenzyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclo octadecane (DBDA18C6) ionophore in making ISE-Zn(II), has been conducted. An electrode type used was a tube type. Membranes, containing PVC, NPOE, DBDA18C6, KTCPB, and THF as a solvent, were made in various composition. The electrode quality was determined by studying the effect of composition, Nernstian factor, detection limit, pH of solution, and selectivity coefficient. Result showed that electrodes having membranes composition of 30 PVC : 60 NPOE : 5 DBDA18C6 : 5 KTCPB gave the best response with the Nernstian value of 23,79 mV/decade in the Zn<sup>2+</sup> concentration range of 10<sup>-9</sup> – 10<sup>-5</sup> M, detection limit 7,94 x 10<sup>-5</sup> M and pH of 4. Foreign ions such as Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ion did not affect the performance of ISE-Zn(II). The ISE can be used to analyze Zn<sup>2+</sup> in liquid waste.

Keywords : ISE-Zn(II), DBDA18C6 ionophore

## DAFTAR ISI

	<b>Halaman</b>
Halaman Judul.....	i
Halaman Judul dengan Spesifikasi.....	ii
Halaman Persetujuan.....	iii
Halaman Persembahan.....	iv
Kata Pengantar.....	v
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
Daftar Isi.....	viii
Daftar Tabel.....	xi
Daftar Gambar.....	xii
Daftar Lampiran.....	xiii
Daftar Simbol dan Singkatan.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	3
1.3.1 Maksud Penelitian.....	3
1.3.2 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5

2.1 Sensor Elektrokimia.....	5
2.2 Sensor Potensiometrik.....	5
2.3 Elektroda Selektif Ion.....	6
2.4 Elektroda Selektif Ion Membran Cairan.....	9
2.5 Elektroda Selektif Ion Membran Cairan Berbasis PVC.....	9
2.6 Senyawa Makrosiklik.....	10
2.7 Kualitas Elektroda Selektif Ion.....	12
2.8 Prinsip Umum Pembuatan ESI dengan Membran Makrosiklik.....	13
2.9 Tinjauan Umum Tentang Logam Zn.....	14
<b>BAB III METODE PENELITIAN.....</b>	<b>16</b>
3.1 Bahan Penelitian.....	16
3.2 Alat Penelitian.....	16
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian.....	16
3.4 Prosedur Penelitian.....	16
3.4.1 Pembuatan Elektroda Ag/AgCl.....	16
3.4.2 Pembuatan Membran Berbasis PVC.....	17
3.4.3 Desain Elektroda Tipe Tabung.....	17
3.4.4 Pembuatan Larutan Standar $Zn^{2+} 10^{-1} - 10^{-9} M$ .....	18
3.4.5 Pembuatan Larutan untuk Uji Selektivitas.....	18
3.4.6 Uji Kualitas ESI-Zn(II).....	18
3.4.7 Analisa Logam Zn dalam Sampel.....	19
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>20</b>
4.1 Komposisi Membran Optimum.....	20

4.2 Uji Kualitas ESI-Zn(II) Tipe Tabung.....	21
4.2.1 Faktor Nernst dan Kisaran Pengukuran.....	21
4.2.2 Limit Deteksi.....	22
4.2.3 Pengaruh pH.....	23
4.2.4 Koefisien Selektivitas.....	24
4.3 Analisis Logam Zn dalam Sampel.....	25
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	26
5.1 Kesimpulan.....	26
5.2 Saran.....	26
DAFTAR PUSTAKA.....	27
LAMPIRAN	

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel</b>	<b>Halaman</b>
1. Perbandingan % berat komposisi membran.....	17
2. Perbandingan % berat komposisi membran terhadap nilai kemiringan (S) ESI-Zn(II) tipe tabung.....	20
3. Faktor Nernst dan kisaran pengukuran ESI-Zn(II) tipe tabung.....	21
4. Nilai faktor Nernst pada berbagai keadaan pH.....	23
5. Koefisien selektivitas terhadap ion asing $Pb^{2+}$ dan $Cd^{2+}$ .....	24

## DAFTAR GAMBAR

<b>GAMBAR</b>	<b>Halaman</b>
1. Membran Cairan berpendukung PVC.....	10
2. 1,4,7,10,13,16-heksaoksa siklooktadekana.....	11
3. 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana.....	11
4. N,N'-dibenzyl-1,4,10,13-tetraoksa diazasiklo oktadekana.....	12
5. Grafik potensial (mV) terhadap $-\text{Log Zn(II)}$ .....	22
6. Penentuan limit deteksi ESI-Zn(II) tipe tabung.....	23

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Konstruksi ESI-Zn(II) tipe tabung.....	29
2. Skema Pembuatan Membran.....	30
3. Skema Pembuatan ESI-Zn(II) tipe tabung.....	31
4. Perbandingan % berat komposisi membran terhadap nilai kemiringan ESI-Zn(II) tipe tabung.....	32
5. Nilai faktor Nernst pada berbagai keadaan pH.....	33
6. Respon ESI-Zn(II) terhadap ion asing $Pb^{2+}$ dan $Cd^{2+}$ untuk rentang konsentrasi $10^{-5}$ M sampai $10^{-1}$ M.....	34
7. Potensial (mV) terhadap $-\text{Log Zn(II)}$ untuk analisa logam Zn dalam sampel.....	36
8. Perhitungan konsentrasi logam Zn dalam sampel.....	37

## DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

b/b	= berat per berat
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	= Kadmium Nitrat
DBDA18C6	= N,N'-Dibenzyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diaza siklooktadekana
E	= Potensial Elektroda
ESI	= Elektroda Selektif Ion
$\text{HNO}_3$	= Asam Nitrat
KCl	= Kalium Klorida
$K_{ij}$	= Koefisien Selektivitas
KTCPB	= Kalium tetrakis[4-klorophenil borat]
mV	= mili Volt
NaOH	= Natrium Hidroksida
NPOE	= Nitrophenil oktil eter
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	= Timbal Nitrat
ppm	= part per million
PVC	= Polivinil Klorida
R	= Konstanta gas ideal, linearitas
S	= Slope, kemiringan
T	= Suhu
THF	= Tetrahidrofur
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	= Seng Nitrat

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Sensor elektrokimia (potensiometri) pada dekade ini berkembang sangat pesat, hal ini karena metode ini dapat digunakan untuk menganalisis kandungan logam renik dalam air, sedimen dan tanah. Di beberapa negara, metode ini mulai digunakan karena manfaatnya sangat besar bagi kehidupan manusia terutama dalam hal penentuan kadar zat suatu senyawa kimia dalam medium tertentu (Wahab, 2006).

Sensor elektrokimia sekarang ini telah dikembangkan dengan menggunakan senyawa makrosiklik yang dikenal dengan elektroda selektif ion (ESI). Keunggulan sensor yang menggunakan elektroda selektif ion (ESI) ini adalah analisis yang cepat dan akurat sehingga dapat dibawa ke lapangan dengan tingkat selektivitas yang cukup tinggi, selain itu juga memberikan jangkauan pengukuran yang luas dengan biaya pengadaan dan analisis yang relatif murah (Cammann, 1979 dan Bailey, 1976).

Analisis dengan menggunakan sensor potensiometrik dapat menentukan beragam aktivitas ion-ion dalam larutan melalui potensial yang ditimbulkan. Sensor ESI dalam analisis kuantitatif bermanfaat untuk menetapkan aktivitas ion-ion tertentu dalam berbagai bidang ilmu seperti kimia, biologi, biomedis, geologi, industri, oseanografi dan lingkungan (Brett, dkk., 1993).

Secara umum dikenal ada dua tipe elektroda selektif ion (ESI) yaitu ESI tipe tabung dan ESI tipe kawat terlapis. ESI tipe kawat terlapis pada umumnya

memberikan respon potensial optimal setelah sensornya diprakondisikan dalam larutan ion pada saat pertama kali digunakan dalam pengukuran, tetapi ESI tipe ini memiliki kekurangan yakni selama pengukuran berlangsung harga  $E^0$  yang diperoleh tidak tetap. Lain halnya dengan ESI tipe tabung yang mempunyai kelebihan yaitu potensial elektroda pembanding dalam berharga tertentu dan stabil. Dalam konstruksi ESI tipe tabung, membran ESI sebagai sensor ditempatkan diantara dua larutan elektrolit secara simetris (Wahab, 2006).

Membran secara umum sulit didefinisikan secara tepat. Namun, pada sensor elektrokimia dapat dinyatakan sebagai suatu rintangan selektif diantara dua fasa (Mulder, 1996). Membran yang digunakan harus bersifat inert terhadap larutan uji, selektif terhadap ion tertentu, dan memiliki kepekaan yang baik. Namun secara umum diketahui bahwa timbulnya potensial membran akibat perbedaan konsentrasi antara dua larutan elektrolit yang dipisahkan oleh membran (Pungor, 1998).

Ada beberapa macam ESI yang telah dibuat dan dipublikasikan. ESI-Zn(II) yang menggunakan ionofor DBDA15C4 dengan materi pendukung histidin dibuat oleh Fakhari dkk.,(2005). Singh, dkk., (2004) menggunakan ionofor senyawa makrosiklik tetraazasikloheksadeka yang berpendukung polistiren untuk membuat ESI-Cd(II). Pembuatan ESI-Cd(II) berbasis PVC dengan ionofor dicyclohexano-24-crown-8 telah dilaporkan oleh Gupta, dkk., (2006). Selain itu, ESI-Zn(II) berbasis tetra(2-aminofenil) dengan porfirin telah dibuat oleh Fakhari, dkk., (2001). Senyawa makrosiklik DBDA18C6 (N,N' Dibenzyl-1,4,10,13-tetraoksa diazasiklo oktadekana) dengan komponen membran berbasis PVC yang didesain untuk pembuatan ESI-Zn(II) tipe tabung sebagai sensor potensiometri

untuk analisis logam berat belum pernah dipublikasikan. Untuk itu perlu dilakukan penelitian tentang pembuatan ESI-Zn(II) tipe tabung dengan menggunakan ionofor senyawa DBDA18C6 untuk analisis logam Zn.

## **1.2 Rumusan Masalah**

- a. Berapa komposisi senyawa makrosiklik DBDA18C6 yang optimal dalam pembuatan ESI-Zn(II) tipe tabung?
- b. Bagaimana karakterisasi ESI-Zn(II) tipe tabung yang optimal untuk pemanfaatan sebagai sensor potensiometrik?

## **1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian**

### **1.3.1 Maksud Penelitian**

Penelitian ini dimaksudkan untuk mengetahui kondisi optimum komposisi membran untuk pembuatan ESI-Zn(II) tipe tabung menggunakan senyawa makrosiklik DBDA18C6 (N,N'-Dibenzyl-1,4,10,13-tetraoksa diazasiklo oktadekana).

### **1.3.2 Tujuan Penelitian**

- a. Mendesain ESI-Zn(II) tipe tabung sebagai sensor potensiometri.
- b. Menentukan komposisi optimum membran ESI-Zn(II) tipe tabung yang berbasis PVC menggunakan ionofor DBDA18C6.
- c. Menentukan faktor Nernst, pH, limit deteksi, kisaran pengukuran dan koefisien selektivitas ESI-Zn(II) tipe tabung.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

- a. Dapat menetapkan perbandingan berat komponen dan komposisi membran untuk desain ESI-Zn(II) tipe tabung.
- b. Sebagai bahan informasi dalam pengembangan teknologi sensor potensiometrik.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Sensor Elektrokimia

Semua sensor kimia terdiri atas *transducer* yang mentransformasi respon menjadi sinyal terdeteksi dalam instrumentasi modern, dan lapisan kimia selektif yang mengisolasi respon analit dari lingkungannya. Sensor utama elektrokimia terdiri atas 3 jenis yaitu potensiometrik, amperometrik dan konduktometrik. Untuk metode potensiometrik, kesetimbangan lokal diciptakan pada antar muka sensor dimana elektroda maupun potensial membran diukur dan informasi mengenai komposisi suatu sampel diperoleh dari perbedaan potensial antara dua elektroda (Janata, 2001 dan Widrig, 1990).

#### 2.2 Sensor Potensiometrik

Potensiometri merupakan aplikasi langsung dari persamaan Nernst dengan cara pengukuran potensial dua elektroda yang tidak terpolarisasi pada kondisi arus nol. Dengan pengukuran potensial reversibel suatu elektroda, maka perhitungan aktivitas atau konsentrasi suatu komponen dapat dilakukan (Khopkar, 1990).

Alat-alat yang diperlukan dalam metode potensiometrik adalah (1) elektroda pembanding (*reference electrode*), (2) elektroda indikator (*indicator electrode*), dan (3) alat pengukur potensial. Elektroda indikator membran diklasifikasikan menjadi dua kelompok yaitu elektroda selektif ion dan elektroda selektif molekul (Hendayana, dkk., 1994).

Elektroda selektif ion dapat menggunakan membran cair penukar ion. Elektroda jenis ini dapat digunakan untuk penentuan potensiometrik beberapa

anion dan kation-kation polivalen. Larutan bagian dalam mengandung ion sesuai dengan kespesifikan elektroda dan konsentrasinya diketahui. Potensial yang terbentuk (E) diberikan oleh persamaan :

$$E_{\text{sel}} = E'_{\text{sel}} + \frac{0,0591}{n} \log M^{n+} \quad (1)$$

Membran yang digunakan dapat berupa polimer atau membran cairan yang terdiri atas pelarut yang tidak bercampur dengan air dan suatu reagen yang bersifat sebagai pengekstraksi melalui mekanisme kelat (Khopkar, 1990). Membran ESI yang baik harus memiliki komposisi bahan-bahan aktif yang dapat berikatan dengan analit pada permukaan membran-larutan sampel dengan reaksi yang cepat, reversibel dan selektif (Buhlmann, 2000).

Jika membran cair tersebut memisahkan dua larutan, selektivitas ion akan tercapai melalui fase membran dan juga melalui perbedaan mobilitas ion dalam membran (Khopkar, 1990). Membran cair juga dipengaruhi oleh derajat disosiasi kompleks dalam membran, mobilitas relatif ion-ion dan sisi penukar ionnya (Laitinen dan Harris, 1975).

Dalam susunan sel elektrokimia, katoda ESI bermuatan negatif dan kation-kation bermuatan positif. Adanya gaya elektrostatika menyebabkan kation-kation dalam larutan uji akan ditransfer menuju larutan elektrolit melalui kesetimbangan kompleks dalam cairan membran (Bard, 1984).

### 2.3 Elektroda Selektif Ion

Elektroda selektif ion merupakan sensor yang mampu mengubah aktivitas ion spesifik yang terlarut dalam larutan dan dapat diukur dengan menggunakan voltmeter atau pH meter. Pengukuran yang dihasilkan ini secara teori dapat

ditentukan dari logaritma aktivitas ion berdasarkan persamaan Nernst (Wikipedia, 2006).

Beberapa jenis elektroda selektif ion telah dikenal saat ini yakni membran gelas, membran padat homogen, membran padat heterogen, membran cair penukar ion, dan membran cair-netral pengangkut gas sensor dan biosensor. Menurut IUPAC, membran dibedakan berdasarkan komponen elektroaktif dan komposisi pembentuknya, yaitu kristal dan non kristal (Camman, 1979 dan Zolotov, 1997).

#### 1. ESI tipe tabung

Susunan sistem elektrokimia pengukuran aktivitas ion dalam larutan sampel secara potensiometrik menggunakan ESI tipe tabung dimana sistem terdiri atas membran, larutan pembanding dalam yang berkomposisi tetap dan sebuah elektroda pembanding dalam yang menyusun suatu elektroda bermembran selektif ion tipe tabung sebagai elektroda indikator. Bersama dengan elektroda pembanding luar yang berkontak langsung dengan analit, elektroda indikator ini akan menghasilkan potensial sel yang harganya sama dengan jumlah semua beda potensial listrik yang timbul di bagian dalam susunan ESI yang dinyatakan dalam persamaan sebagai :

$$E = E^0 + E_j + E_m \quad (2)$$

dimana  $E^0$  = potensial standar yang berharga konstan pada suhu tetap. tidak dipengaruhi oleh larutan,  $E_j$  = sumbangan potensial penghubung cairan yang dikoreksi dengan memilih suatu konstruksi elektrolit dimana  $E_j = 0$ ;  $E_m$  = potensial membran (Pranitis, dkk., 1992)

Keuntungan konstruksi ESI tipe tabung ini adalah (a) potensial elektroda pembanding dalam berharga tertentu dan stabil, (b) aktivitas ion-ion dalam larutan pembanding dalam berharga konstan dan berfungsi menjaga stabilitas potensial antar muka bagian dalam membran dan aktivitas ion dalam fasa membran, serta (c) mencegah transpor air ke dalam membran. Sedangkan kerugian dalam hal karakter mekanik dan praktis antara lain ukuran yang cukup besar dengan konstruksi yang rumit sehingga diperlukan posisi tegak selama pengukuran. Membran akan mengalami kerusakan pada pengadukan yang cepat serta relatif lebih mahal (Bakker dan Pretsch, 2001).

## 2. ESI tipe kawat terlapis

Adanya kelemahan dalam ESI tipe tabung menimbulkan usaha untuk menyederhanakan konstruksi ESI, dengan mengganti sistem pembanding dalam menggunakan konduktor elektronik berupa kawat logam. ESI ini pertama kali diperkenalkan oleh Cattral (1971) yang membuat ESI  $\text{Ca}^{++}$  dengan membran campuran Ca-deodesilfosfat dioktilfenilfosfonat yang berbasis PVC dalam pelarut sikloheksanon. Pada umumnya membran polimer dilapiskan pada konduktor elektronik berupa kawat Pt, Ag, dan Cu atau batang grafit.

Kelebihan ESI tipe ini antara lain adalah karakteristik sama dan kadang-kadang lebih baik dari tipe tabung, ukuran kecil ( $\varnothing$  1-2 mm), volume sampel yang diperlukan sedikit, konstruksinya mudah dibuat, harganya relatif murah serta ESI dapat digunakan sekali pakai. ESI ini dapat digunakan dalam posisi miring dengan usia pemakaian lebih dari 6 bulan tetapi memiliki kekurangan dimana sistem redoks yang terjadi pada antar muka konduktor-membran belum diketahui dan harganya tidak menentu (Cunningham, 1982).

## 2.4 Elektroda Selektif Ion Membran Cairan

Elektroda selektif ion tipe ini didasarkan pada penggunaan bahan penukar ion cairan yang terdiri atas bahan penukar ion yang dilarutkan dalam suatu pelarut organik yang dapat bercampur dengan air, dan yang dapat menghindari pencampuran yang tidak perlu antara bahan elektroda dengan larutan yang akan dianalisis (Basset, 1994).

Membran cairan merupakan lapisan tipis yang terdiri atas bahan non kristal. Dalam ESI, membran berada di antara dua permukaan, yakni antara larutan uji dan larutan elektrolit pembanding dalam (Eugster, 1993 dan Haglund, 1997 dalam Nurdin, 2002).

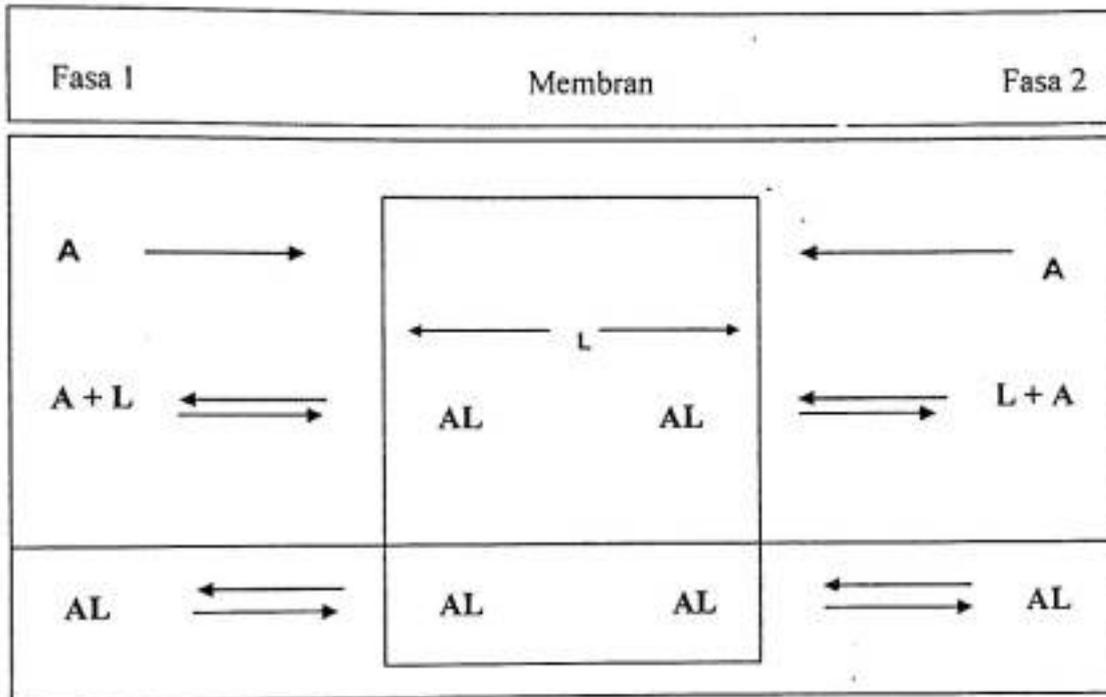
## 2.5 Elektroda Selektif Ion Membran Cairan Berbasis PVC

Pada umumnya dalam membran heterogen komponen aktif membran cair diamobilisasi pada matriks PVC yang secara luas digunakan karena sifatnya yang kaku, harganya murah, bahan ini tahan terhadap pelarut dan berpori kecil. PVC merupakan polimer yang dapat larut dalam pelarut seperti THF dan sikloheksanon (Kesting dan California, 1985 dalam Rahmat, 2002).

Komponen utama dalam membran cairan yang berbasis PVC adalah ionofor. Komponen ini larut dalam pelarut organik yang dapat membentuk kompleks dan berada dalam bentuk kesetimbangan dengan kation-kation tertentu (Bakker, dkk., 2000 dalam Nurdin, 2002). Skema untuk memperlihatkan kesetimbangan kation-kation (A) pada permukaan membran diberikan oleh Morf. (1999) seperti terlihat pada Gambar 1.

Transfer kation dari dalam larutan uji ke dalam larutan elektrolit terjadi melalui beberapa kesetimbangan, yaitu antara larutan uji (fasa 1) dan permukaan

membran, kompleks dalam membran, dengan permukaan membran dan larutan elektrolit (fasa 2). Dalam susunan sel elektrokimia, katoda ESI bermuatan negatif. Gaya elektostatika mengakibatkan kation-kation dalam larutan uji akan ditransfer menuju larutan elektrolit melalui kesetimbangan kompleks dalam cairan membran (Bard, 1984).



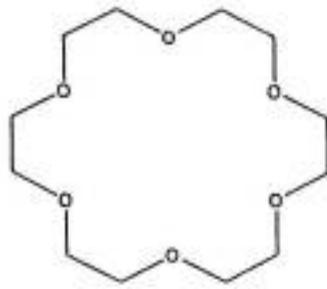
Gambar 1. Membran Cairan berpendukung PVC (Mulder, 1996)

## 2.6 Senyawa Makrosiklik

Pemanfaatan makrosiklik sebagai komponen aktif membran elektroda selektif ion telah menunjukkan hal yang sangat menarik. Sejumlah elektroda yang telah dikembangkan mengandung makrosiklik alami seperti valinomisin yang responsif terhadap kalium. Senyawa makrosiklik digolongkan berdasarkan peningkatan kompleksitas strukturnya adalah :

- Senyawa makrosiklik yang mengandung oksigen (crown ether)

Contoh senyawa ini diberikan pada Gambar 2.

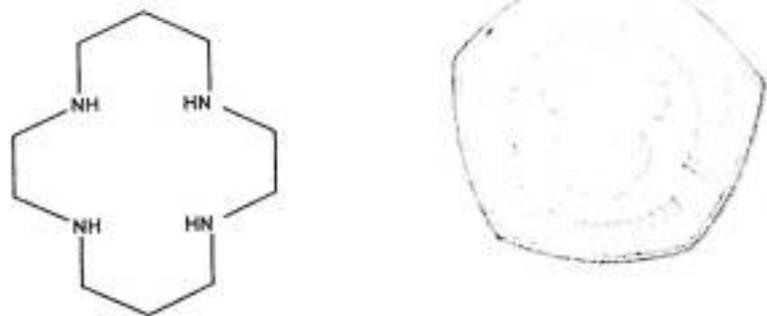


Gambar 2. 1,4,7,10,13,16-heksaoksa siklooktadekana

Polioksasikloalkana merupakan senyawa siklo eter yang diketahui saat ini dan diperoleh pertama kali oleh Pederson pada tahun 1967.

- b. Senyawa makrosiklik yang mengandung nitrogen (aza crown)

Contoh senyawa ini adalah 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana yang ditemukan pertama kalinya melalui interaksi poliamina dengan 1,3-dibromopropana (Gambar 3)

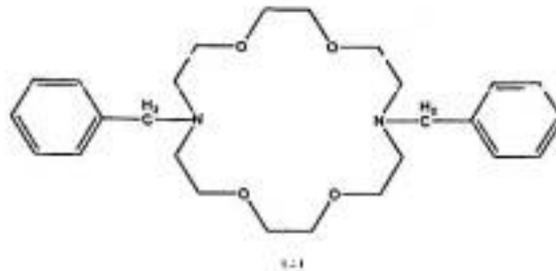


Gambar 3. 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana (Zolotov, 1997)

- c. Senyawa yang mengandung oksigen dan nitrogen (oksaza crown ether)

Contoh senyawa ini dapat dilihat pada Gambar 4.

Senyawa "oksazacrown" alifatik diperoleh dengan menggunakan metode yang telah digunakan untuk memperoleh eter atau dengan menggunakan metode Ritchman-Atkins yang menggunakan oksigen  $\alpha$ - $\omega$  diamin.



Gambar 4. N,N'-dibenzyl-1,4,10,13-tetraoksa diazasiklo oktadekana (Bradshaw, 1993; Zolotov, 1997).

## 2.7 Kualitas Elektroda Selektif Ion

### 1. Selektivitas

Selektivitas merupakan salah satu sifat yang paling penting dari suatu elektroda. Koefisien selektivitas dapat ditentukan dengan sistem yang mulai direkomendasikan oleh IUPAC yang disebut metode MPM (Match Potential Methods). Metode MPM pertama kali diusulkan oleh Gadzekpo dan Christian pada tahun 1984.

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

$$K_{ij}^{pot} = \frac{\Delta X}{M} \quad (3)$$

Berdasarkan persamaan tersebut tetapan selektivitas diukur dengan dengan cara mengukur perubahan potensial akibat perubahan aktivitas ion utama kemudian ion pengganggu diukur pula potensialnya. Apabila  $K_{ij} < 1$  maka

elektroda sangat selektif terhadap  $i$  daripada  $j$ . Tetapi apabila  $K_{ij} > 1$  maka elektroda sangat selektif terhadap  $j$  daripada  $i$ .

## 2. Slope

Slope ditentukan dari kurva kalibrasi. Nilai teoritis berdasarkan persamaan Nernst adalah  $59,16 \text{ [mV/log (a}_x\text{)]}$  pada suhu 298 K untuk ion bermuatan tunggal dan  $29,58 \text{ (mV per dekade)}$  untuk ion bermuatan dua.

## 3. Limit Deteksi

Menurut IUPAC, limit deteksi dinyatakan sebagai konsentrasi yang diturunkan dari pengukuran terkecil yang dapat dideteksi dengan suatu prosedur analisis tertentu. Sedangkan menurut ACS (American Chemical Society), limit deteksi adalah konsentrasi terendah dari suatu analit yang dapat dianalisis oleh suatu prosedur analisis.

## 4. Waktu Respon

Menurut IUPAC, waktu respon adalah waktu yang diperlukan elektroda untuk memberikan harga potensial yang konstan, diukur sejak elektroda mengadakan kontak dengan larutan. Makin cepat waktu tanggap suatu elektroda maka semakin baik elektroda tersebut.

## 2.8 Prinsip Umum Pembuatan ESI dengan Membran Makrosiklik

### 1. Konstruksi Elektroda dan Komposisi Membran

Ada dua macam modifikasi ESI berbasis makrosiklik. Elektroda jenis pertama adalah tipe kawat terlapisi merupakan gabungan suatu cairan membran homogen yang terdiri atas suatu lapisan ionofor (makrosiklik) dalam pelarut hidrofobik (fasa aktif) tetap mendukung penyerapan pada ujung batang elektroda. Elektroda jenis kedua yakni tipe tabung terdiri atas suatu heterogen, membran

cairan quasi. Pada elektroda ini fasa aktif didispersikan ke dalam suatu film polimerik dengan ketebalan 1-2 mm. Konstruksi membran yang mengandung PVC secara umum terdiri atas 1-7% makrosiklik, 28-33% PVC, 60-69% pelarut (plasticizer) dan 0,03-2% anion lipofilik (Zolotov, 1997).

Konstruksi membran yang dibuat harus memiliki lokasi yang bersifat anionik untuk mencapai respon Nernst (Armstrong, dkk, 2001). Badan elektroda harus memiliki tahanan yang tinggi sehingga tidak dialiri arus listrik, tidak bereaksi dengan larutan pembanding dalam dan larutan uji (Pungor, 1998).

## 2. Pengaruh Struktur Makrosiklik pada Selektivitas Potensiometrik

Perbandingan membran-membran yang mengandung senyawa berbeda satu sama lain pada jumlah atom sulfur dalam ukuran siklik dengan membran yang mengandung oksigen sesuai dengan ukuran besar siklik. Penggantian oksigen dengan sulfur pada *Cyclocrown Ether* pada umumnya dapat meningkatkan keselektifan untuk semua logam transisi termasuk logam golongan IIB dalam sistem periodik (Zolotov, 1997).

## 2.9 Tinjauan Umum Tentang logam Zn

Seng adalah logam putih kebiru-biruan; logam ini cukup mudah ditempa dan liat pada 110°C-150°C. Seng melebur pada 410°C dan mendidih pada 906°C. Logamnya yang murni melarut lambat sekali dalam asam dan dalam alkali; adanya zat-zat pencemar atau kontak dengan platinum atau tembaga, yang dihasilkan oleh penambahan beberapa tetes larutan garam dari logam-logam ini, mempercepat reaksi (Svehla, 1989).

Logam Seng telah dikenal sejak tahun 1500 SM yang tersebar secara luas di seluruh lapisan bumi. Seng bermigrasi melalui lapisan air dan laut diperkirakan

mengandung 65-85 juta ton Zn. Umumnya seng mengalir dari sungai ke laut yang jumlahnya sekitar 740.000 ton pertahun. Seng merupakan logam keempat terbanyak yang digunakan setelah besi, aluminium, dan tembaga. Di alam, seng terdapat dalam keadaan bebas, ditemukan sebagai Sphalarite (ZnS), Zincite atau seng oksida (ZnO) dan seng karbonat atau Smithsonite (Manahan, 1995).

Seng yang disimbolkan sebagai Zn dengan nomor atom 30 dan massa atom relatif 65 ditemukan oleh Marrgraf pada tahun 1746 (Mulyono, 2001). Seng memiliki kerapatan  $7,133 \text{ g/cm}^3$  pada  $25^\circ\text{C}$ , tegangan permukaan  $755 \text{ dyne/cm}$  pada  $450^\circ\text{C}$  dan koefisien gesek antar muka 0,21 (Brasted dan Sneed, 1995).

Seng ditemukan dalam suatu pertambangan logam sebagai bentuk sulfida. Seng dan beberapa bentuk senyawa digunakan dalam produk logam campuran misalnya perunggu, loyang dan kuningan. Senyawa seng digunakan pula dalam lapisan logam seperti besi, baja yang merupakan produk anti karat. Logam ini juga digunakan untuk zat warna, untuk cat, lampu, gelas, bahan keramik, pestisida dan sebagainya (Darmono, 1995).

Kegunaan lainnya adalah untuk pembungkus kabel, pembuatan pipa-komponen aki, perisai radiasi dan sinar-X, penyerap suara, peralatan reaktor, dan bahan untuk senyawa Tetra Ethil Lead (TEL) sebagai zat aditif bahan bakar (Mulyono, 2001). Kadar seng dalam kerak bumi sekitar  $70 \text{ mg/kg}$ , kadar seng pada perairan alami  $< 0,05 \text{ mg/L}$ , pada perairan asam mencapai  $50 \text{ mg/L}$ , dan pada perairan laut  $0,01 \text{ mg/L}$ . Toksisitas seng pada organisme akuatik sangat bervariasi  $< 1 \text{ mg/L}$  hingga  $> 100 \text{ mg/L}$  (Effendi, 2003).

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kawat platina (Pt), kawat perak (Ag), kawat timah, tip biru, polivinil klorida (PVC), 2-nitrofenil-oktil eter (NPOE), N,N'-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekana (DBDA18C6), kalium tetrakis [4-klorofenil]-borat (KTCPB), tetrahidrofur (THF), larutan KCl 0,1 M, larutan  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$ , NaOH, larutan  $HNO_3$  (p.a), akuades, parafilm.

#### 3.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas yang umum digunakan di laboratorium, pH meter Orion Model 720/potensiometer, Magnetic Stirrer, neraca analitik, solder listrik.

#### 3.3 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan mulai bulan Maret sampai Juli 2007 di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA Unhas.

#### 3.4 Prosedur Penelitian

##### 3.4.1 Pembuatan Elektroda Ag/AgCl

Kawat Ag sepanjang 9 cm dengan diameter 0,2 mm, dielektrolisis dengan cara dicelupkan ke dalam larutan KCl 0,1 M. Ujung kawat Ag tersebut dihubungkan dengan arus searah (bateri 1,5 V). Elektrolisis dilakukan hingga pada anoda terbentuk lapisan AgCl berwarna putih kelabu yang merata selama 30

menit. Kawat Ag hasil elektrolisis ini dimasukkan ke dalam tip biru yang berisi larutan KCl 0,1 M.

### 3.4.2 Pembuatan Membran Berbasis PVC

Sejumlah bahan-bahan dicampurkan dengan berbagai perbandingan berat tertentu, yang terdiri atas PVC, ionofor ligan DBDA18C6, NPOE, dan KTCPB dengan pelarut THF, diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama kira-kira 2 jam. Perbandingan berat komposisi membran dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan % berat komposisi membran

No. Membran	Komposisi % berat			
	PVC	NPOE	DBDA18C6	KTCPB
1	30	60	5	5
2	30	60	6	4
3	30	60	7	3
4	30	60	8	2

### 3.4.3 Desain Elektroda Tipe Tabung

Kawat perak (Ag) sepanjang 9 cm dielektrolisis dengan larutan KCl 0,1 M. Membran yang dibuat dengan komposisi PVC: 30%, NPOE: 60%, DBDA18C6: 5-8%, KTCPB: 2-5%, selanjutnya, secara hati-hati, dimasukkan ke dalam mulut elektroda. Larutan elektrolit pembanding dalam Zn(II) 0,1 M dimasukkan secukupnya, dan akhirnya dipasangkan pada badan elektroda.

Mulut elektroda dan badan elektroda diatur sedemikian rupa agar elektroda pembanding dalam Ag/AgCl benar-benar tercelup dalam larutan elektrolit, tidak ada gelembung udara, dan dipastikan larutan tidak merembes.

ESI-Zn(II) yang telah didesain digunakan untuk mengukur potensial larutan standar Zn(II) antara  $10^{-9}$  –  $10^{-1}$  M untuk menentukan perbandingan berat komponen membran yang optimal.

### 3.4.4 Pembuatan Larutan Standar $Zn^{2+}$ $10^{-1}$ – $10^{-9}$ M

Seng nitrat  $\{Zn(NO_3)_2\}$  ditimbang dengan teliti sebanyak 6,538 gram, dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL dan diimpitkan dengan akuades sampai tanda batas. Larutan ini kemudian diencerkan hingga konsentrasi  $10^{-9}$  M.

### 3.4.5 Pembuatan Larutan untuk Uji Selektivitas

Larutan  $Pb(NO_3)_2$  dan  $Cd(NO_3)_2$  dengan konsentrasi  $10^{-1}$  M –  $10^{-5}$  M dibuat untuk pengujian selektivitas elektroda terhadap ion-ion pengganggu.

### 3.4.6 Uji Kualitas ESI-Zn(II)

#### 1. Faktor Nernst dan Kisaran Pengukuran

Harga faktor Nernst ESI-Zn(II) tipe tabung (mV/dekade) adalah kemiringan (S), diperoleh melalui pengukuran sederetan larutan Zn(II) dengan konsentrasi mulai dari  $10^{-9}$  –  $10^{-1}$  M. Potensial diukur berturut-turut dari larutan yang paling encer sampai larutan yang paling pekat konsentrasinya. Pengamatan dilakukan sambil diaduk dengan pengaduk magnetik untuk menghilangkan gelembung udara yang ada di permukaan membran. Grafik antara potensial (mV) terhadap  $-\log Zn(II)$  dibuat pada selang konsentrasi tertentu, garis lurus diperoleh dengan kemiringan secara teoritis sebesar 29,6 mV/dekade yang merupakan harga faktor Nernst. Untuk menghasilkan harga K, kurva linier diekstrapolasikan ke sumbu y.

Kisaran konsentrasi pengukuran ESI-Zn(II) tipe tabung adalah batas deteksi terendah dan batas deteksi tertinggi yang masih menunjukkan garis lurus hubungan potensial E (mV) dengan  $-\log Zn(II)$  (dekade). Hal ini ditentukan dengan menarik garis lurus hubungan potensial pada batas konsentrasi terendah

**BAB IV**  
**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**4.1 Komposisi Membran Optimum**

Sejumlah bahan dengan perbandingan berat tertentu yang terdiri atas PVC, NPOE, ionofor ligan DBDA18C6, dan KTCPB dicampur dengan pelarut THF. Penentuan komposisi membran optimum berdasarkan nilai kemiringan (S) kurva yang paling besar mendekati harga faktor Nernst secara teoritis. Perbandingan % berat komposisi membran terhadap nilai kemiringan (S) dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan % berat komposisi membran terhadap nilai kemiringan (S) ESI-Zn(II) tipe tabung.

Nomor Membran	Komposisi % berat				Persamaan Nernst		
	PVC	NPOE	DBDA18C6	KTCPB	S	K	R
1	30	60	5	5	23,79	27,23	0,973
2	30	60	6	4	8,39	83,25	0,981
3	30	60	7	3	5,17	239,87	0,950
4	30	60	8	2	10,4	247,95	0,962

Komposisi bahan campuran membran ternyata sangat mempengaruhi kualitas membran dan tentunya mempengaruhi nilai Nernstian. Pada konsentrasi tertentu, penggunaan ionofor DBDA18C6 sebagai ligan pembentuk kompleks dan KTCPB sebagai penyeimbang ion sangat mempengaruhi harga Nernst. Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Shamsipur, dkk., (2001) menyatakan bahwa kinerja ESI yang berpendukung PVC dapat ditingkatkan dengan adanya KTCPB sebagai *anionic site*.

Tabel 2 diatas menunjukkan bahwa komposisi membrane yang terbaik adalah komposisi 1 dengan perbandingan % berat komposisi PVC : NPOE :

DBDA18C6 : KTCPB adalah 30:60:5:5 karena mempunyai nilai kemiringan (S) sebesar 23,79 mV/dekade. Nilai ini dikatakan paling baik karena mendekati nilai faktor Nernst teoritis yaitu 29,58 mV/dekade.

#### 4.2 Uji Kualitas ESI-Zn(II) tipe Tabung

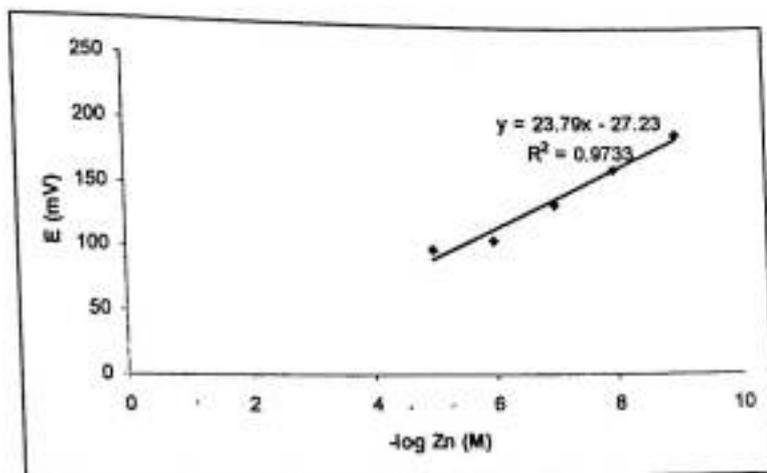
ESI-Zn(II) tipe tabung dengan ionofor DBDA18C6 serta komposisi membran yang paling bagus yang diperoleh, digunakan untuk penelitian selanjutnya yakni dengan menguji kualitas ESI pada berbagai parameter (harga faktor Nernst dan kisaran pengukuran, limit deteksi, pengaruh pH dan koefisien selektivitas).

##### 4.2.1 Faktor Nernst dan Kisaran Pengukuran

Penentuan faktor Nernst dan kisaran pengukuran diperoleh dengan cara mengalurkan potensial E (mV) terhadap  $-\log \text{Zn(II)}$ . Data hasil penelitian ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Faktor Nernst dan kisaran pengukuran ESI-Zn(II) tipe tabung

Konsentrasi Zn(II) (M)	$-\log \text{Zn(II)}$	E (mV)
$10^{-9}$	9	190,6
$10^{-8}$	8	163,3
$10^{-7}$	7	135,6
$10^{-6}$	6	107,4
$10^{-5}$	5	99,6
$10^{-4}$	4	98,0
$10^{-3}$	3	119,3
$10^{-2}$	2	212,0
$10^{-1}$	1	317,2
Faktor Nernst		23,79
K		27,23
P		0,973
Kisaran pengukuran		$10^{-9} - 10^{-5} \text{ M}$

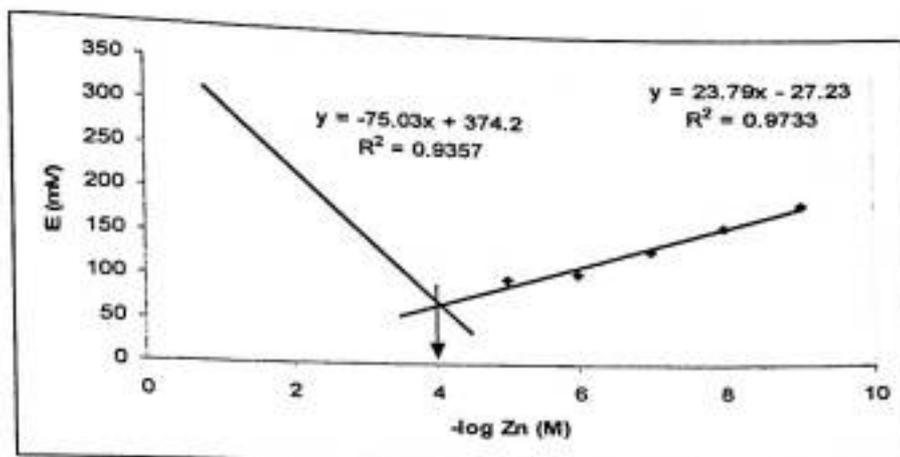


Gambar 4. Grafik potensial (mV) terhadap  $-\log \text{Zn}$

Gambar 4 menunjukkan garis linier pada  $-\log \text{Zn}$  dari 9 – 5 atau pada konsentrasi  $10^{-9}$  sampai  $10^{-5}$  M. ESI-Zn(II) tipe tabung yang didesain dengan perbandingan komposisi PVC : NPOE : DBDA18C6 : KTCPB (30 : 60 : 5 : 5) mempunyai nilai faktor Nernst 23,79 mV/dekade pada kisaran pengukuran  $1,0 \times 10^{-9}$  sampai  $1,0 \times 10^{-5}$  M. Pengukuran logam Zn(II) pada kisaran konsentrasi ini, dianggap paling baik karena mempunyai harga faktor Nernst yang mendekati nilai teoritis yakni 29,6 mV/dekade.

#### 4.2.2 Limit Deteksi

Limit deteksi ESI-Zn(II) diperoleh dengan membuat garis singgung pada kurva linier dan non linier yang saling memotong. Jika titik potong dari kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan ke sumbu x akan diperoleh limit deteksi. Hasil penentuan limit deteksi dari ESI-Zn(II) tipe tabung dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Penentuan limit deteksi ESI Zn(II) tipe tabung

Gambar 5 memperlihatkan bahwa limit deteksi diperoleh pada titik 4,1 atau setara dengan  $7,94 \times 10^{-5}$  M (5,29 ppm).

#### 4.2.3 Pengaruh pH

Selain faktor Nernst, kisaran pengukuran dan limit deteksi, pengaruh pH juga berperan penting untuk mengetahui kinerja ESI-Zn(II) tipe tabung. Untuk itu perlu dilakukan pengukuran kinerja ESI-Zn(II) tipe tabung pada berbagai keadaan pH. Data faktor Nernst sebagai fungsi pH dapat dilihat pada Tabel 4 dan Lampiran 3.

Tabel 4. Nilai faktor Nernst pada berbagai keadaan pH

pH	Faktor Nernst (mV/dekade)	K (mV)	R
1	4,61	178,25	0,911
2	22,58	175,99	0,706
3	23,26	301,92	0,839
4	23,79	27,23	0,973
5	24,39	223,13	0,814
6	25,56	235,76	0,726
7	13,16	410,9	0,766

Tabel 4 menunjukkan bahwa pH sangat berpengaruh terhadap kinerja ESI-Zn(II). Nilai faktor Nernst cukup baik pada pH 2 - 6. Hal ini dipengaruhi oleh

adanya ion-ion  $H^+$  yang berada dalam kesetimbangan dengan kompleks DBDA18C6 dan  $Zn(II)$ . Pengukuran potensial hanya bisa dilakukan sampai pada pH 7, karena dalam suasana basa yakni pH 8 - 10 mulai terjadi pengendapan akibat adanya ion-ion  $OH^-$  yang ditandai dengan adanya kekeruhan yang semakin meningkat pada larutan uji.

#### 4.2.4 Koefisien Selektivitas

Elektroda selektif ion didesain hanya untuk memberikan respon terhadap ion-ion utama  $Zn(II)$ , tetapi dalam prakteknya elektroda ini juga memberikan respon terhadap ion-ion lainnya walaupun hanya sedikit. Untuk melihat adanya pengaruh ion lain tersebut, dalam larutan  $Zn^{2+}$  yang mengandung ion lain ditentukan koefisien selektivitas ( $K_{ij}^{pot}$ ) dari ESI.

Pada penelitian ini digunakan dua macam logam sebagai ion pengganggu yakni logam  $Cd^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  dengan konsentrasi yang sama yakni  $10^{-5} - 10^{-1}$  M. Sebelum dilakukan pengukuran terhadap ion pengganggu, diukur potensial larutan uji  $Zn^{2+}$  dan diperoleh slope pengukuran sebesar 35,61 mV/dekade. Data hasil pengukuran dengan adanya ion pengganggu dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Koefisien selektivitas terhadap ion asing  $Pb^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$

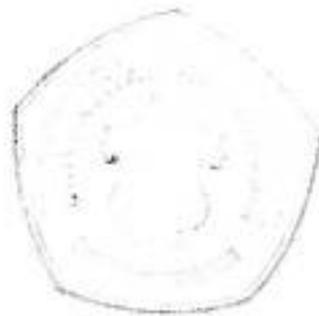
Koef. Selektivitas ( $K_{ij}^{pot}$ )	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$
$10^{-2}$	0,0667	0,167
$10^{-4}$	0,0571	0,0232
$10^{-3}$	0,637	0,295
$10^{-2}$	0,0873	0,0189
$10^{-1}$	0,00975	0,00738

Tabel 5 menunjukkan bahwa ion-ion asing seperti logam  $Pb^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  tidak mengganggu kinerja ESI- $Zn(II)$  karena memberikan nilai  $K_{ij}^{pot} < 1$ .

### 4.3 Analisis Logam Zn dalam Sampel

Berdasarkan hasil pengukuran ESI-Zn(II) tipe tabung terhadap sampel limbah cair PT. KIMA Makassar, diperoleh nilai potensial sebesar  $-176,3$  mV/dekade. Dari data potensial tersebut, diperoleh kadar logam Zn dalam sampel sebesar  $2,79 \times 10^{-9}$  M atau setara dengan  $0,000186$  ppm.

Hasil ini menunjukkan bahwa ESI-Zn(II) tipe tabung dapat digunakan untuk menganalisis kadar logam Zn dalam sampel limbah cair.



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Penelitian desain ESI-Zn(II) tipe tabung menunjukkan bahwa komposisi membran yang optimum diperoleh pada perbandingan % berat 30 : 60 : 5 : 5 untuk PVC : NPOE : DBDA18C6 : KTCPB dengan harga faktor Nernst 23,79 mV/dekade, kisaran konsentrasi pengukuran  $10^{-9}$  –  $10^{-5}$  M, limit deteksi  $7,94 \times 10^{-5}$  M dan bekerja baik pada pH 4. Adanya ion Pb dan Cd dengan konsentrasi  $10^{-5}$  -  $10^{-1}$  M tidak mengganggu kinerja ESI. ESI-Zn(II) dapat digunakan untuk menganalisis logam Zn dalam limbah cair.

#### 5.2 Saran

Sebaiknya dilakukan penelitian tentang penggunaan ESI-Zn(II) tipe tabung untuk menganalisis logam berat Zn pada sedimen dan limbah industri lainnya.

## DAFTAR PUSTAKA

- Armstrong, R.D., Covington, A.K., dan Evans, G.B., 2001, Relative Mobilities of Ions in Ion-selective Electrodes with poly (vinyl chloride) Membranes, *Analitica Chimica Acta*, (online) 166, 103 – 109, (<http://www.sciencedirect.com>, diakses 18 Desember 2006).
- Bailey, L. P., 1976, *Analysis with Ion Selective Electrodes*, Heiden and Son Ltd., New York.
- Bard, A. J., 1984, *Electrochemical Chemistry a series of Advances*, Merce Dekker Inc., New York.
- Basset, J., Denny, R. C., Jeffrey, G. H., dan Mendham, J., 1994, *Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik*, Terjemahan Hendayana Pudjaatmaka, Penerbit Buku Kedokteran EGC, Jakarta.
- Bradshaw, J. S., Krakowiak, K. E., dan Izzat, R. M., 1993, *Aza-Crown Macrocycles*, John Wiley, New York.
- Brasted, C. R., dan Sneed, C. M., 1995, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 4, Van Nostrand Company, Inc., Toronto, Canada.
- Brett, C. M., dan Brett, M. O., 1993, *Electrochemistry Principles Methods and Application*, Oxford University, New York.
- Buhlmann, P., Umezawa, Y., Rondini, S., Vertova, A., Pigliucci, A., dan Bertese, L., 2000, Lifetime of Ion-selective Electrodes based on Charged Ionophores, *Anal.Chem.*, 72, 1843-1852 (<http://pubs.acs.org/cgi-bin/articles.cgi/ancham/2000/72/i08/html/ac991130x.html>, diakses tgl 10 Maret 2007).
- Camman, K., 1979, *Working with Ion Selective Electrodes*, Springer Verlag, Berlin.
- Cunningham, L., dan Freiser, H., 1982, *Anal. Chem.*, 54, 1224.
- Darmono, 1995, *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*, UI-Press, Jakarta.
- Effendi, 2003, *Telaah Kualitas Air Bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan*, Kanisius, Yogyakarta.
- Fakhari, A.R., Khorrami, A.R., Shamshipur, M., 2005, Selective uphill  $Zn^{2+}$  transport via a bulk liquid membrane using an azacrown ether carrier.

- Fakhari, A.R., Shamsipur, M., Ghanbari, K., 2001, Zn(II)-selective membrane electrode based on tetra(2-aminophenyl) porphyrin, *Analytica Chimica Acta*, **460**, 177-183.
- Gupta, V. K., Jain, A. K., dan Kumar, P., 2006, PVC-based membranes of dicyclohexano-24-crown-8-as Cd(II) selective sensor, *Electrochimica Acta*, **52**, 763.
- Hendayana, S., Kadarohman, A., Sumarna, A., dan Supriatna, A., 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, IKIP Semarang Press, Semarang.
- Janata, J., 2001, *Anal. Chem.*, **73**, 150 A.
- Kesting, R. F., dan California, I., 1985, *Synthetic Polymer Membranes, A Structural Perspective*, John Wiley and Sons, New York.
- Khopkar, S. M., 1990, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI-Press, Jakarta.
- Manahan, S., 1995, *Environmental Chemistry*, 6<sup>th</sup> Edition, Blewis Publisher, CRC Press, London.
- Morf, W.E., Bederstsches, M., Zwicki, T., de Rooji, N.F., dan Pretsch, E., 1999, Effects of Ion Transport on the Potential Response of Ionophore-Based Membrane Electrodes: A Theoretical Approach, *J. Phys. Chem.*, **103**, 11346-11356.
- Mulyono, 2001, *Kamus Kimia*, Genesindo, Bandung.
- Mulder, W.E., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Nurdin, E., 2002. *Studi Kinerja Elektroda Selektif Ion Kadmium dengan Ionofor Ligan 3-Metil-1-(4-Nitrofenil)-4-(4-Oktilbenzoi) Pirazol-5-On*, Disertasi tidak diterbitkan, Program Pasca Sarjana UNPAD, Bandung.
- Pranitis, D. M., Diaz, M. T., dan Meyerhoff, 1992, Potentiometric ion, gas and Bio-selective Membrane Electrodes, *Anal. Chem.*, **23**.
- Pungor, E., 1998, The Theory of Ion Selective Electrode, *Analytical Sciences*, **14**, 249-256.
- Rahmat, M., 2002, *Pembuatan dan Studi Kinerja Elektroda Selektif Ion Kobal (II) dengan Bahan Aktif Di (2-Ethylhexyl) Fosporic Acid (D2EHPA)*, Tesis tidak diterbitkan, Program Pasca Sarjana ITB, Bandung.

- Singh, A. K., Singh, R., Saxena, P., 2004, Tetraazacyclohexanadeca Macrocyclic Ligand as a Neutral Carrier in a Cr Ion-Selective Electrode, *Sensor (online)*, 4, 187-195, (<http://www.mdpi.net/sensors>, diakses 18 November 2006).
- Svehla, G., 1985, *Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*, Edisi V, PT. Kalman Media Pustaka, Jakarta.
- Wahab, W., 2006, *Studi Kinerja Sensor Potensiometrik : Elektroda Selektif Ion Zn(II), Cd(II), dan Hg(II) dengan Ionofor DBDA18C6 terhadap Analisis Pencemaran Sedimen Laut Kawasan Pantai Makassar*, Disertasi tidak diterbitkan, Program Pasca Sarjana ITB, Bandung.
- Wikipedia, 2006, *Ion Selective Electrode*, (<http://esrg.ch.pw.edu.pl/tutorial/ise>, diakses 11 November 2006).
- Zolotov, Y. A., 1997, *Macrocyclic Compounds In Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York.