

Skripsi

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

SINAR DESI PRATIWI

H3 11 15 007



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

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

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

Oleh:

**SINAR DESI PRATIWI
H3 11 15 007**



MAKASSAR

2019

SKRIPSI

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

Disusun dan diajukan oleh:

**SINAR DESI PRATIWI
H311 15 007**

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 : Sinar Desi Pratiwi
Nomor Mahasiswa : H31115007
Program Studi : Kimia

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang ditulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilalihan tulisan atau pemikiran 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, 18 November 2020



Sinar Desi Pratiwi

PRAKATA

Bismillahirrohmaanirrohim.....

Segala puji hanya bagi Allah SWT, Tuhan semesta alam, Tuhan yang Maha Esa, karena atas berkat, rahmat, taufik dan hidayah-Nya yang tiada terkira besarnya, sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan hasil penelitian dengan judul “**Desain Elektroda Selektif Ion Co(II) menggunakan Ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk Analisis Logam Co(II) pada Sedimen Laut di Pelabuhan Kota Parepare**”.

Shalawat serta salam semoga tetap tercurah kepada junjungan Nabi Muhammad SAW, manusia terbaik sepanjang masa, yang telah menjadi guru terbaik dan menjadi suri tauladan bagi umat Islam di seluruh dunia.

Kepada kedua orangtua saya, Bapak **Awaluddin** dan Ibu **Jumlati**, serta Ibu **Hj. Hasna**, terima kasih untuk setiap kasih sayang, semangat, perhatian, dukungan baik moril maupun materil, dan untuk setiap doa yang senantiasa dan tak henti-hentinya diberikan kepada saya. Semoga Allah SWT selalu melimpahkan rahmat, kesehatan, karunia, dan keberkahan bukan hanya di dunia tapi juga di akhirat In Syaa Allah. Terima kasih pula kepada adik saya satu-satunya, **Alm. Ilham Pratama**, yang senantiasa menjadi penyemangat saya disetiap harinya. Semoga Allah SWT senantiasa memberikanmu tempat yang paling indah di sisi-Nya Aamiin, In Syaa Allah.

Terima kasih kepada ayahanda **Prof. Dr. Abd Wahid Wahab M.Sc**, selaku pembimbing utama dan ayahanda **Drs. L. Musa Ramang, M.Si**, selaku pembimbing pertama yang menjadi orangtua di kampus dan senantiasa meluangkan waktu, tenaga, dan pikirannya dalam membimbing dan memberikan arahan yang baik.

Penulis juga tak lupa mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada:

1. Ayahanda **Dr. Eng Amiruddin** selaku dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin beserta semua staf pegawai.
2. Ayahanda **Drs. Abdul Karim M.Si** selaku ketua departemen kimia dan Ibu **St. Fauziah, S.Si, M.Si** selaku sekretaris departemen kimia dan semua dosen-dosen kimia serta staf pegawai.
3. **Dr. Indah Raya, M.Si** dan **Abdur Rahman Arif, S.Si, M.Si**, selaku dosen penguji ujian sarjana kimia.
4. **Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc**, selaku kepala Laboratorium Kimia Analitik.
5. Analis Laboratorium **Kak Anti, Kak Fibhy, Kak Linda, Ibu Tini, Pak Sugeng, dan Pak Iqbal**. Terkhusus untuk **Kak Fibhy** terima kasih atas segala saran-saran dan bantuan serta motivasinya.
6. Partner Penelitian, **Rezki Amaliah**, terima kasih atas kesabaran dan kerjasamanya beberapa bulan terakhir ini.
7. Rekan-rekan penelitian di Laboratorium Kimia Analitik, **Kholia, Niluh, Iqri, Syafril, Aini, Gusnita, Putu, Yogie, Alex, dan Iranda**.
8. Sahabat-sahabatku, **Avangers Hijrah, Siti Saenab, Zafira, Chycy, Fajriah, Annisa, Putri, Cukke, Kholia, Auliyani, Wirda, Rosida, Putu, Yogie, Khaeril, Irwan, Magattang, dan Gunawan**. Banyak-banyak terima kasih atas bantuannya selama kuliah, yang selalu ada disetiap saya membutuhkan, selalu ada di setiap cerita manis maupun pahit. Semoga Allah SWT, senantiasa memberikan keberkahan dalam hidup kalian.
9. Sahabat-sahabatku, **Anisa Iqriyah, Rezky Amaliah, Andi Adillah, Angie Febiola, dan Daniel Hendrik**. Terimakasih masih bertahan dari-masih mahasiswa baru hingga kelak nanati.

10. Saudara-saudara dekatku, **POLIHENDRA 2015**, teman seperjuangan setanah air, terimakasih atas setiap ajakannya di setiap kegiatan yang walau lelah tapi tak henti-hentinya, semoga Allah SWT meridoi setiap ilmu yang kita dapat bersama. Kami Seutuhnya.
11. Saudara-saudaraku, **MIPA 2015**, yang luar biasa. Terima kasih atas kebersamaannya selama ini. Salam, Use Your Mind Be The Best.
12. Organisasi, **HMK FMIPA Unhas**, ” yang telah menjadi wadah bagi saya mengembangkan pengetahuan diluar ilmu perkuliahan, dan kakak - kakak angkatan 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 dan adik-adik 2016, 2017, 2018 dan 2019 yang senantiasa berbagi ilmu pengetahuan dan pengalaman.
13. Organisasi “**BEM FMIPA Unhas**” yang telah menjadi wadah untuk bertukar pikiran sesama teman–teman, kakak-kakak serta adik-adik.
14. Kepada semua pejantan-pejantan yang telah dan sempat hadir di kehidupan awal hingga akhir perkuliahan, terimakasih atas kenangan indah nya bos, kalian sungguh sangat tidak bermanfaat, ew.
15. Semua pihak yang telah banyak membantu penulis selama menyelesaikan penelitian, terima kasih.

Penulis sadar bahwa laporan hasil penelitian ini tidak sempurna dan banyak kekurangan baik materi maupun teknik penulisannya, karena sejatinya kesempurnaan hanyalah milik Allah. Oleh karena itu, penulis berharap saran dan kritikan yang bersifat membangun dari pembaca.

Akhir kata penulis berharap semoga laporan hasil penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi siapa saja dalam pengembangan ilmu pengetahuan kimia khususnya bidang kimia analitik.

Makassar, November 2020

Penulis

ABSTRAK

Elektroda Selektif Ion (ESI)-Co(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 NPOE 58 : PVC 30 : ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana 8 : KTCPB 4 dalam pelarut tetrahidrofur (THF). ESI-Co(II) berbasis ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana menunjukkan harga faktor Nernst 29,25 mV/dekade; kisaran konsentrasi pengukuran 10^{-4} M - 10^{-1} M; limit deteksi 0,22 ppm; waktu respon 60,39 – 219,93 detik; pH optimum 6; selektifitas kerjanya terhadap ion pengganggu Ni^{2+} dan Fe^{2+} relative tidak mengganggu. Pengaplikasian ESI-Co(II) tipe kawat terlapis berbasis ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana pada analisis sampel sedimen di pelabuhan Kota Parepare diperoleh pada sedimen A yaitu: 0,29 ppm; sedimen B: 0,37 ppm dan sedimen C: 0,60 ppm. Adapun sebagai pembandingan digunakan metode Spektrofotometer Sarapan Atom (SSA) dengan hasil analisis pada sedimen A yaitu: 0,30 ppm; sedimen B: 0,38 ppm dan sedimen C: 0,61 ppm.

Kata Kunci: Elektroda Selektif Ion, Ion Co^{2+} , Ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana, Analisis Potensiometri

ABSTRACT

The Cobalt (II) ion selective electrode of covered wire type based on ionophore *1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclo-octadecane*, supported by a mixture Polyvinylchloride (PVC) as a polymer, with ratio of NPOE 58 : PVC 30 : *1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclo-octadecane* 8 : KTCPB 4 dissolved in tetrahydrofuran (THF) solvent. ISE-Co(II) based on ionophore *1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclo-octadecane* showed a Nernst Factor 29,25 mV/decade; the range of measurement concentration 10^{-4} M - 10^{-1} M; the limit of detection 0,22 ppm; response time 60,39 – 219,93 second; optimum pH 6; selectivity performance against foreign ions Ni^{2+} and Fe^{2+} is relatively unobtrusive. The application of ISE-Co(II) based on ionophore *1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclo-octadecane* the analysis sediment samples in the port of Parepare obtained in Sediment A namely: 0,29 ppm; sediment B: 0,37 ppm and sediment C: 0,60 ppm. As for comparison, the Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) method is used with result of analysis on A sediment namely: 0,30 ppm; sediment B: 0,38 ppm and sediment C: 0,62 ppm.

Keywords: *Ion Selective Electrodes, Co^{2+} ion, ionophore 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclo-octadecane, Potentiometric 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
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	6
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian	6
1.3.1 Maksud Penelitian.....	6
1.3.2 Tujuan Penelitian	7
1.4 Manfaat Penelitian	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1 Sedimen Laut	8
2.2 Logam dalam Sedimen	9
2.3 Logam Berat	9
2.4 Kobalt (Co).....	11
2.5 Sensor Kimia	12

2.6 Potensiometri.....	13
2.7 Elektroda Selektif Ion	15
2.8 Membran Selektif Ion	18
2.9 Ketergantungan ESI pada Komposisi Membran Makrosiklik.....	19
2.10 Ionofor 1, 4,10, 13-Tetraoksa-7, 16-diazasiklo-oktadekana (DA18C6).....	21
2.11 Prinsip Pengukuran dengan ESI.....	23
2.12 Kualitas Elektroda Selektif Ion	24
2.12.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran.....	24
2.12.2 Limit Diteksi.....	25
2.12.3 Waktu Respon.....	26
2.12.4 Usia Elektroda.....	26
2.12.5 Koefisien Selektifitas.....	27
2.13 Senyawa Makrosiklik.....	28
BAB III METODE PENELITIAN	29
3.1 Bahan Penelitian	29
3.2 Alat Penelitian	29
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian.....	29
3.4 Prosedur Penelitian	30
3.4.1 Pembuatan Membran berbasis PVC	30
3.4.2 Desain Elektroda Kawat Terlapis (EKT)	30
3.4.3 Pembuatan Elektroda Referensi Ag/AgCl.....	31
3.4.4 Pembuatan Larutan Standar Co ²⁺ ESI.....	31
3.4.5 Pembuatan Larutan Induk Co ²⁺ 1.000 ppm AAS.....	32
3.4.6 Pembuatan Larutan Induk Co ²⁺ 100 dan 10 ppm AAS	32

3.4.7 Pembuatan Larutan Standar Co^{2+} AAS	32
3.4.8 Pengamatan Potensial.....	32
3.4.9 Uji Kinerja ESI-Co(II)	33
3.4.10 Sampling dan Preparasi Sampel.....	35
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	36
4.1 Komposisi Membran Optimum	36
4.2 Uji Kualitas ESI-Co(II).....	37
4.2.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran.....	37
4.2.2 Limit Deteksi	39
4.2.3 Waktu Respon.....	41
4.2.4 Pengaruh pH	42
4.2.5 Koefisien Selektivitas.....	43
4.3 Analisis Logam Co menggunakan ESI-Co(II) dan AAS	44
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	47
5.1 Kesimpulan.....	47
5.2 Saran.....	47
DAFTAR PUSTAKA	48
LAMPIRAN	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Bagan Pengukuran dengan Potensiometer.....	14
2. Struktur 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DA18C ...	22
3. Elektroda Kawat Terlapis (EKT).....	31
4. Kurva Potensial (mV) terhadap $-\log \text{Co}^{2+}$	39
5. Kurva Penentuan Limit Deteksi ESI Co^{2+}	40

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Komposisi Membran.....	30
2. Perbandingan komposisi membran ESI-Co ²⁺ terhadap nilai faktor Nernst	36
3. Faktor Nernst dan Kisaran Pengukuran ESI-Co(II) 10 ⁻⁸ M - 10 ⁻¹ M .	38
4. Waktu respon ESI-Co(II) terhadap pengukuran larutan standar Co(II).....	41
5. Faktor Nernst ESI Co(II) terhadap -Log Co ²⁺ pada berbagai variasi pH.....	42
6. Data Hasil Perhitungan Koefisien Selektivitas K_{ij}^{pot} Ion Pengganggu	44
7. Hasil Analisis Logam Co menggunakan ESI-Co(II).....	45
8. Hasil Analisis Logam Co menggunakan SSA.....	45

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Peta Lokasi Pengambilan Sampel.....	52
2. Foto Penelitian.....	53
3. Rangkaian Peralatan dalam Pengukuran ESI	56
4. Skema Pembuatan Membran.....	57
5. Skema Kinerja Pembuatan ESI-Co(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 Nernst).....	61
9. Tabel Hasil Perhitungan Koefisien Selektivitas	62
10. Data Hasil Pengukuran Co(II) dengan Metode ESI.....	63
11. Data Hasil Pengukuran Kadar Co(II) dengan Metode AAS	65
12. Data Perbandingan Hasil Analisis Metode Potensiometri dan AAS .	65

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Simbol/Singkatan

ATIDA	= 2-Amino-5(hydroxynaphthylazo-1')-1,3,4-thiadiazole
ATSDR	= <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
DBDA18C6	= N,N'-Dibenzil-1,4,10,13-tetraoksana-7,16-diazasiklodekana
DA18C6	= 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana
EKJ	= Potensial Elektroda Pembanding
EPA	= <i>Environmental Protection Agency</i>
ESI	= Elektroda Selektif Ion
ESM	= Elektroda Selektif Molekul
i	= Ion Utama
j	= Ion Pengganggu
KTCPB	= Kalium tetraksi-klorofenil borat
MPM	= <i>Matched Potential Measure</i>
mV	= Milivolt
NPOE	= Nitro fenil oktil eter
OHSA	= <i>The Occupational Health and Safety Administration</i>
Ppm	= Part per million
PVC	= Polivinil klorida
R	= Regresi Linear
S	= Faktor Nernst
THF	= Tetrahidrofur

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Lautan Indonesia lebih besar dibandingkan dengan luas daratannya, yaitu satu pertiga luas Indonesia adalah daratan dan dua pertiga luas Indonesia adalah lautan. Kekayaan alam yang berada dilaut tersebut meliputi daerah perairan dan daerah dasar laut serta tanah dibawahnya. Kekeyaan alam yang berada didaerah dasar laut dan tanah dibawahnya meliputi non hayati, yaitu bahan tambang seperti gas, logam, minyak bumi dan lain-lain. Sedangkan kekayaan alam yang berada didaerah perairan meliputi kekayaan hayati, yaitu biota laut seperti flora dan fauna. Laut juga menerima bahan-bahan yang terbawa oleh air dari limbah rumah tangga, tumpahan minyak, limbah industri, bahan buangan dari kapal dan masih banyak lagi bahan buangan lainnya sehingga membentuk pencemaran logam (Wahab, 2006).

Salah satu kawasan andalan perairan yang berada di Sulawesi Selatan yaitu Perairan Parepare. Selain sebagai pusat pelayanan jasa pelabuhan juga digunakan sebagai pendistribusian minyak, kawasan pengembangan industri, bongkar muat barang, budidaya sistem pemukiman serta pengembangan sektor pangan sehingga sangat berpotensi timbulnya pencemaran (Wahab dan Mutmainnah, 2005). Keberadaan logam berat pada sedimen dapat menjadi polutan apabila konsentrasinya melebihi ambang batas yang ditentukan. Logam berat masuk ke badan air dan mengendap pada sedimen terjadi karena tiga tahap, yaitu adanya

curah hujan, adsorpsi dan penyerapan oleh biota laut (Susantoro dkk., 2015). Logam berat pada lingkungan perairan akan diserap oleh partikel dan kemudian terakumulasi di dalam sedimen. Logam berat memiliki sifat mengikat partikel lain dan bahan organik kemudian mengendap didasar perairan dan bersatu dengan sedimen lainnya. Hal ini menyebabkan konsentrasi logam berat di dalam sedimen biasanya lebih tinggi daripada di perairan (Fajri, 2001 dalam Susantoro dkk., 2015).

Selain mempengaruhi kualitas air sehingga kondisi lingkungan tidak sesuai lagi dengan peruntukannya, logam berat juga mempengaruhi sumber daya hayati perairan, karena logam berat bersifat akumulatif pada tubuh biota (Imanudin 2012). Menurut Darmono (1995) akumulasi terjadi karena proses absorpsi logam berat ke dalam tubuh melalui saluran pernafasan dan pencernaan. Logam berat akan terakumulasi dalam jaringan tubuh bahkan menyebabkan kematian organisme tersebut. Logam berat yang sering didapatkan seperti timbal (Pb), cadmium (Cd), raksa (Hg), krom (Cr), nikel (Ni), kobalt (Co), mangan (Mn), tembaga (Cu) dan timah (Sn) (Alfa,2003).

Logam kobalt (Co) banyak digunakan dalam industri sebagai bahan campuran pada pembuatan mesin pesawat/kapal, magnet, alat pemotong atau penggiling, pewarna kaca, keramik dan cat (Cotton dan Wilkinson, 1988). Logam kobalt dapat membahayakan karena bersifat toksik dan karsinogenik dengan nilai ambang batas logam kobalt yaitu 0,1 mg/L (SNI, 2005). Paparan dalam tingkat tinggi logam berat Co secara terus-menerus kedalam tubuh dapat menyebabkan kerusakan pada sel-sel dalam tubuh. Selain itu dapat juga terjadi sindrom radiasi

akut yang meliputi mual, muntah, diare, pendarahan dan bahkan kematian (ATSDR, 2008).

Upaya pencegahan pencemaran logam berat ke dalam lingkungan perlu dilakukan. Oleh karena itu, pengontrolan dan analisis limbah menjadi kegiatan rutin saat ini. Salah satu upaya yang dilakukan untuk mengontrol keberadaan logam berat adalah dengan menggunakan SSA. Analisis keberadaan logam berat dengan menggunakan SSA (Spektrometri Serapan Atom) dan ICP (*Inductively Coupled Plasma*) telah banyak dilakukan namun metode tersebut memerlukan biaya yang cukup besar. Sehingga perlu penelitian yang mengarah pada penyederhanaan teknik dan instrumen analisis dengan biaya analisis yang lebih murah. Teknik yang berkembang cukup pesat untuk analisis keberadaan logam berat adalah penggunaan elektroda selektif ion (Ni'am, 2012).

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, mudah dan cukup akurat sehingga dapat dibawa ke lapangan dengan tingkat selektivitas yang cukup tinggi. Selain itu, jangkauan pengukuran yang luas dan tidak membutuhkan sampel dalam jumlah yang banyak (Camman, 1979; Bailey, 1976).

Potensiometri merupakan salah satu teknik analisis elektrokimia yang didasarkan pada hubungan antara potensial sel dengan konsentrasi spesi kimia dari potensial antara dua elektroda. Metode ini didasarkan pada pengukuran arus listrik sebagai fungsi perubahan potensial listrik yang diterapkan pada sel elektrolisis

(Agustiani, 2007). Analisis dengan menggunakan potensiometrik dapat menentukan 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 dan Brett, 1993).

Perkembangan ESI dengan menggunakan membran termasuk cukup pesat karena memiliki kelebihan yaitu memberi respon selektif terhadap ion target yang dapat meningkatkan akurasi penganalisan secara kuantitatif (Koryta dan Stulik, 1998). Membran yang digunakan harus bersifat inert terhadap larutan uji, selektif terhadap ion tertentu, dan memiliki kepekaan yang baik. Namun secara umum timbulnya potensial membran disebabkan oleh perbedaan konsentrasi antara dua larutan elektrolit yang dipisahkan oleh membran (Pungor, 1998). Komponen aktif membran pada umumnya adalah ionofor dan anion tanding. Komponen ini biasanya merupakan turunan tetrafenilborat yang dimasukkan pada matriks pendukung polivinil klorida (PVC) dengan pelarut yang disebut pmlatis (Zolotov, 1997).

Penggunaan pmlastis dan PVC pada umumnya adalah 2:1, sehingga diperoleh membran dengan sifat fisik yang optimal dan memiliki mobilitas yang tinggi. Ionofor larut dalam pelarut organik dapat membentuk kompleks dan berada dalam bentuk kesetimbangan dengan kation tertentu sehingga ESI-ionofor sangat selektif terhadap kation tertentu terutama logam (Zolotov, 1997). Kelayakan suatu elektroda bermembran ditentukan oleh beberapa parameter seperti; faktor Nerst, 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 dkk, 1999).

Senyawa makrosiklik dapat digunakan sebagai ionofor pada ESI karena memiliki kemampuan untuk membentuk kompleks logam yang mudah larut sehingga dapat digunakan sebagai pengompleks, seperti yang telah dilakukan oleh Ismail (2012) menggunakan Kryptofix 5 sebagai ionofor dalam analisis logam merkuri dan Wahab (2006) yang memanfaatkan DBDA18C6 sebagai ionofor dalam analisis logam Hg, Cd dan Zn. Elektroda selektif ion logam berat khususnya ESI-Co(II) dengan menggunakan ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana memiliki potensi untuk dikembangkan sebagai ionofor dalam sensor berbasis ESI karena memiliki struktur yang hampir sama dengan DBDA18C6 dan Kryptofix 5 yang merupakan senyawa makrosiklik yang mengandung oksigen dan nitrogen (*Oxaza Crown Ether*) (Azis dkk., 2016).

Elektroda selektif ion yang telah dibuat dan dipublikasikan antara lain penelitian Novitasari dkk., (2016) ESI Pb(II) menggunakan ionofor SPCE (*screen printed carbon electrode*) menghasilkan faktor Nernts 24,35 mV/dekade dengan kisaran konsentrasi 0,032 hingga 0,322 ppm, sedangkan dari penelitian yang dilakukan Wardak (2008) ESI Co(II) menggunakan ionofor *2-Amino-5(hydroxynaphthylazo-1')-1,3,4-thiadiazole* (ATIDA) menghasilkan faktor Nerntst 30,1 mV/dekade, limit deteksi $1,5 \times 10^{-6}$ mol/L, dan rentang konsentrasi linear $1 \times 10^{-1} - 4,0 \times 10^{-6}$ M. Faktor Nerst dari ESI Pb(II) dan ESI(Co) tersebut masih belum ideal, hal ini dapat disebabkan oleh sifat hidrofilik yang menyebabkan molekul air masuk ke dalam membran sehingga membran akan mengembang. Molekul air tersebut menimbulkan peluruhan senyawa aktif pada membran, berdasarkan masalah tersebut telah dilakukan penelitian menggunakan ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana sebagai pengganti ionofor ATIDA.

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-Co(II) menggunakan ionofor senyawa 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekan untuk menganalisis kadar logam berat khususnya logam kobalt (Co) di sekitar pelabuhan Parepare.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana komposisi membran yang optimum dalam pembuatan membran ESI-Co(II) tipe kawat berlapis berbasis 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar logam Co(II)?
2. bagaimana nilai karakteristik Elektroda Selektif Ion (ESI)-Co(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk menentukan kadar logam Co(II)?
3. bagaimana kinerja Elektroda Selektif Ion (ESI)-Co(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar logam ion Co 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-Co(II) serta mengetahui karakteristik dan kinerja Elektroda Selektif Ion (ESI)-Co(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar Co(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-Co(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar logam Co(II).
2. menentukan Elektroda Selektif Ion (ESI)-Co(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana untuk penentuan kadar logam Co(II).
3. menentukan kinerja Elektroda Selektif Ion (ESI)-Co(II) menggunakan ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana dalam penentuan ion logam berat Co^{2+} dan membandingkan dengan instrumen Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)?

1.4 Manfaat Penelitian

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

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sedimen Laut

Menurut Ponce (1989), sedimen adalah produk disintegrasi dan dekomposisi batuan. Disintegrasi mencakup seluruh proses dimana batuan yang rusak/pecah menjadi butiran-butiran kecil tanpa perubahan substansi kimiawi. Dekomposisi mengacu pada pemecahan komponen mineral batuan oleh reaksi kimia. Dekomposisi mencakup proses karbonasi, hidrasi, oksidasi dan solusi. Karakteristik butiran mineral dapat menggambarkan properti sedimen, antara lain ukuran (*size*), bentuk (*shape*), berat volume (*specific weight*), berat jenis (*specific gravity*) dan kecepatan jatuh/endap (*fall velocity*).

Komposisi sedimen pantai dan dasar laut dipengaruhi oleh berbagai hal, baik kondisi geologi, morfologi, iklim, maupun proses yang bekerja. Proses yang paling berpengaruh terhadap sedimentasi di daerah pantai dan perairan dangkal adalah pasokan sedimen dari sungai, gelombang, pasang-surut, arus sejajar pantai, arus tegak lurus pantai, dan sebagainya. Secara umum, komposisi sedimen pantai dan perairan dangkal di daerah subtropis dan pulau gunung api didominasi oleh kuarsa, feldspar dan mineral berat sedangkan di daerah tropis didominasi oleh cangkang dan fragmen cangkang dan juga oolit (Komar, 1998).

Menurut Hutabarat dan Evans (1984), sedimen dapat diklasifikasikan berdasarkan asalnya menjadi 3 bagian yaitu, (1) sedimen *Lithogenous* yaitu sedimen yang partikelnya bersal dari pengikisan batu-batuan di darat, (2) sedimen *Biogenous* yaitu sedimen yang partikelnya berasal dari sisa-sisa rangka organisme hidup, (3) sedimen *Hydrogeneus* yaitu sedimen yang partikelnya bersal dari hasil reaksi kimia dalam air laut.

2.2 Logam dalam Sedimen

Secara umum, kandungan logam berat di sedimen lebih tinggi dari kandungan logam berat di air. Hal ini disebabkan karena logam berat mempunyai sifat yang mudah mengikat dan mengendap di dasar perairan dan bersatu dengan sedimen. Logam berat juga mempunyai sifat yang mudah mengikat bahan organik dan mengendap di dasar perairan dan bersatu dengan sedimen sehingga kadar logam berat dalam sedimen lebih tinggi dibanding dalam air (Hutagalung, 1991). Pengendapan logam berat di suatu perairan terjadi karena adanya anion karbonat hidroksil dan klorida (Hutagalung, 1984).

Beberapa sumber utama pemasukan logam ke lingkungan perairan yaitu melalui kegiatan pertambangan, limbah rumah tangga dan aliran perkotaan serta limbah industri yang semuanya itu adalah kegiatan manusia. Logam juga dapat memasuki hidrosfir secara alami, kegiatan gunung berapi merupakan mekanisme pelepasan terbesar yang sangat berpengaruh terhadap susunan kimiawai ekosistem laut dan air tawar. Bahan cemar yang masuk dalam lingkungan laut akan mengalami tiga kasus proses terakumulasi yaitu proses fisika, kimia dan biologis (Kunarso, 1991).

2.3 Logam Berat

Pada sistem periodik, 80 dari 109 unsur tergolong sebagai unsur logam. Logam terdiri atas dua golongan, logam berat dan logam ringan. Logam berat adalah unsur yang beratnya lebih dari 5 gram untuk setiap cm^3 , atau logam yang beratnya dalam 1 cm^3 adalah lima kali lebih berat daripada air. Logam yang beratnya kurang dari 5 gram termasuk logam ringan (Darmono, 1995). Menurut Setiawan (2013),

faktor yang menyebabkan logam berat termasuk dalam kelompok zat pencemar berbahaya karena logam berat mempunyai sifat yang tidak dapat terurai (*non-degradable*) dan mudah diabsorpsi.

Logam berat yang masuk dalam perairan akan terakumulasi dalam sedimen, kemudian terakumulasi dalam tubuh biota laut, baik melalui insang maupun melalui rantai makanan dan akhirnya akan sampai pada manusia. Fenomena ini dikenal sebagai bioakumulasi yakni proses biologi yang terjadi pada organisme dengan mengendapkannya logam berat pada tubuh organisme melalui rantai makanan sehingga biota yang mencari makanan di dasar perairan (udang, kerang, kepiting) memiliki peluang yang besar untuk terkontaminasi, maka dapat merusak sistem biokimia dan merupakan ancaman serius kesehatan manusia dan hewan (Khan dkk., 2009).

Logam berat termasuk ke dalam golongan logam dengan kriteria yang sama dengan logam-logam lainnya. Perbedaannya terletak pada pengaruh yang dihasilkan bila logam berat tersebut membentuk ikatan atau masuk ke dalam tubuh organisme hidup. Umumnya logam berat bersifat racun, namun demikian dalam jumlah kecil logam berat dibutuhkan oleh tubuh, sifat racunnya akan timbul bila dalam kadar yang relatif tinggi. Logam berat yang masuk ke dalam lingkungan hidup umumnya berasal dari kegiatan manusia, baik yang ada di daratan maupun di lautan sendiri dan membahayakan apabila masuk dalam sistem metabolisme dalam jumlah yang melebihi ambang batas. Pencemaran logam ini merupakan masalah lingkungan yang sangat penting karena logam tidak dapat terdegradasi, akan mengalami pengenceran, pengendapan dan dispersi (Chaturvedi, 2004).

2.4 Kobalt (Co)

Logam kobalt merupakan unsur kimia yang memiliki lambang Co dan nomor atom 27. Ketersediaan unsur kimia kobalt terdapat dalam banyak formulasi seperti kertas perak, dan kawat. Unsur kobalt di alam terdapat dalam bentuk senyawa seperti mineral kobalt glans (CoAsS), Linalit (Co_3S_4), Smaltit (CoAs_2) dan eritrit. Logam kobalt banyak terdapat berikatan dengan nikel, perak, timbal, tembaga dan biji besi, yang didapatkan dari hasil samping produksi. Logam kobalt juga dapat dijumpai pada meteorit. Logam kobalt banyak digunakan dalam industri sebagai bahan campuran pada pembuatan mesin pesawat, magnet, alat pemotong atau penggiling, pewarna kaca, keramik dan cat (Cotton dan Wilkinson, 1988).

Logam kobalt termasuk ke dalam logam transisi yang terdapat pada golongan VIII B. Logam kobalt yang memiliki bilangan oksidasi +2 dan +3 mudah larut ke dalam asam-asam mineral encer, tetapi pada bilangan oksidasi +2 logam kobalt didapatkan relatif secara stabil (Cotton dan Wilkinson, 1988).

Dalam larutan air, logam kobalt dikenal sebagai ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dan $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, akan tetapi kobalt(III) bersifat oksidator dalam larutan air. Hal ini terjadi kecuali logam kobalt berada pada lingkungan asam, dimana logam kobalt tersebut dapat terurai dengan cepat karena kobalt(III) mengoksidasi air dengan cara membebaskan gas di oksigen. Beberapa oksida logam golongan ini yang dikenal yaitu kobalt(III) $-\text{CoO}$, campuran kobalt(II) dan kobalt(III) $-\text{Co}_3\text{O}_4$. Senyawa CoO berupa serbuk hijau dapat diperoleh melalui pemanasan logam dalam udara, dengan uap air, pemanasan hidroksida karbonat atau nitrat dalam kondisi tanpa udara (Sugiyarto dkk, 2010).

Kobalt termasuk ke dalam unsur renik yang dibutuhkan dalam pertumbuhan dan reproduksi pada tumbuhan dan hewan. Bersama dengan ion logam lainnya, 23 (misalnya tembaga, seng, besi dan magnesium), kobalt dibutuhkan oleh enzim sebagai koenzim yang berfungsi untuk mengikat molekul substrat (Effendi, 2003). Akan tetapi ion logam ini dapat menggantikan ion logam tertentu yang berfungsi sebagai kofaktor dari suatu enzim, sehingga dapat menurunkan fungsi enzim tersebut bagi tubuh (Darmono, 2001).

Batas-batas konsentrasi kobalt yang membahayakan kesehatan manusia telah ditetapkan oleh pemerintah federal (ATSDR, 2008) seperti:

- a. *Environmental Protection Agency* (EPA) menetapkan batas maksimal konsentrasi kobalt dalam air minum adalah 0,2 mg/L.
- b. *The Nuclear Regulatory Commission* menetapkan batas maksimal konsentrasi kobalt radioaktif di ruang kerja adalah $7 \times 10^{-8} \mu\text{Ci/mL}$ untuk ^{60}Co
- c. *The Occupational Health and Safety Administration* (OHSA) menetapkan batas maksimal bagi pekerja yang terpapar dengan kobalt secara langsung adalah $0,1 \text{ mg/m}^3$ selama 8 jam kerja sehari dan 40 jam kerja selama 1 minggu.

2.5 Sensor Kimia

Sensor adalah komponen yang digunakan untuk mendeteksi suatu besaran fisik menjadi besaran listrik sehingga dapat dianalisa dengan rangkaian listrik tertentu. Hampir seluruh peralatan elektronik yang ada mempunyai sensor didalamnya. Pada saat ini, sensor tersebut telah dibuat dengan ukuran sangat kecil ini memudahkan pemakaian dan menghemat energi (Rusmandi dan Dedy, 2001).

Semua sensor kimia terdiri atas transduser 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 potensiometri, 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 (Hulanicki dkk., 1991).

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 analisis ini mengaplikasikan secara langsung persamaan Nernst dengan cara pengukuran potensial dua elektroda yang tidak terpolarisasi pada kondisi arus nol. Persamaan Nernst memberikan hubungan antara potensial relatif suatu elektroda dan konsentrasi spesies ioniknya yang sesuai dalam larutan. Dengan pengukuran potensial reversibel suatu elektroda maka perhitungan aktivitas atau konsentrasi suatu komponen dapat dilakukan (Camman, 1979).

Ada dua jenis potensiometri, yaitu jenis pertama, yang mengukur secara langsung besarnya potensial elektroda yang timbul dari aktifitas ion aktif yang sedang dipelajari, dan jenis kedua yang mengukur perubahan gaya gerak listrik akibat penambahan titran ke dalam sampel (Willard dkk, 1988). Potensial suatu elektroda tidak dapat diukur tersendiri tetapi dapat ditentukan dengan menggabungkan elektroda indikator dengan elektroda pembanding yang mempunyai harga potensial tetap selama pengukuran (Evans, 1991).

Ketika reaksi terjadi pada kondisi tidak standar maka potensial selnya ditentukan dengan menggunakan persamaan Nernst (Anderson dan Tissue, 1997) .

$$E_{\text{sel}} = E^{\circ}_{\text{sel}} - \frac{RT}{nF} \ln(K_{\text{eq}}) = E^{\circ}_{\text{sel}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a]_{\text{oksidasi}}}{[a]_{\text{reduksi}}} \quad (1)$$

Keterangan:

E_{sel} = potensial sel,

R = tetapan gas ideal (8,314 J/Kmol)

K_{eq} = konstanta keseimbangan

T = temperatur (K)

F = bilangan Faraday (96487 C/mol)

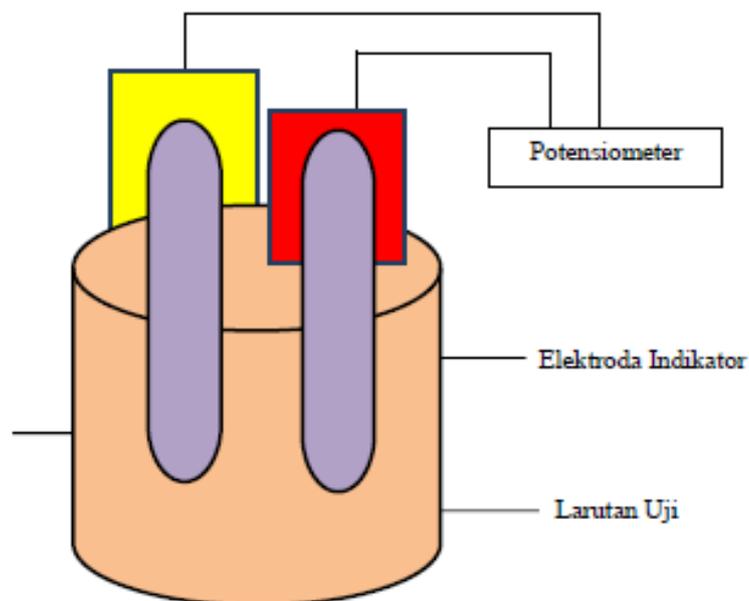
n = jumlah elektron yang digunakan dalam reaksi

Alat-alat yang diperlukan dalam metode potensiometrik adalah (1)

elektroda pembanding (*reference electrode*), (2) elektroda indikator (*indicator electrode*), dan (3) alat pengukur potensial (Gambar 1). Elektroda indikator

Elektroda
Pembanding

membran diklasifikasikan menjadi dua kelompok yaitu elektroda selektif ion dan elektroda selektif molekul (Hendayana, 1994).



Gambar 1. Bagan Pengukuran dengan Potensiometer (Evens. 1991).

Elektroda pembanding (*reference electrode*), merupakan elektroda tunggal yang harga potensial selnya diketahui, konstan dan sama sekali tidak peka terhadap komposisi larutan yang sedang diteliti (Underwood and Day, 1999). Elektroda pembanding yang ideal harus memenuhi beberapa persyaratan yaitu: reversibel, memenuhi persamaan Nernst, menghasilkan potensial yang konstan, tidak terlalu berpengaruh oleh perubahan temperatur, dan dapat kembali ke potensial aslinya setelah di ujicobakan dengan arus yang kecil. Elektroda Ag/AgCl dan kalomel mendekati keadaan ideal ini. Elektroda ini lebih mudah digunakan dalam laboratorium karena praktis dan kemudahan pemeliharaannya (Skoog dkk, 1998).

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. Empat elektroda logam yang dikenal yaitu, elektroda jenis pertama, elektroda jenis kedua, elektroda jenis ketiga dan elektroda redoks. Sedangkan elektroda membran terdiri atas 2 macam yaitu, Elektroda Selektif Ion (ESI) dan Elektroda Selektif Molekul (ESM) (Khopkar, 1990).

2.7 Elektroda Selektif Ion

Elektroda Selektif Ion (ESI) merupakan suatu alat yang digunakan untuk menentukan secara kuantitatif dari ion-ion, molekul-molekul, atau spesi-spesi tertentu, karena elektroda tersebut merupakan elektrokimia yang akan berubah secara reversible terhadap perubahan keaktifan dari spesi-spesi yang akan diukur

(Atika, 1994). Pada dasarnya cara analisis dengan menggunakan elektroda selektif ion adalah menentukan potensial dari larutan yang akan diukur sehingga penentuan dengan cara ini termasuk di dalam metode potensiometri (Agustiani, 2007). ESI mengukur aktivitas ion-ion spesifik yang larut dalam sebuah larutan pada potensial listrik yang dapat diukur oleh sebuah voltmeter atau pH meter. Secara teori, tegangan bergantung pada logaritma dan aktivitas ionik menurut persamaan Nernst. Dengan metode potensiometri yang menggunakan ESI, setiap jenis ion atau molekul organik sederhana dapat diukur kadarnya secara sangat sederhana (Bailey, 1976).

ESI terdiri atas tiga bagian yaitu membran, elektroda pembanding dan larutan dalam. Membran elektroda dan elektroda pembanding masing-masing bertindak sebagai setengah Galvani. Kedua sel elektroda ini biasanya dihubungkan dengan jembatan garam, tetapi secara praktis sering diletakkan dalam satu tabung tanpa jembatan garam yang dihubungkan dengan larutan elektrolit (Morf, 1981).

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 jumlah semua beda potensial listrik yang timbul di bagian dalam susunan ESI (Pranitis dkk, 1992).

Menurut Pranitis dkk (1992), keuntungan konstruksi ESI tipe tabung ini adalah sebagai berikut:

- a. Potensial elektroda pembanding stabil.
- b. aktivitas ion-ion dalam larutan pembanding konstan dan berfungsi menjaga stabilitas potensial antar bagian dalam membran dan aktivitas ion dalam fasa membran.
- c. Mencegah transpor air ke dalam membran.

2. ESI 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 Cattrall (1971) yang membuat ESI-Ca²⁺ 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 (θ 1-2 mm), volume sampel yang diperlukan sedikit, konstruksinya mudah dibuat, harganya relatif murah serta ESI dapat digunakan sekali pakai (Cunningham, 1982).

Menurut Perdana (2015), ESI memiliki keuntungan dibandingkan teknik analisis lain. Keuntungan tersebut adalah sebagai berikut:

- a. ESI relatif murah, dan mudah dalam penggunaannya dan mempunyai rentang konsentrasi yang besar.
- b. ESI dapat digunakan dalam larutan akurat pada rentang temperatur tertentu. Membran kristal dapat bekerja pada 0 °C sampai 80 °C dan membran plastik pada 0 °C sampai 50 °C.
- c. warna sampel dan kekeruhan tidak berpengaruh terhadap kinerja ESI

- d. ESI merupakan salah satu teknik analisis yang dapat mengukur ion positif dan negatif.
- e. model dan bentuk ESI kuat dan tahan lama serta ideal untuk digunakan baik dilapangan maupun di laboratorium

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, selektifitas ion tercapai dengan ekstraksi selektif ion tertentu melalui fasa membran dan juga melalui perbedaan mobilitas ion dalam membran (Lakshminarayanaiah, 1979).

2.8 Membran Selektif Ion

Membran adalah bagian yang terpenting dari elektroda selektif ion. Membran merupakan suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan. Setiap membran akan memberikan mekanisme yang berbeda untuk timbulnya potensial sesuai dengan jenis dan sifat membran (Pungor, 1998).

Dalam ESI, membran berada di antara dua permukaan, yakni antara larutan uji dan larutan elektrolit pembanding (Nurdin, 2002). Membran ESI yang baik harus memiliki komposisi bahan-bahan yang aktif yang dapat berikatan dengan analit pada permukaan membran larutan sampel dengan reaksi yang cepat, reversibel dan selektif (Buhlman dan Prestech, 1998).

Elektroda selektif ion 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 elektrode tidak mudah rusak dan kedapatulangan pengukuran yang baik (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 Ketergantungan ESI pada Komposisi Membran Makrosiklik

Ada dua macam modifikasi ESI berbasis makrosiklik elektroda jenis pertama: gabungan suatu cairan membrane homogeny, dimana terdiri dari suatu lapisan larutan ionofor (makrosiklik) dalam pelarut hidrofobik (fasa aktif) tetap mendukung penyerapan atau diafragma pada ujung batang elektroda (Camman, 1979; Koryta Stulik, 1983; Zolotov, 1997). Elektroda jenis kedua: terdiri dari heterogen membran cairan-quasi (Koryto dan Stulik, 1983; Zolotov, 1997). Konstruksi membran yang mengandung PVC adalah lebih umum, terdiri dari 1-7% ionofor (makrosiklik), 28-30% PVC, 60-60% pelarut (*plasticizer*), dan 0,03-2% anion lipofobik (*anionic site*).

Selektivitas potensiometrik elektroda dengan membran makrosiklik harus bergantung secara substansial pada seluruh komposisi membran terutama pada konsentrasi makrosiklik dan jenis pelarut (*plasticizer*). Pada komposisi membran bergantung pada:

1. Pengaruh Konsentrasi Makrosiklik

Pengaruh ini secara normal terjadi ketika bentuk kompleks oleh ionofor dengan prinsip dan gangguan kation-kation yang berbeda dalam komposisinya. Tergantung koefisien selektivitas pada konsentrasi makrosiklik (L) dapat dinyatakan dengan persamaan (2):

$$K_{ij}^{pot} \approx \text{Cons} + C_L \quad (2)$$

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

2. 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; Tohda dkk, 2001).

3. Pengaruh Jenis Pelarut

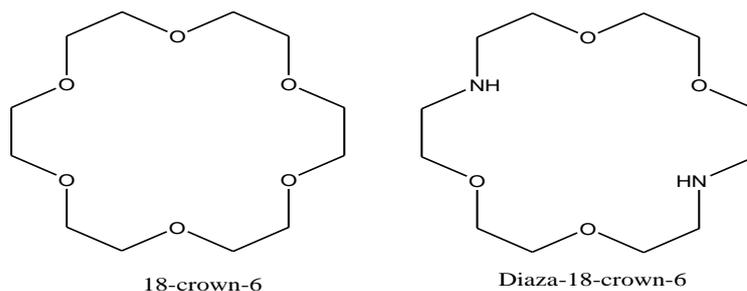
Peningkatan konstanta dielektrik dari pelarut membran (*plasticizer*) dapat memperbaiki selektivitas untuk kation-kation bermuatan ganda jika dibandingkan dengan kation bermuatan tunggal. Sebaliknya pelarut kurang polar akan menambah selektivitas elektroda untuk kation-kation bermuatan tunggal dan menurunkan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

2.10 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 akrif 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 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.



Gambar 2. 1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DA18C6)

(Fard dkk., 2009).

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 dan kelompok fungsional menentukan kapasitas solvabilitas kation dan kekuatan hidrofobik (Fard dkk., 2009).

2.11 Prinsip Pengukuran dengan ESI

Potensial yang terukur adalah beda potensial antara ESI dengan potensial elektroda pembanding . ESI 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 ESI dikurangi potensial elektroda pembanding (Bailey, 1976).

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 kedalam matriks adalah PVC, polietilena atau karet silikon. Setelah membran terbentuk, bahan tersebut disegel pada ujung tabung 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, mengubah pH buffer.
- d. Elektroda membran kaca adalah elektroda yang dibentuk melalui *doping* dari matriks silikon dioksida kaca dengan berbagai bahan kimia.

2.12 Kualitas Elektroda Selektif Ion

Kelayakan suatu elektroda bermembran ditentukan oleh faktor-faktor berikut; harga faktor Nernst, konsentrasi pengukuran yang mengikuti persamaan Nernst (trayek pengukuran), 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 dkk., 1999).

2.21.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran

Penentuan harga bilangan Nernst suatu ESI sangat dibutuhkan untuk menentukan kelayakan suatu elektroda yang digunakan dalam suatu analisis. Nilai faktor Nernst dapat diketahui dengan melihat kemiringan dari grafik yang diperoleh. Suatu ESI dikatakan baik jika ESI tersebut memiliki nilai faktor Nernst yang mendekati nilai faktor Nernst teoritis yaitu 29,59 mV/dekade (Ni'am, 2012).

Hubungan antara potensial suatu elektroda dengan selektivitas ion (a) dalam larutan dinyatakan dengan persamaan Nernst pada persamaan (3):

$$E = E^0 + S \log a \quad (3)$$

Keterangan:

E^0 = Tetapan

S = Faktor Nernst

Bila dibuat alur E vs $-\log a$ untuk sebuah rentang pengukuran, maka akan didapat suatu alur yang tidak lagi linear di daerah dengan konsentrasi yang encer. Daerah non linear tersebut tidak memenuhi hukum Nernst. Sedangkan daerah yang memenuhi hukum Nernst adalah daerah yang memiliki alur linear (Sokalski dkk., 1999).

Harga faktor Nernst antara lain dipengaruhi oleh larutan pembanding dalam, sifat hidrofobisitas bahan elektroaktif dalam membran (fasa polar) dan dalam fasa air (polar). Harga faktor Nernst suatu ESI untuk ion monovalent sebesar $4,62 < E > 5,21$ atau 59,2 Mv/dekade. Trayek pengukuran ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dengan kurva potensial E (mV) terhadap $-\log a$; masih memberikan garis linear sehingga masih memenuhi persamaan Nernst.

2.21.2 Limit Deteksi

Metode analisis yang spesifik bagi penentuan kuantitatif suatu unsur atau molekul renik dalam suatu matrik cuplikan sering dihadapkan pada masalah limit deteksi dinyatakan dengan suatu konsentrasi yang menerangkan jumlah konsentrasi terendah dari suatu zat yang dapat ditentukan dan secara statistik memiliki harga yang berbeda dengan blanko analitiknya. Menurut IUPAC (*The International Union of Pure and Applied Chemistry*), limit deteksi dinyatakan sebagai suatu

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 (Sokalski dkk., 1999).

Limit deteksi merupakan batas konsentrasi minimum 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. Salah satu faktor yang menentukan kualitas limit deteksi adalah ionofor, semakin peka suatu ionofor terhadap ion target, maka semakin baik nilai limit deteksi yang akan diperoleh (Perdana, 2015).

2.12.3 Waktu Respon

Waktu respon adalah waktu yang diperlukan elektroda untuk memberikan harga potensial yang konstan, diukur sejak elektroda mengadakan kontak dengan larutan. Makin cepat waktu respon suatu elektroda, maka semakin baik elektroda tersebut. Waktu respon dipengaruhi oleh konsentrasi analit dan pengadukan yang berfungsi untuk mempercepat proses kesetimbangan (Sokalski dkk., 1999).

2.12.4 Usia Elektroda

Usia elektroda menunjukkan berapa lama suatu elektroda masih layak dipergunakan. Usia elektroda dapat diketahui dari karakteristik di atas. Selama suatu ESI masih memenuhi besaran-besaran karakteristiknya, maka elektroda tersebut masih bisa digunakan untuk suatu analisis. Makin lama usianya, maka ESI tersebut makin baik (Sokalski dkk., 1999).

2.12.5 Koefisien Selektivitas

Tidak ada ESI yang hanya merespon ion utama yang ditentukan tapi dapat juga merespon ion-ion lain dalam cuplikan. Selektivitas merupakan kemampuan 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 ESI lebih merespon ion asing daripada ion utama, sebaliknya jika nilai koefisien selektivitas kurang dari 1 maka ESI tersebut lebih merespon ion utama daripada ion asing (Suyanta, 2013). Perilaku elektroda dalam larutan yang mengandung lebih dari satu jenis ion dijelaskan melalui persamaan *Nicolsky-Eisenman* (Sokalski dkk., 1999).

Besarnya tetapan selektivitas ditentukan berdasarkan rasio dari selisih antara aktivitas ion utama dan ion pengganggu dari dua buah pengukuran. Secara matematis dirumuskan dengan persamaan (4) menurut Suyanta, 2013:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{\Delta a_i}{\Delta a_j} \quad (4)$$

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

- 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 (5):

$$K_{ij}^{pot} = \frac{x}{10^{-2}} \quad (5)$$

Dengan nilai x yang sudah dihitung maka nilai tetapan selektivitas dapat dihitung

2.13 Senyawa Makrosiklik

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).

Ada dua macam modifikasi ESI berbasis makrosiklik elektroda jenis pertama: 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: terdiri dari heterogen membran cairan-quasi (Zolotov, 1997). Konstruksi membran yang mengandung PVC adalah lebih umum, terdiri dari 1-7 % makrosiklik, 28-33 % PVC, 60-69 % pelarut (*plasticizer*), dan 0,03-2 % anion lipofobik (*anionic site*) (Zolotov, 1997).