

**DESAIN ELEKTRODA SELEKTIF ION Fe(II) MENGGUNAKAN IONOFOR  
1,4,10,13-TETRAOKSA-7,16-DIAZASIKLO-OKTADEKANA UNTUK  
ANALISIS LOGAM Fe(II) PADA SEDIMEN LAUT  
DI PELABUHAN KOTA PAREPARE**

**REZKI AMALIAH**

**H311 15 019**



**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2019**

**DESAIN ELEKTRODA SELEKTIF ION Fe(II) MENGGUNAKAN IONOFOR  
1,4,10,13-TETRAOKSA-7,16-DIAZASIKLO-OKTADEKANA UNTUK  
ANALISIS LOGAM Fe(II) PADA SEDIMEN LAUT  
DI PELABUHAN KOTA PAREPARE**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains*

**Oleh:**

**REZKI AMALIAH  
H311 15 019**



**MAKASSAR**

**2019**

*SKRIPSI*

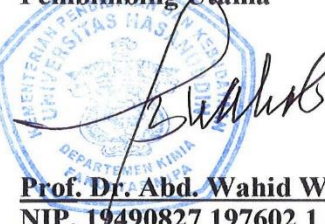
**DESAIN ELEKTRODA SELEKTIF ION Fe(II) MENGGUNAKAN IONOFOR  
1,4,10,13-TETRAOKSA-7,16-DIAZASIKLO-OKTADEKANA UNTUK  
ANALISIS LOGAM Fe(II) PADA SEDIMEN LAUT  
DI PELABUHAN KOTA PAREPARE**

**Disusun dan diajukan oleh:**

**REZKI AMALIAH  
H311 15 019**

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

**Pembimbing Utama**



**Prof. Dr. Abd. Wahid Wahab, M.Sc.**  
NIP. 19490827 197602 1 001

**Pembimbing Pertama**



**Drs. L. Musa Ramang, M.Si.**  
NIP. 19590227 198702 1 001

## PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Rezki Amaliah

NIM : H31115019

Program Studi : Kimia

Menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri. Bukan merupakan pengambilalihan tulisan atau pikiran orang lain. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini hasil karya orang lain, saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 07 Desember 2020



REZKI AMALIAH

## PRAKATA

Assalamu 'Alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh,

Alhamdulillah Rabbil 'Alamin, senantiasa penulis panjatkan kehadiran Allah SWT karena atas rahmat, hidayah dan karunia-Nya sehingga skripsi yang berjudul “**Desain Elektroda Selektif Ion Fe(II) Menggunakan Ionofor 1,4,10,13-Tetroksa-7,16-diazasiklo-oktadekana Untuk Analisis Logam Fe(II) Pada Sedimen Laut di Pelabuhan Kota Parepare**” dapat diselesaikan. Penyelesaian skripsi ini sebagai syarat guna memperoleh gelar Sarjana Sains S1, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, Makassar.

*Asshalatu wassalam 'ala Rasulillah*, salam dan shalawat semoga tetap tercurah kepada Nabi Muhammad *Shallallahu 'Alaihi wasallam*, seorang manusia terbaik yang pernah ada di muka bumi ini, dialah utusan Allah yang membawa perbaikan bagi alam semesta dan seisinya terkhusus kepada manusia agar tak salah arah dalam menentukan hidupnya.

Kemudian, penulis dengan tulus hati dan rasa hormat menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada kedua orang tua tercinta, Ayahanda **Israil**, Ibunda **St. Asiah** dan Kakak-kakakku tersayang **Fauziah Israil**, **S.Farm**, **Ismail S.Pd** dan **Zakiatul Fitri S.Pd** atas do'a dan dorongan semangat yang telah diberikan. Demikian pula keluarga besar penulis atas dukungannya yang senantiasa mengiringi langkah penulis.

Ucapan terimakasih kepada dosen pembimbing, Bapak **Prof. Dr. Abd. Wahid Wahab, M.Sc** selaku pembimbing utama dan Bapak **Drs. L. Musa Ramang, M.Si** selaku pembimbing pertama yang telah sabar memberikan bimbingan dan arahan mulai dari pembuatan proposal sampai penyelesaian skripsi ini. Ucapan terima kasih juga kepada:

1. Ketua dan Sekertaris Jurusan Kimia Bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si** dan Ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** dan seluruh Dosen jurusan Kimia, serta staf dan pegawai atas bimbingan dan bantuan dalam proses perkuliahan maupun dalam penyelesaian skripsi ini.
2. Dosen Penguji, Ibu **Dr. Indah Raya, M.Si** dan Bapak **Abdur Rahman Arief, S.Si, M.Si**, terima kasih atas saran dan masukannya.
3. **Pak Sugeng, Kak Fibi, Ibu Tini, Kak Linda, Kak Hanna, Kak Anti, Kak Rahma** dan **Pak Iqbal**, terima kasih atas bantuan yang diberikan selaku Analis Laboratorium/Laboran.
4. **Pak Sangkala** dan **Pak Suardi**, terima kasih atas bantuan yang diberikan dalam pengurusan berkas sidang.
5. Partner penelitian **Sinar Desi Pratiwi** atas bantuan dan kerja samanya dalam proses penelitian dan penyelesaian skripsi ini.
6. Rekan-rekan **Peneliti Kimia Analitik S1 (Niloh, Cimba, Iqriyah, Niel, Juntak, Itha, Aini, Putpan, Iranda, Yogie dan Alex)**.
7. Partner tersayang yang segalanya **R. Wibowo Giffary Zakawali, S.E** terimakasih sudah menjadi "*my support system*" dalam penyusunan skripsi.
8. Teman-teman **DEL'S** yang paling penulis sayangi dan cintai (**Dio Battala** si Budok yang pendengar keluhanku, **Iqriyah** si penumpang ojek setiaku, **Sinar** si Ratu Dengkor, **Ngiecant** si Ratu tersibuk dan **Niel Itang** si pakbal yang suka gaje).
9. Teman-teman **Butterfly (Juntak** si cewek rapa-rapa dan **Cica** si cewek hobbynya curhat yang cintanya tak kesampaian haha terima kasih untuk selalu menemaniku kemana-mana selama pengurusan berkas).
10. Teman-teman penghiburku **Eka** si Ratu Nyinyir, **Dandu'** si Ratu Capila, **Qiyadah** si Ratu Shopee, **Ucil Bakpaw** si cewek yang hobbynya membully

dengan sapaan “anak bayi”, **Sagita** si Ratu Dengkor, **Fina** si Beruang, **Elsye** si cewek skincare, **Ojang** si bacot, **Noe** si twinny yang sudah seperti adik/kakak, **Lalapo** si cewek yang suka mencubit, **Yuli** si Ukhti yang baik hati tapi suka ngebully dan **Tias** si Pemburu Dollar.

11. Terima kasih kepada **Ronald dan Niloh** yang sudah seperti pembimbing ketigaku yang selalu penulis reportkan apa yang tidak diketahui dan paling siap membantu mengajarkan kapanpun dan dimanapun.
12. Seluruh teman-teman **Kimia Angkatan 2015**.
13. Teman-teman seperjuangan waktu KKN **Fadli** si Beruang Kutub yang kerjanya php tapi penolongku, **Adhe** si Raksasa yang sukanya minta makananku, **Stanza** si cowok Pe’lo yang pakbal, **Mifta** dan **Neli** si ratu ghibah yang menjadi pendengar terbaikku.
14. Semua pihak yang tidak sempat tertulis namanya yang telah memberikan dukungan maupun bantuan kepada penulis.

Semoga segala bentuk bantuan, yaitu do’a, saran, motivasi dan pengorbanan yang telah diberikan kepada penulis dapat bernilai ibadah dan diganjarkan pahala di sisi Allah *Subhanahu wa Ta’ala*. Aamiin Allahumma Amin.

Makassar, 05 Januari 2020

Penulis

## ABSTRAK

Elektroda Selektif Ion (ESI)-Fe(II) tipe kawat terlapis dibuat menggunakan Ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana, campuran polivinil klorida (PVC) sebagai bahan pendukung, dengan perbandingan PVC 30% : NPOE 60% : ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana 6% : KTCPB 4% dalam pelarut tetrahidrofur (THF). ESI-Fe(II) berbasis Ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana menunjukkan harga faktor Nernst 29,57 mV/dekade; kisaran konsentrasi pengukuran  $10^{-4}$  M -  $10^{-1}$  M; limit deteksi 0,25 ppm; waktu respon: 02,41 – 56,34 detik; pH optimum 5; selektifitas kinerjanya terhadap ion pengganggu  $\text{Co}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$  relatif tidak mengganggu. Penerapan ESI Fe(II) tipe kawat terlapis berbasis Ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana pada analisis sampel sedimen laut di Pelabuhan Kota Parepare, sedimen A yaitu 0,10 ppm; sedimen B yaitu 0,12 ppm dan sedimen C yaitu 0,14 ppm. Adapun sebagai pembanding digunakan metode Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) dengan hasil analisis sedimen laut di Pelabuhan Kota Parepare, sedimen A yaitu 0,13 ppm; sedimen B yaitu 0,15 ppm dan sedimen C yaitu 0,18 ppm.

**Kata kunci:** Elektroda Selektif Ion, Ion  $\text{Fe}^{2+}$ , Ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana, Analisis Potensiometri.



## ABSTRACT

Ion-selective electrodes (ISE)-Fe(II) where wire type coated has been conducted by using the mixture of ionophore 1,4,10,13-tetraoxsa-7,16-diazacyclo-octadecane and polyvinylchloride (PVC) as supporting material, with ratio 30% of PVC : 60% of NPOE : 6% of ionophore 1,4,10,13-tetraoxsa-7,16-diazacyclo-octadecane: 4% of KTCPB in tetrahydrofuran (THF) as solvent. ISE-Fe(II) based on ionophore 1,4,10,13-tetraoxsa-7,16-diazacyclo-octadecane show Nernst factor value of 29,57 mV/decade; range of concentration measurement of  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  M; detection limit of 0,25 ppm; respond time of 02,41 – 56,34 second; optimum pH 5; selectivity performance against impurities  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions were relatively unbothered. Application of ISE-Fe(II) where wire type coated based on ionophore 1,4,10,13-tetraoxsa-7,16-diazacyclo-oktadecane on analysis of sea sediment sample at the Port of Parepare City, 0,10 ppm of sediment A; 0,12 ppm of sediment B and 0,14 ppm of sediment C. As for comparison, the Atomic Absorption Spectrophotometer (SSA) method is used with the results of sea sediment analysis at the Port of Parepare City, 0,13 ppm of sediment A; 0,15 ppm of sediment B and 0,18 ppm of sediment C.

**Keywords:** Ion-Selective Electrode,  $\text{Fe}^{2+}$  ion, ionophore 1,4,10,13-tetraoxsa-7,16-diazacyclo-octadecane, Potensiometric Analysis.

## DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA.....	v
ABSTRAK .....	viii
ABSTRACT .....	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR .....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xvi
<b>BAB I PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian .....	5
1.3.1 Maksud Penelitian .....	5
1.3.2 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	6
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>7</b>
2.1 Sedimen Laut .....	7
2.2 Logam Dalam Sedimen .....	7
2.3 Logam Berat .....	8
2.4 Besi .....	9
2.5 Sensor Kimia .....	11

2.6 Potensiometri .....	12
2.7 Elektroda Selektif Ion .....	15
2.8 Membran Selektif Ion .....	16
2.9 Prinsip pengukuran dengan ESI .....	18
2.10 Kualitas Elektroda Selektif Ion.....	20
2.10.1 Faktor Nernst .....	20
2.10.2 Limit Deteksi.....	21
2.10.3 Waktu Respon.....	21
2.10.4 Kondisi pH Pengukuran.....	21
2.10.5 Koefisien Selektivitas.....	21
2.11 Ketergantungan ESI pada Komposisi Membran Makrosiklik...	24
2.12 Ionofor 1, 4, 10, 13-Tetraoksa-7, 16-diazasiklo-oktadekana (DA18C6).....	25
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....</b>	<b>28</b>
3.1 Bahan Penelitian .....	28
3.2 Alat Penelitian .....	28
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian.....	28
3.4 Prosedur Penelitian .....	28
3.4.1 Pembuatan Membran cair Berbasis PVC .....	28
3.4.2 Desain Elektroda Kawat Terlapis (EKT).....	29
3.4.3 Pembuatan Elektroda Referensi Ag/AgCl .....	30
3.4.4 Pembuatan Larutan Standar Fe <sup>2+</sup> 0,1 M untuk ESI .....	30
3.4.5 Pembuatan Larutan Induk Fe <sup>2+</sup> 1.000 ppm untuk AAS.....	30
3.4.6 Pembuatan Larutan Induk Fe <sup>2+</sup> 100 ppm dan 10 ppm untuk AAS.....	31

3.4.7 Pembuatan Larutan Deret Standar Fe <sup>2+</sup> 0,05 ppm; 0,1 ppm; 0,2 ppm; 0,4 ppm; 0,8 ppm; 1,6 ppm; 3,2 ppm dan 6,4 ppm...	31
3.4.8 Pengamatan Potensial .....	31
3.4.9 Uji Kinerja ESI-Fe(II).....	32
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>35</b>
4.1 Kondisi optimum pembuatan membran.....	35
4.2 Uji kualitas ESI-Fe(II) .....	36
4.2.1 Faktor Nernst dan Kisaran Pengukuran.....	36
4.2.2 Limit Deteksi .....	38
4.2.3 Waktu Respon.....	39
4.2.4 Pengaruh pH .....	41
4.2.5 Koefisien Selektivitas .....	42
4.3 Analisis Logam Fe(II) menggunakan Metode Potensiometri dan SSA .....	43
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>45</b>
5.1 Kesimpulan.....	45
5.2 Saran .....	45
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>46</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>51</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	halaman
1. Skema Pengukuran dengan ESI .....	19
2. Perbandingan aktivitas ion utama dan ion pengganggu .....	23
3. Struktur 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DA18C6).....	26
4. Elektroda Kawat Terlapis.....	30
5. Grafik Potensial (mV) terhadap $-\text{Log Fe}^{2+}$ .....	38
6. Grafik Penentuan Limit Deteksi terhadap ESI- $\text{Fe}^{2+}$ .....	39

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel</b>	<b>halaman</b>
1. Komposisi Membran.....	29
2. Perbandingan Komposisi Membran ESI-Fe <sup>2+</sup> terhadap nilai Faktor Nernst .....	35
3. Faktor Nernst dan Kisaran Pengukuran Potensial ESI-Fe <sup>2+</sup> .....	37
4. Waktu Respon ESI-Fe <sup>2+</sup> terhadap Pengukuran Larutan Standar .....	40
5. Faktor Nernst ESI-Fe(II) pada berbagai variasi pH.....	41
6. Koefisien Selektivitas ion pengganggu ESI-Fe <sup>2+</sup> .....	42
7. Analisis Logam Fe(II) menggunakan metode Potensiometri dan AAS.....	44

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	halaman
1. Peta Lokasi Pengambilan Sampel .....	51
2. Foto Penelitian .....	52
3. Rangkaian peralatan dalam Pengukuran ESI .....	56
4. Skema Pembuatan Membran .....	57
5. Skema kinerja Pembuatan ESI-Fe(II) .....	58
6. Hasil pengukuran terhadap berbagai komposisi membran .....	59
7. Data hasil perhitungan limit deteksi .....	60
8. Pengaruh pH terhadap <i>slope</i> (Faktor Nersnt).....	61
9. Tabel hasil perhitungan koefisien selektivitas .....	62
10. Data hasil pengukuran Fe(II) dengan Metode ESI .....	63
11. Pembuatan Larutan Induk dan Deret Standar Fe <sup>2+</sup> .....	66
12. Data hasil pengukuran kadar Fe(II) dengan Metode AAS.....	67
13. Data perbandingan hasil analisis Metode Potensiometri dengan AAS .....	69

## DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

### Simbol/Singkatan

DBDA18C6	= N,N'-Dibenzil-1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo- oktadekana
DA18C6	= 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana
EKJ	= Potensial Elektroda Pembanding
ESI	= Elektroda Selektif Ion
HSAB	= <i>Hard and Soft Acid and Bases</i>
i	= Ion Utama
ISE	= Ion-selective electrodes
j	= Ion Pengganggu
K	= Koefisien Selektivitas
KTCPB	= Kalium tetrakis-klorofenil borat
L	= Konsentrasi Makrosiklik
MPM	= <i>Matched Potential Measure</i>
mV	= Milivolt
NPOE	= Nitro fenil oktil eter
PVC	= Polivinil Klorida
R	= Regresi Linear
SCE	= <i>Saturated Calomel Electrode</i>
SHE	= <i>Saturated Hydrogen Electrode</i>
S	= Faktor Nernst
THF	= Tetrahidrofur



## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **1.1 Latar Belakang**

Perairan laut Indonesia selain dimanfaatkan sebagai sarana perhubungan lokal maupun internasional, juga memiliki sumber daya laut yang sangat kaya seperti sumber daya perikanan, terumbu karang, *mangrove*, bahan tambang dan daerah pesisir pantai dapat dimanfaatkan sebagai suatu wisata yang menarik (Ika dkk., 2012).

Laut mempunyai arti penting bagi kehidupan makhluk hidup seperti manusia, hewan, tumbuh-tumbuhan dan biota laut lainnya. Oleh karena itu, laut merupakan suatu sumber daya alam yang sangat patut untuk dilindungi kelestariannya (Ika dkk., 2012). Laut juga merupakan tempat pembuangan langsung sampah atau limbah dari berbagai aktivitas manusia. Dengan demikian maka di laut akan dijumpai berbagai jenis sampah dan bahan pencemar terutama logam (Damaianto dan Masduqi, 2014).

Perairan Parepare merupakan suatu wilayah di Sulawesi Selatan yang berperan sebagai pusat pelayanan jasa pelabuhan, bongkar muat barang, pendistribusian minyak, kawasan pengembangan industri, budidaya sistem pemukiman serta pengembangan sektor pangan. Perkembangan di Kota Parepare sangat dapat berpotensi negatif bagi kehidupan makhluk hidup disekitarnya yaitu berupa pencemaran. Salah satunya yaitu pencemaran logam berat (Wahab dan Mutmainnah, 2005).

Pencemaran laut diartikan sebagai adanya kotoran atau hasil buangan aktivitas makhluk hidup yang masuk ke daerah laut. Logam berat di perairan laut

dapat berasal dari berbagai sumber, antara lain dari kegiatan pertambangan, rumah tangga, limbah pertanian dan buangan industri (Parawita dkk., 2009). Pencemaran laut dibatasi sebagai dampak negatif (pengaruh yang membahayakan) bagi kehidupan biota, sumber daya, kenyamanan ekosistem laut serta kesehatan manusia yang disebabkan oleh pembuangan bahan-bahan atau limbah secara langsung atau tidak langsung yang berasal dari kegiatan manusia (Yennie dan Martini, 2005).

Logam besi (Fe) merupakan logam esensial yang keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah berlebih dapat menimbulkan efek racun. Tingginya kandungan logam besi (Fe) akan berdampak terhadap kesehatan manusia diantaranya bisa menyebabkan keracunan (muntah), kerusakan usus, penuaan dini hingga kematian mendadak, radang sendi, cacat lahir, gusi berdarah, kanker, sirosis ginjal, sembelit, diabetes, diare, pusing, mudah lelah, hepatitis, hipertensi dan insomnia (Parulian, 2009). Besi merupakan logam berat yang dimana zat ini dibutuhkan dalam proses untuk menghasilkan oksidasi enzim *cytochrome* dan pigmen pernapasan (hemoglobin). Logam ini akan menjadi racun apabila keadaannya terdapat dalam konsentrasi di atas normal (Hasbi, 2007).

Analisis keberadaan logam berat dapat menggunakan spektrometer serapan atom (SSA) dan *Inductively Coupled Plasma* (ICP), namun sudah banyak dilakukan dan tidak bisa dibawa langsung ke lapangan. Sehingga perlu adanya penelitian yang mengarah pada penyederhanaan teknik dan instrumen analisis yang bisa langsung dibawa ke lapangan, salah satu instrumen sederhananya yang berkembang adalah penggunaan elektroda selektif ion (Ni'am, 2012).

Saat ini telah banyak metode baru yang diperkenalkan dan dipergunakan dalam analisis kimia khususnya dalam analisis ion. Salah satu jenis metode analisis

yang cukup luas untuk analisis ion adalah metoda analisis dengan adanya elektroda selektif ion (ESI). Elektroda selektif ion merupakan bagian yang sangat penting dalam sistem sensor elektrokimia terutama dalam analisis secara potensiometri dan voltametri (Suyanta, 2004). Keunggulan metode Elektroda Selektif Ion (ESI) ini mempunyai banyak kelebihan yaitu perakitan alat instrumennya sederhana, waktu analisis cepat, selektif, murah, dapat mengukur sampel dalam konsentrasi cukup rendah serta sensitivitas dan akurasinya tinggi. Akan tetapi, kekurangan metode ini adalah waktu hidupnya terbatas (Siswanta, 1996).

Elektroda selektif ion (ESI) merupakan sensor kimia untuk menentukan ion secara selektif dengan menggunakan membran sebagai elemen pengenal. Hal tersebut menyebabkan metode ESI banyak digunakan sebagai metode analisis di laboratorium untuk analisis rutin terutama di bidang kimia klinis, biokimia, kontrol proses dan analisis lingkungan (Mahajan dkk., 2002).

Membran merupakan komponen paling penting dari suatu ESI yang menentukan kualitas sensor kimia. Secara umum komposisi membran terdiri atas ionofor yang merupakan senyawa aktif penentu selektivitas, *plasticizer* sebagai pelarut membran, aditif anionik sebagai katalis membran dan *Polyvinyl chloride* (PVC) sebagai matriks pendukung membran (Shinohara dkk., 2001).

Komponen aktif membran pada umumnya adalah ionofor dan *anionic site*, biasanya turunan tetrafenil borat yang dimasukkan pada matriks pendukung polivinil klorida (PVC) dan pelarut yang disebut *plasticizer* (Zolotof, 1997). Jumlah ionofor dan *anionic site* harus dioptimasi untuk mendapatkan komposisi membran yang memberikan respon yang baik. Sedangkan penggunaan *plasticizer* dan PVC pada umumnya adalah 66:33 atau 2:1, sehingga akan diperoleh membran dengan sifat fisik yang optimal dan menjamin konstituen dalam membran memiliki mobilitas yang tinggi (Brett and Brett, 1993).

Adapun beberapa penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Wahab (2006), menggunakan N,N'-Dibenzil-1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DBDA18C6) sebagai ionofor dalam analisis logam merkuri, kadmium dan seng. Dari hasil penelitian, senyawa DBDA18C6 sebagai ionofor memiliki nilai yang menyimpang dari nilai faktor Nernst (non Nernstian), tapi dianggap cukup selektif dan sensitif untuk analisis ion logam Hg(II) karena nilai korelasi (R) atau linearitas yang tinggi (mendekati 1). Ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DA18C6) memiliki potensi untuk dikembangkan sebagai ionofor dalam sensor berbasis elektroda selektif ion karena memiliki struktur yang hampir sama dengan N,N'-Dibenzil-1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DBDA18C6) yang merupakan senyawa makrosiklik yang mengandung oksigen dan nitrogen (*Oxaza Crown Ether*) (Azis dkk., 2016).

Beberapa penelitian lain juga yang telah dilakukan oleh Taufik (2008) ESI-Ni(II) dengan N,N'-Dibenzil-1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DBDA18C6) menunjukkan nilai faktor Nernst 29,11 mV/dekade, sedangkan dari penelitian yang dilakukan Maulida (2013) menggunakan ESI-Cd berbasis kitosan sebagai ionofor memiliki nilai faktor Nernst sebesar 33,07 mV/dekade. Faktor Nernst dari ESI Cd(II) tersebut masih belum ideal, hal ini disebabkan oleh sifat hidrofilik yang menyebabkan molekul air masuk ke dalam membran sehingga membran akan mengembang.

Berdasarkan uraian di atas, suatu metode perlu dikembangkan untuk analisis logam berat yang cukup akurat, sensitif, selektif dengan instrumen yang lebih sederhana. Oleh karena itu, desain ESI-Fe(II) menggunakan ionofor senyawa 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk menganalisis kadar logam berat khususnya logam besi (Fe) di pelabuhan Kota Parepare.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana komposisi membran yang optimum dalam pembuatan membran ESI-Fe(II) tipe kawat terlapis berbasis 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar logam Fe(II)?
2. bagaimana nilai karakteristik ESI-Fe(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk menentukan kadar logam Fe(II)?
3. bagaimana kinerja ESI-Fe(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar logam ion Fe dalam sedimen laut dibandingkan dengan instrumen Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)?

## **1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian**

### **1.3.1 Maksud Penelitian**

Penelitian ini dimaksudkan untuk menentukan komposisi membran yang optimum dalam pembuatan membran ESI-Fe(II) serta mengetahui karakteristik dan kinerja ESI-Fe(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar Fe(II) pada sedimen laut.

### **1.3.2 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah :

1. menentukan komposisi membran yang optimum dalam pembuatan membran ESI-Fe(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar logam Fe(II),
2. menentukan nilai karakteristik ESI-Fe(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar logam Fe(II),

3. menentukan kinerja ESI-Fe(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana dalam penentuan ion logam berat  $\text{Fe}^{2+}$  dan membandingkan dengan instrumen Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah memperluas tentang Elektroda Selektif Ion (ESI) dan memberikan kontribusi bagi perkembangan ilmu pengetahuan khususnya bagi ilmu kimia analitik.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Sedimen Laut**

Sedimen laut berasal dari daratan dan hasil aktivitas (proses) biologi, fisika dan kimia baik yang terjadi di daratan maupun di laut itu sendiri, meskipun terdapat sedikit masukan dari sumber vulkanogenik dan kosmik. Sedimen laut terdiri atas materi-materi berbagai sumber. Faktor yang mempengaruhi tipe sedimen yang terakumulasi antara lain adalah topografi bawah laut dan pola iklim. Distribusi laut saat ini merupakan refleksi iklim dan pola arus (Pratiwi, 2016).

Tipe sedimen dasar laut berubah terhadap waktu karena perubahan cekungan laut, arus dan iklim. Urutan dan karakteristik sedimen baik struktur maupun tekstur yang tergambar dalam lapisan sedimen menunjukkan sebagian perubahan yang terjadi di atasnya (Rifardi, 2012).

Saat proses sedimentasi, zat-zat yang masuk ke laut akan berakhir menjadi sedimen. Dalam proses ini zat yang terbentuk berasal dari proses biologi dan kimia yang terjadi di dalam laut. Sebelum mencapai ke dasar laut dan menjadi sedimen, zat tersebut melayang-layang di dalam laut. Setelah mencapai dasar laut sedimen tidak diam tetapi sedimen akan terganggu ketika hewan laut mencari makan. Sebagian sedimen akan mengalami erosi dan tersuspensi kembali oleh arus bawah sebelum jatuh kembali dan tertimbun. Terjadi reaksi kimia antara butiran-butiran mineral dan air laut sepanjang perjalanannya ke dasar laut dan reaksi tetap berlangsung yaitu ketika air laut terperangkap diantara butiran-butiran mineral (Pratiwi, 2016).

#### **2.2 Logam dalam Sedimen**

Kandungan logam berat dalam sedimen umumnya rendah pada musim kemarau dan tinggi pada musim penghujan. Penyebab tingginya kadar logam berat

dalam sedimen pada musim penghujan disebabkan oleh tingginya laju erosi pada permukaan tanah dan terbawa ke dalam badan sungai, sehingga sedimen dalam sungai yang diduga mengandung logam berat akan terbawa oleh arus sungai menuju ke muara sungai dan akhirnya terbentuklah proses sedimentasi (Nammiingan dan Wilhm, 1977).

Menurut Supriyaningrum (2006), logam berat yang terserap pada partikel-partikel air akan terendap di permukaan sedimen dan organisme air akan menyerap dan mentransfer melalui rantai makanan. Tinggi rendahnya konsentrasi logam berat disebabkan oleh jumlah masukan limbah logam berat ke perairan. Semakin besar limbah yang masuk ke dalam suatu perairan, maka semakin besar konsentrasi logam berat tersebut di suatu perairan. Logam berat mempunyai sifat yang mudah mengikat dan mengendap di dasar perairan dan bersatu dengan sedimen, oleh karena itu kadar logam berat pada sedimen lebih tinggi dibandingkan dalam air laut (Zainuri dkk., 2011).

### **2.3 Logam Berat**

Logam berat merupakan istilah yang digunakan secara umum pada kelompok logam berat dan metaloid dimana densitasnya lebih besar dari  $5 \text{ gr/cm}^3$ , termasuk pada unsur Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb dan Zn (Hutagalung dkk., 1997). Logam berat terdapat pada seluruh lapisan alam, tetapi dalam konsentrasi yang rendah. Di dalam air laut konsentrasinya berkisar antara  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  ppm. Pada kadar yang rendah terdapat beberapa logam berat yang dibutuhkan oleh organisme hidup untuk pertumbuhan dan perkembangan hidup. Tetapi sebaliknya apabila kadarnya meningkat, maka logam berat tersebut dapat menjadi racun (Philips, 1980).

Logam berat merupakan salah satu parameter penting dalam menentukan kualitas suatu perairan, dimana peningkatan kadar logam berat dalam air laut



berlangsung akan diikuti oleh peningkatan kadar logam berat dalam tubuh biota laut yang berakhir dengan timbulnya pencemaran (Hidayah, 2012). Logam berat masih termasuk golongan logam dengan kriteria-kriteria yang sama dengan logam-logam yang lain. Perbedaan terletak dari pengaruh yang dihasilkan bila logam berat ini masuk atau diberikan ke dalam tubuh organisme hidup (Sudarwin, 2008).

Meskipun semua logam berat dapat mengakibatkan keracunan pada makhluk hidup, namun sebagian dari logam berat tersebut tetap dibutuhkan dalam jumlah yang sangat kecil. Bila kebutuhan yang sangat sedikit tidak dipenuhi, maka dapat berakibat fatal bagi kelangsungan hidup organisme (Rusman, 2010). Faktor yang menyebabkan logam tersebut dikelompokkan ke dalam zat pencemar yaitu logam berat tidak dapat terurai melalui biodegradasi seperti pencemar organik, logam berat dapat terakumulasi dalam lingkungan terutama sedimen sungai dan laut karena terikat dengan senyawa organik dan anorganik melalui proses adsorpsi dan pembentukan senyawa kompleks (Susiaty dkk., 2009).

#### **2.4 Besi (Fe)**

Logam besi (Fe) merupakan logam esensial yang keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah berlebih dapat menimbulkan efek racun. Tingginya kandungan logam besi (Fe) akan berdampak terhadap kesehatan manusia diantaranya bisa menyebabkan keracunan (muntah), kerusakan usus, penuaan dini hingga kematian mendadak, radang sendi, cacat lahir, gusi berdarah, kanker, sirosis ginjal, sembelit, diabetes, diare, pusing, mudah lelah, hepatitis, hipertensi, insomnia (Parulian, 2009).

Besi adalah salah satu elemen kimiawi yang ditemui hampir disetiap tempat di bumi seperti pada lapisan geologis dan air. Pada umumnya besi yang ada dalam air dapat bersifat terlarut sebagai  $Fe^{2+}$  (ferro) atau  $Fe^{3+}$  (ferri), tersuspensi sebagai butir

koloidal (diameter < 1 mm) atau lebih besar seperti FeO, Fe(OH)<sub>2</sub> atau Fe(OH)<sub>3</sub> dan bergabung oleh zat organik atau zat padat yang inorganik (seperti tanah liat) (Syam, 2004).

Besi dapat mengalami korosi. Korosi merupakan proses oksidasi sebuah logam dengan udara atau elektrolit lainnya (Nova dan Misbah, 2012). Besi merupakan logam esensial yang dibutuhkan manusia dalam jumlah kecil <100 mg/hari yang sangat berperan bagi metabolisme tubuh (Mulyaningsih, 2009), dalam jumlah yang berlebih pada tubuh manusia besi (Fe) akan bersifat racun, cepat terserap dalam saluran pencernaan dan sifat korosif (Pratama dkk., 2012).

Besi yang murni adalah logam berwarna putih-perak yang kukuh dan liat. Besi melebur pada 1535°C. Jarang terdapat besi komersial yang murni, biasanya besi mengandung sejumlah kecil karbida, silisida, fosfida dan sulfida dari besi serta sedikit grafit. Zat-zat pencemar ini memiliki peranan penting dalam kekuatan struktur besi (Vogel, 1990: 257).

Besi merupakan komponen kerak bumi yang persentasenya sekitar 5% di alam. Besi tidak ditemukan dalam bentuk murni tetapi dalam bentuk senyawa dengan unsur lain seperti hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dan pyrit (FeS<sub>2</sub>) (Partington, 1975: 912). Dalam air besi tersuspensi dan berwarna kecoklatan. Suspensi yang terbentuk akan segera menggumpal dan mengendap di dasar badan air (Suciastuti dan Sutrisno, 2002). Logam besi (Fe) termasuk dalam golongan logam transisi. Suatu sifat khas logam ini adalah kebanyakan dalam keadaan oksidasi. Sifat-sifat yang lain adalah unsur-unsur transisi memiliki orbital d atau f yang belum terisi penuh (Syam, 2004).

Zat besi (Fe) merupakan suatu komponen dari berbagai enzim yang mempengaruhi seluruh reaksi kimia yang penting di dalam tubuh meskipun sukar

diserap (10-15%). Besi juga merupakan komponen dari hemoglobin yaitu sekitar 75% yang memungkinkan sel darah merah membawa oksigen dan mengantarkannya ke jaringan tubuh. Logam besi (Fe) sebenarnya adalah mineral yang dibutuhkan tubuh untuk pembentukan hemoglobin yang terdapat pada buah, sayuran serta suplemen makanan (Pratama dkk., 2012).

Kadar besi dalam perairan alami berkisar antara 0,05-0,2 mg/L. Pada air tanah dengan kadar oksigen yang rendah, kadar besi dapat mencapai 10-100 mg/L, pada air hujan mengandung besi sekitar 0,05 mg/L, sedangkan pada air laut sekitar 0,01 mg/L (Effendi, 2003).

## **2.5 Sensor Kimia**

Studi tentang pengembangan kimia menunjukkan bahwa sensor elektrokimia merupakan sensor kimia yang berkembang sangat cepat. Sensor ini dikembangkan karena manfaatnya yang sangat besar bagi kehidupan manusia, khususnya dalam hal penentuan kadar suatu senyawa kimia dalam medium tertentu (Bailey, 1976). Sensor kimia merupakan miniatur peralatan yang dapat memberikan informasi yang tepat terhadap adanya senyawa-senyawa kimia yang spesifik atau ion-ion dalam sampel ion kompleks. Salah satu contoh sensor kimia yaitu sensor potensiometri (Riskha dan Taba, 2018).

Sensor adalah komponen yang digunakan untuk mendeteksi suatu besaran fisik menjadi besaran listrik sehingga dapat dianalisis dengan rangkaian listrik tertentu. Hampir seluruh peralatan elektronik yang ada mempunyai sensor di dalamnya. Pada saat ini, sensor tersebut telah dibuat dengan ukuran sangat kecil untuk memudahkan pemakaian dan menghemat energi. Sensor merupakan bagian dari transduser yang berfungsi untuk melakukan *sensing* atau menangkap adanya

perubahan energi eksternal yang akan masuk ke bagian input dari transduser, sehingga perubahan kapasitas energi yang ditangkap segera dikirim kepada bagian konverter dari transduser untuk diubah menjadi energi listrik (Camman, 1979).

## **2.6 Potensiometri**

Potensiometri merupakan salah satu teknik analisis elektrokimia yang didasarkan pada hubungan antara potensial sel dengan konsentrasi spesi kimia dari potensial antara dua elektroda. Metode potensiometri pada dasarnya menggunakan suatu elektroda dengan rancangan khusus yang selektif terhadap ion tertentu yang sering disebut elektroda selektif ion (Agustiani, 2007).

Metode potensiometri dengan pembuatan elektroda selektif ion (ESI) telah banyak dikembangkan hingga pada akhir abad 20. Metode ini diyakini merupakan metode analisis yang cukup murah dan praktis, namun dapat memperoleh sensitivitas dan selektivitas yang cukup baik. Berdasarkan beberapa hasil penelitian akhir secara umum membran elektroda terdiri dari senyawa berpori yang di dalamnya mengandung ligan/ionophor (sebagai carrier/pembawa) (Suyanta, 2004).

Analisis dengan menggunakan sensor potensiometrik dapat menentukan beragam aktifitas ion-ion dalam larutan melalui potensial yang ditimbulkan. Elektroda selektif ion (ESI) memiliki keunggulan antara lain analisisnya cepat dan akurat, dapat mengukur aktivitas suatu spesies secara langsung dan memiliki selektivitas yang tinggi sehingga tidak memerlukan pemisahan, jangkauan pengukuran luas dan biaya analisis murah (Kusrini 2013).

Metode potensiometri ini didasarkan pada pengukuran arus listrik sebagai fungsi perubahan potensial listrik yang diterapkan pada sel elektrolisis. Sel elektrolisis terdiri atas elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda

pendukung (Agustiani, 2007). Elektroda pembanding merupakan elektroda yang harga potensial selnya diketahui, konstan dan sama sekali tidak peka terhadap komposisi larutan yang sedang diselidiki. Elektroda indikator merupakan pasangan elektroda pembanding yang potensialnya tergantung pada konsentrasi zat yang sedang diteliti (Underwood and Day, 1999). Dimana beda potensial dua elektroda yang tidak terpolarisasi diukur pada kondisi arus mendekati nol. Pengukuran dalam potensiometri, yang merupakan sensor kimia adalah elektroda indikator. Elektroda ini dibagi menjadi dua golongan yaitu elektroda logam dan elektroda membran, elektroda indikator membran sering disebut elektroda selektif ion (Khopkar, 1990).

#### a. Elektroda Pembanding

Elektroda pembanding (*reference*) adalah sebuah elektroda tunggal yang potensialnya diketahui dengan tepat dan dapat digunakan sebagai referensi untuk potensial elektroda lain (Day dan Underwood, 1999). Elektroda pembanding merupakan sistem setengah sel yang mengenali potensial elektroda secara akurat, yang tidak bergantung pada konsentrasi analit ataupun ion lain yang sedang dipelajari. Elektroda pembanding selalu ditempatkan sebagai anoda pada pengukuran potensial (Skoog dan Leary, 1998). Elektroda pembanding terdiri atas 3 bagian dasar, yaitu elemen internal, larutan pengisi sebagai elektrolit jembatan garam dan daerah ujung elektroda yang mengontrol aliran larutan dalam dari elektroda ke sampel (Willard dkk., 1988).

Elektroda pembanding yang diambil sebagai standar baku internasional adalah elektroda hidrogen standar (EHS). Harga potensial elektroda ini ditetapkan nol pada keadaan baku (pada  $[H^+] = 1 \text{ M}$ , tekanan gas  $H_2 = 1 \text{ atm}$  pada berbagai macam suhu). Elektroda hidrogen standar mempunyai banyak kelemahan yaitu potensial elektrodanya mudah diganggu oleh beberapa senyawa (misalnya, oksidator,

reduktor, koloid, ion sulfida) dan memerlukan hidrogen yang sangat murni (bebas dari oksigen) (Evans, 1991).

*Saturated Calomel Electrode (SCE)* digunakan sebagai standar karena konsentrasi klorida tidak mempengaruhi harga potensial elektroda, dimana harga potensial *SCE* relatif konstan pada 25 °C yaitu 0,244 V terhadap Elektroda Hidrogen Standar (*SHE*). Elektroda perak klorida biasanya terbuat dari suatu larutan jenuh atau 3,5 M KCl yang harga potensialnya 0,199 V (jenuh) dan 0,205 V (3,5 M) pada 25 °C. Elektroda perak klorida dapat digunakan pada suhu yang lebih tinggi dibandingkan elektroda kolomel. Setelah digunakan elektroda pembanding harus direndam dalam KCl kembali agar kembali seperti awal (Hendayana, 1994).

#### b. Elektroda Indikator

Elektroda indikator suatu sel adalah elektroda yang potensialnya bergantung pada aktivitas spesi ion tertentu yang akan ditentukan (Basset dkk., 1987). Menurut IUPAC (1994), Elektroda Selektif Ion (ESI) adalah sebuah sensor elektrokimia yang berbentuk lapisan tipis atau berupa membran selektif sebagai pengenal elemen yang merupakan sistem setengah sel elektrokimia yang ekuivalen dengan sistem setengah sel lainnya yang mempunyai nilai potensial 0. Penggunaan ESI harus dipasangkan dengan elektroda pembanding agar menghasilkan sistem pengukuran yang lengkap.

Elektroda Selektif Ion (ESI) terdiri dari tabung silinder, yang secara umum terbuat dari plastik dengan panjang diameter antara 5 dan 15 mm. Membran ion selektif terpasang di salah satu ujung, sehingga larutan eksternal hanya dapat kontak dengan permukaan luar. Ujung yang lain dipasang kabel atau plat emas untuk menghubungkan dengan peralatan ukur millivolt. Pada beberapa kasus penghubung internal dilengkapi dengan elektrolit cair maupun gel dan yang lain dengan sistem membran padat (Skoog dkk., 1998).

### c. Elektroda Kerja

Elektroda kerja suatu sel adalah elektroda yang potensialnya bergantung pada aktivitas spesi ion tertentu yang konsentrasinya akan ditentukan (Basset dkk., 1998). Potensial elektroda kerja dapat digambarkan dalam persamaan Nernst (Kellner dkk., 1998). Ada dua macam elektroda kerja yaitu elektroda logam dan elektroda membran.

## 2.7 Elektroda Selektif Ion

Elektroda selektif ion (ESI) adalah suatu sensor elektrokimia yang peka terhadap aktivitas ion larutan yang diukur dan ditandai dengan perubahan potensial secara reversibel. Pengukuran secara potensiometri dengan elektroda selektif ion memiliki keunggulan yaitu analisis cepat, akurat, selektivitas yang tinggi, sehingga tidak perlu pemisahan, jangkauan pengukuran yang luas serta biaya analisis yang rendah (Bailey, 1976).

Elektroda selektif ion (ESI) merupakan sensor elektrokimia yang sangat luas penggunaannya, hal ini disebabkan karena elektroda selektif ion (ESI) dapat dikontrol secara laboratorium dan dapat digunakan dalam dunia nyata. Istilah elektroda selektif ion ini muncul karena tidak satupun elektroda bersifat spesifik terhadap ion tertentu yaitu tidak ada elektroda yang secara sempurna bebas dari gangguan. Elektroda selektif ion pertama kali dibuat dari membran kaca yang telah digunakan untuk mengukur pH larutan dan dapat digunakan dalam analisis lingkungan. Keunggulan yang didapat dari metode ini bila dibandingkan dengan metode lain antara lain yaitu biaya yang jauh lebih kecil, selain itu penentuan elektroda selektif ion tidak terganggu oleh warna pada sampel dan dapat digunakan langsung di lapangan. Bahan membran yang berbeda terbukti memberikan respon

yang optimal untuk spesies tertentu, sehingga sangat diperlukan modifikasi pada membran elektroda selektif ion (Panggabean dan Ayu, 2015).

Metode elektroda selektif ion didasarkan pada selektivitas dari satu ion spesifik (ion target) terhadap ion-ion yang lain dan dititikberatkan pada selektivitas kompleks antara ion target dan ionofor. Berbagai jenis ionofor membran telah dilaporkan seperti senyawa turunan eter mahkota, polieter amida, kaliksarena dan porfirin. Pada umumnya ionofor-ionofor tersebut mengandung situs-situs aktif berupa atom oksigen, nitrogen dan belerang serta mempunyai bentuk beragam sehingga dapat membentuk kompleks dengan ion logam. Ionofor yang mengandung atom nitrogen atau belerang dapat membentuk kompleks dengan ion logam transisi khususnya ion logam lunak (Shinohara dkk., 2001).

Perkembangan ESI yang menggunakan membran termasuk cukup pesat karena kelebihan-kelebihan yang dimilikinya. Elektroda selektif ion terdiri atas membran yang memberikan respon secara selektif terhadap spesi ion tertentu dan bagian luarnya mengadakan kontak dengan ion yang akan ditentukan. Membran yang digunakan berupa polimer dan suatu zat aktif yang bersifat sebagai pengekstraksi melalui mekanisme khelat atau pertukaran ion. Jika membran cair itu memisahkan dua larutan, selektivitas ion tercapai dengan ekstraksi selektif ion tertentu melalui fasa membran dan juga melalui perbedaan mobilitas ion dalam membran (Wahab, 2006).

## **2.8 Membran Selektif Ion**

Membran adalah bagian yang terpenting dari elektroda selektif ion. Membran elektroda selektif ion yang baik harus memiliki komposisi bahan-bahan yang aktif yang dapat berikatan dengan analit pada permukaan membran larutan sampel (Suyanti dan Aryadi, 2011). Membran merupakan komponen paling penting dari



suatu elektroda selektif ion yang menentukan kualitas sensor kimia. Secara umum komposisi membran terdiri dari ionofor yang merupakan senyawa aktif penentu selektifitas, *plasticizer* sebagai pelarut membran, aditif anionik sebagai katalis membran dan *Polyvinyl chloride* (PVC) sebagai matriks pendukung membran. Ionofor merupakan reseptor yang bersifat lipofilik, membentuk kompleks dengan spesies hidrofilik, memiliki kemampuan untuk menangkap dan mentransfer ion-ion melalui medium lipofilik, bersifat selektif, mampu membedakan ion-ion berdasarkan teori *Hard and Soft Acid and Bases* (HSAB) dan berdasarkan ukuran ion-ion. Ionofor memiliki rongga (*cavity*) yang mengandung gugus-gugus polar dari atom-atom elektronegatif seperti nitrogen, oksigen dan sulfur sehingga dapat berinteraksi dengan ion-ion logam (Shinohara dkk., 2001).

Membran elektroda selektif ion (ESI) memiliki komposisi bahan-bahan aktif yang dapat berikatan dengan analit pada permukaan membran larutan sampel dengan reaksi yang cepat, reversibel dan selektif (Buhlmann et al, 1998). Proses pengenalan ion oleh ionofor dipengaruhi oleh ukuran lubang cincin (*cavity*), jumlah dan posisi atom-atom donor elektron serta kelaziman (*nature*) ionofor (Wang, 2000). Komponen aktif membran pada umumnya adalah ionofor dan *anionic site*, biasanya turunan tetrafenil borat yang dimasukkan pada matriks pendukung polivinil klorida (PVC) dan pelarut yang disebut *plasticizer* (Zolotof, 1997). Jumlah ionofor dan *anionic site* harus dioptimasi untuk mendapatkan komposisi membran yang memberikan respon yang baik. Sedangkan penggunaan *plasticizer* dan PVC pada umumnya adalah 66:33 atau 2:1, sehingga akan diperoleh membran dengan sifat fisik yang optimal dan menjamin konstituen dalam membran memiliki mobilitas yang tinggi (Brett and Brett, 1993).

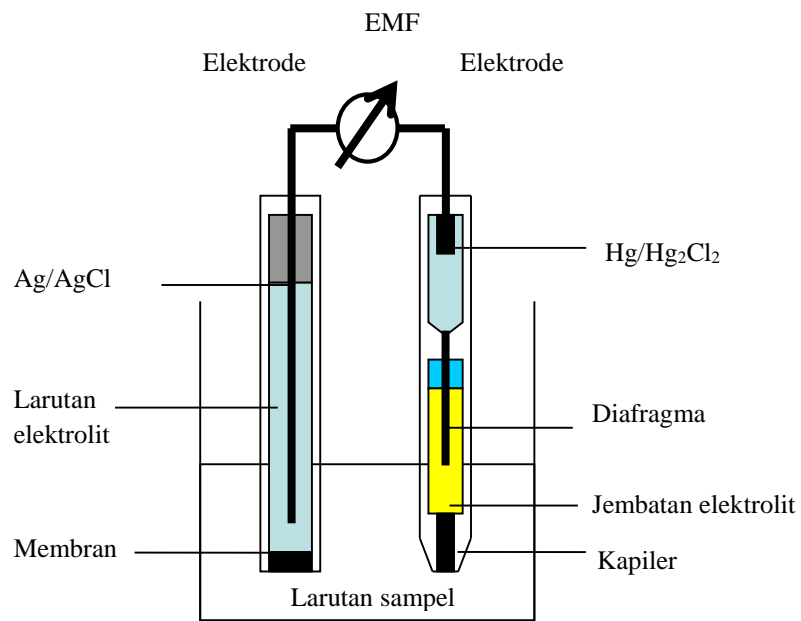
ESI tipe membran cair adalah elektroda bermembran polimer yang berisi ionofor fasa cair. Membran polimer yang digunakan pada umumnya adalah polivinil

klorida (PVC). Polimer-polimer lain seperti polisiloksilan, polistirena dan poliamida juga dapat digunakan sebagai matriks membran. Matriks PVC berperan untuk menjaga kekuatan mekanik membran dan sebagai media bagi analit untuk berdifusi menuju ke sisi pengenal (ionofor). Membran ini bersifat hidrofob sehingga dapat mencegah pelapisan ionofor dan bahan pemlastis (*plasticizer*) kedalam larutan sampel. Hal ini menyebabkan elektroda tidak mudah rusak dan pengukuran yang baik dapat diperoleh (Taufik, 2008).

Membran polivinil klorida (PVC) mengandung sekitar 66% bahan pemlastis dan 33% PVC. Bahan pemlastis ditambahkan pada membran untuk menjamin mobilitas ionofor bebas maupun yang berbentuk senyawa kompleks. Bahan pemlastis ini menentukan kepolaran dan sifat-sifat mekanis membran (Taufik, 2008).

## **2.9 Prinsip Pengukuran dengan ESI**

Potensial yang terukur adalah beda potensial antara elektroda selektif ion (ESI) dengan potensial elektroda pembanding (EKJ). Elektroda selektif ion yang paling umum digunakan bekerja dengan prinsip dasar dari sel galvanik dengan mengukur potensial listrik yang dihasilkan oleh membran pada ion tertentu dan dibandingkan dengan elektroda indikator. Kekuatan beda potensial yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi dari ion yang terukur. Potensial sel sebanding dengan potensial elektroda selektif ion (ESI) dikurangi potensial elektroda pembanding (Bailey, 1976). Adapun skema alat pada pengukuran elektroda selektif ion (ESI) dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



**Gambar 1.** Skema pengukuran dengan ESI (Riska, 2018)

Dengan menggunakan membran sebagai sensor kimia, suatu ion secara kuantitatif potensialnya berubah secara reversibel terhadap perubahan aktivitas ion yang ditentukan. Penentuan konsentrasi suatu analit tertentu menggunakan ion selektif elektroda dapat dilakukan dengan pengukuran langsung terhadap konsentrasi atau aktivasi ion yang dikenal dengan teknik potensiometri langsung. Konsentrasi atau aktivasi ion analit ditentukan melalui kurva kalibrasi yang diperoleh dari pengukuran potensial pada konsentrasi ion standar yang telah diketahui (Taufik, 2008).

Menurut Bailey (1976) perbedaan dalam konstruksi membran yang membuat suatu elektroda selektif untuk ion tertentu adalah elektroda membran polimer, elektroda *solid state*, gas elektroda sensing dan elektroda membran kaca.

- a. Elektroda membran polimer adalah elektroda membran yang terdiri atas berbagai pertukaran ion. Bahan-bahan yang dimasukkan ke dalam matriks adalah PVC, polietilena atau karet silikon. Setelah membran terbentuk, bahan

tersebut disegel pada ujung tabung polivinil klorida (PVC). Potensi yang dihasilkan pada permukaan membran berhubungan dengan konsentrasi. Elektroda jenis ini termasuk potasium, kalsium, klorida, *fluoroborate*, nitrat, perklorat, kalium dan kesadahan air.

- b. Elektroda *solid state* adalah elektroda yang memanfaatkan garam anorganik yang relatif tidak larut dalam membran. Elektroda *solid state* ada dalam bentuk homogen atau heterogen. Dalam kedua jenis, potensial dihasilkan pada permukaan membran akibat proses pertukaran ion, contohnya perak, sulfida, timbal dan tembaga.
- c. Gas elektroda sensing adalah gas penginderaan elektroda yang tersedia untuk pengukuran gas terlarut seperti amonia, karbon dioksida, oksida nitrogen dan belerang. Elektroda ini memiliki membran permeabel gas dan solusi buffer internal. Molekul gas berdifusi melintasi membran dan bereaksi dengan larutan buffer serta mengubah pH buffer.
- d. Elektroda membran kaca adalah elektroda yang dibentuk melalui *doping* dari matriks silikon dioksida kaca dengan berbagai bahan kimia.

## **2.10 Kualitas Elektroda Selektif Ion**

Kelayakan suatu elektroda bermembran ditentukan oleh karakteristiknya yaitu harga faktor Nernst, limit deteksi, waktu respon, usia pemakaian dan gangguan dari ion lain (selektivitas). Faktor-faktor tersebut harus ditentukan terlebih dahulu sebelum suatu elektroda digunakan untuk keperluan analisis (Sokalski, 1999).

### **2.10.1 Faktor Nernst**

Bilangan Nernst merupakan nilai sensitivitas alat ukur potensiometri yang ditunjukkan oleh kemiringan dari persamaan garis hubungan antara konsentrasi dari

ion dan potensial sel pada daerah linear. Suatu elektroda selektif ion (ESI) dikatakan baik jika elektroda selektif ion (ESI) tersebut memiliki harga faktor Nernst yang mendekati teoritis. Harga faktor Nernst suatu elektroda selektif ion (ESI) untuk ion monovalen sebesar 59,16 mV/dekade dan untuk kation divalen sebesar 29, 59 mV/dekade (Nurdin, 2012).

### **2.10.2 Limit Deteksi**

Limit deteksi merupakan batas konsentrasi minimum dan konsentrasi maksimum yang mampu dideteksi oleh suatu metode analisa. Nilai limit deteksi menentukan kualitas suatu metode analisa. Semakin kecil limit deteksi suatu metode analisa, maka semakin baik kualitas metode tersebut (Perdana, 2015).

### **2.10.3 Waktu Respon**

Waktu respon adalah waktu yang diperlukan oleh suatu elektroda selektif ion (ESI) untuk memberikan respon potensial yang konstan. Semakin sensitif suatu elektroda selektif ion (ESI) semakin cepat waktu responnya. Waktu respon dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain adanya ion pengganggu dalam larutan, pengadukan dan komposisi membran elektroda selektif ion (Tandiayu, 2006).

### **2.10.4 Kondisi pH Pengukuran**

pH sangat berpengaruh terhadap kinerja dari suatu elektroda selektif ion. Penambahan ion  $H^+$  dan  $OH^-$  akan mempengaruhi proses kesetimbangan antara logam dengan bahan aktif yang digunakan. Elektroda selektif ion tidak dapat bekerja dengan baik pada pH yang terlalu tinggi dan juga pH yang terlalu rendah (Taufik, 2008).

### 2.10.5 Koefisien Selektivitas

Selektivitas merupakan kemampuan elektroda selektif ion (ESI) untuk membedakan antara ion utama dan ion pengganggu dalam larutan yang sama. Derajat selektivitas ion utama ( $i$ ) dan ion pengganggu ( $j$ ) dinyatakan dengan koefisien selektivitas. Jika nilai koefisien selektivitas lebih dari 1 maka elektroda selektif ion (ESI) lebih merespon ion asing daripada ion utama, sebaliknya jika nilai koefisien selektivitas kurang dari 1 maka elektroda selektif ion (ESI) tersebut lebih merespon.

Ada beberapa metode untuk menentukan tetapan selektivitas elektroda ( $K_{ij}^{pot}$ ) sistem potensiometri. Secara umum dibedakan menjadi dua yaitu sistem larutan terpisah dan sistem larutan bercampur. Pada sistem larutan terpisah, saat pengukuran ion utama  $I$  (jumlah ion pengganggu  $j = 0$ ), maka besarnya potensial yang terukur sesuai persamaan (1) (Suyanta, 2013):

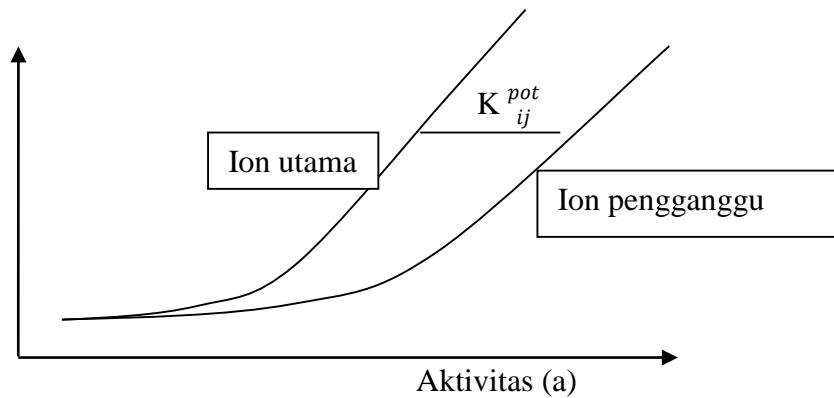
$$E_i = E_o + RT/zF \ln a_i \quad (1)$$

Pada sistem larutan bercampur besarnya potensial yang terukur adalah

$$E^* = E_o + RT/zF \ln (a_i + K_{ij}^{pot} a_j) \quad (2)$$

Metode MPM (*Matched Potential Method*)

Metode MPM pertama kali diusulkan oleh Gadzekpo dan Christian pada tahun 1984. Metode ini diusulkan dengan alasan untuk ion dengan muatan lebih dari satu, pemakaian persamaan *Nicolski – Eisenman* relatif kurang cocok. Secara praktis metode ini dilakukan dengan menambahkan ion utama ( $i$ ) dalam larutan baku dan diukur potensialnya. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan ion pengganggu ( $j$ ). Dari sejumlah konsentrasi ion utama dan ion pengganggu akan didapatkan pola grafik seperti pada Gambar 2:



**Gambar 2.** Perbandingan aktivitas ion utama dan ion pengganggu (Suyanta, 2013)

Besarnya tetapan selektivitas ditentukan berdasarkan rasio dari selisih antara aktivitas ion utama dan ion pengganggu dari dua buah pengukuran. Secara matematis dirumuskan dengan persamaan (3) (Suyanta, 2013):

$$K_{ij}^{pot} = \frac{\Delta a_i}{\Delta a_j} \quad (3)$$

Secara praktis langkah-langkah penentuan tetapan selektivitas dengan metode MPM adalah sebagai berikut (Suyanta, 2013):

- a. Menghitung persamaan garis regresi ion utama
- b. Menentukan konsentrasi ion pengganggu, misal  $[B] = 10^{-2}$  M, yang akan mempunyai nilai potensial tertentu melalui pengukuran (pembacaan potensial larutan) (nilai Y)
- c. Nilai Y dimasukkan dalam persamaan pada nomor 1, maka nilai X dapat dihitung.
- d. Menghitung nilai tetapan selektivitas melalui persamaan:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{X}{10^{-2}} \quad (4)$$

Dengan nilai X yang sudah dihitung maka nilai tetapan selektivitas dapat dihitung ion utama daripada ion asing (Suyanta, 2013).

## 2.11 Ketergantungan ESI pada Komposisi Membran Makrosiklik

Ada dua macam modifikasi elektroda selektif ion (ESI) berbasis makrosiklik elektroda jenis pertama yaitu gabungan suatu cairan membran homogen, dimana terdiri dari suatu lapisan larutan ionofor (makrosiklik) dalam pelarut hidrofobik (fasa aktif) tetap mendukung penyerapan atau diafragma pada ujung batang elektroda. Elektroda jenis kedua yaitu terdiri dari heterogen membran cairan-quasi (Zolotov, 1997). Konstruksi membran yang mengandung polivinil klorida (PVC) adalah lebih umum, terdiri dari 1-7% makrosiklik, 28-33% polivinil klorida (PVC), 60-69% pelarut (*plasticizer*) dan 0,03-2% anion lipofobik (*anionic site*).

Selektifitas potensiometrik elektroda dengan membran makrosiklik harus bergantung secara substansial pada seluruh komposisi membran terutama pada konsentrasi makrosiklik dan jenis pelarut (*plasticizer*). Elektroda selektif ion (ESI) pada komposisi membran bergantung pada:

### a. Pengaruh Konsentrasi Makrosiklik

Pengaruh ini secara normal terjadi ketika bentuk kompleks oleh ionofor dengan prinsip dan gangguan kation-kation yang berbeda dalam komposisinya. Ketergantungan koefisien selektifitas pada konsentrasi makrosiklik (L) dapat dinyatakan dengan persamaan (5) sebagai berikut:

$$\log K_{ij}^{pot} \approx \text{Cons} \pm C_L \quad (5)$$

Jika suatu ion membentuk kompleks dengan komposisi M:L = 1:2, suatu penurunan konsentrasi makrosiklik dalam membran mengurangi selektifitas. Sebaliknya selektifitas dapat menjadi lebih tinggi pada konsentrasi ligan yang lebih rendah dengan komposisi kompleks 1:1.

### b. Pengaruh Anion Lipofobik

Pengaruh penambahan anion lipofobik atau "*anionic site*" tertentu ke dalam membran berdasarkan pada "*neutral carrier*" memperbaiki hampir



semua karakteristik atau sifat elektroda. Telah disarankan bahwa garam seperti natrium tetrafenilborat atau kalium tetrakis(p-klorofenil)borat digunakan sebagai aditif, optimum ratio molar aditif/makrosiklik adalah 0,5 : 2,0 atau 1:4 (Zolotov, 1997).

c. Pengaruh Jenis Pelarut (*Plasticizer*)

Peningkatan konstanta dielektrik dari pelarut membran (*plasticizer*) dapat memperbaiki selektifitas untuk kation-kation bermuatan ganda jika dibandingkan dengan kation bermuatan tunggal. Sebaliknya pelarut yang kurang polar akan menambah selektifitas elektroda untuk kation-kation bermuatan tunggal dan menurunkan gangguan anion dan waktu respon elektroda (Zolotov, 1997).

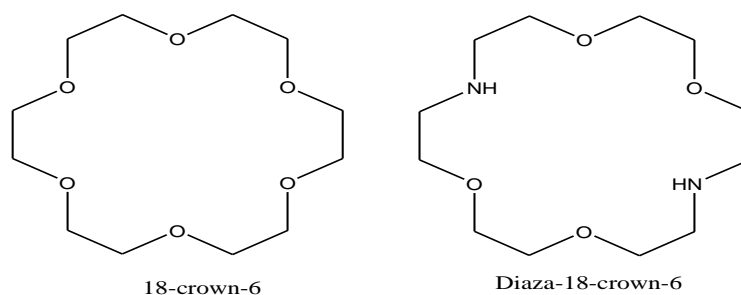
### **2.12 Ionofor 1,4,10,13-Tetraksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DA18C6)**

Senyawa makrosiklik merupakan ligan polidentat dengan atom donor yang melekat pada struktur siklik. Senyawa makrosiklik merupakan senyawa kimia yang memiliki keunikan dan telah banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang seperti dalam bidang medis, lingkungan dan sensor. Sifat-sifat makrosiklik dalam analisis substansi memberikan pengaruh positif. Pembentukan kompleks merupakan salah satu jalan untuk mengikat amina dan senyawa organik lainnya. Kemampuan makrosiklik untuk membentuk kompleks logam yang mudah larut membuat senyawa makrosiklik dapat digunakan sebagai ionofor. Ionofor merupakan komponen elektro aktif dalam sebuah sensor (Azis dkk., 2016).

Menurut Zolotov (1977) senyawa makrosiklik sintesis telah diketahui selama lebih dari 75 tahun, sekalipun potensinya baru terjadi pada tahun 1960-an. Pada kurun waktu tersebut lebih dari 5000 senyawa makrosiklik yang telah dilaporkan, terdiri atas (i) senyawa makrosiklik yang mengandung oksigen (*Crown ether*), (ii) Senyawa makrosiklik yang mengandung nitrogen (*Aza Crown*), dan (iii) Senyawa

makrosiklik yang mengandung sulfur (*Thia Crown*). Senyawa ini biasa bergabung satu sama lain dan dalam tiap-tiap grup ini, senyawa-senyawa disusun berdasarkan peningkatan kompleksitasnya. Ionofor Dibenzil diaza-18-Crown-6 (DBDA18C6) dan Kryptofix 5 merupakan senyawa makrosiklik yang mengandung oksigen dan nitrogen (*Oksaaza Crown Ether*). 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DA18C6) merupakan senyawa makrosiklik yang mengandung oksigen *Crown Ether* yang memiliki rumus kimia  $C_{12}H_{26}N_2O_4$  dengan berat molekul 262,35 g/mol.

Senyawa makrosiklik 1,10, Diaza, 18-Crown-6 memiliki struktur yang hampir sama dengan Dibenzil diaza-18-Crown-6 (DBDA18C6) dan Kriptofix 5 yang mengandung senyawa oksigen dan nitrogen (*Oxaza Crown Ether*). Adapun gambar dari senyawa tersebut sebagai berikut (Azis dkk., 2016) :



**Gambar 3.** Struktur 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DA18C6)

*Crown Ether* adalah polieter makrosiklik yang strukturnya mengandung atom hidrogen, karbon dan oksigen. Setiap atom oksigen dibatasi antara dua atom karbon dan menunjukkan konformasi dengan lubang (sesuai disebut “mahkota”). Nama umum *Crown Ethers* memiliki awalan untuk menentukan jumlah atom dalam siklus dan akhiran untuk menunjuk jumlah atom oksigen dalam siklus. Sebagai contoh, 15 mahkota-5 terdiri dari 15 atom dalam siklus, 5 di antaranya adalah O dan 10 di antaranya adalah C. Sebagai eter, eter mahkota larut dalam pelarut non-polar. Mereka mampu mengikat ikatan solvabilitas yang kuat di rongga tengahnya. Bagian

luar cincin bersifat hidrofobik. Ukuran rongga tengah interior, sistem cincin menyatu dan rantai samping serta kelompok fungsional menentukan kapasitas solvabilitas kation dan kekuatan hidrofobik (Fard dkk., 2009).