

**DESAIN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF  
ION Hg (II) TIPE TABUNG MENGGUNAKAN IONOFOR  
N,N'-DIBENZIL-1,4,10,13-TETRAOKSA-7,16-DIAZA  
SIKLOOKTADEKANA (DBDA18C6)**



**ZULFIADY MAS'UD  
H 311 99 012**



PERPUSTAKAAN UNIVERSITAS HASANUDDIN	
Tgl. Terima	7-9-2006
Asal Dari	fale-Hira
Banyaknya	1/satu/es
Harga	tt
No. Inventaris	743/7-9-6
No. Klas	34/71

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2006**

**DESAIN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION  
Hg (II) TIPE TABUNG MENGGUNAKAN IONOFOR  
N,N'-DIBENZIL-1,4,10,13-TETRAOKSA-7,16-DIAZA  
SIKLOOKTADEKANA (DBDA18C6)**



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

oleh  
**ZULFIADY MAS'UD**  
H 311 99 012



**MAKASSAR  
2006**

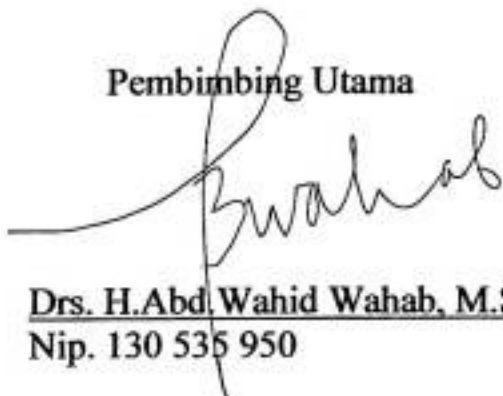
*SKRIPSI*

**DESAIN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF  
ION Hg (II) TIPE TABUNG MENGGUNAKAN IONOFOR  
N,N'-DIBENZIL-1,4,10,13-TETRAOKSA-7,16-DIAZA  
SIKLOOKTADEKANA (DBDA18C6)**

Disusun dan diajukan oleh:  
ZULFIADY MAS'UD  
H 311 99 012

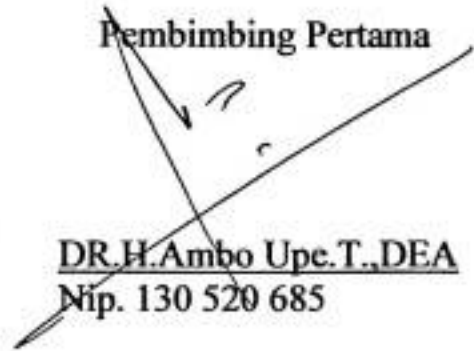
Skripsi ini telah diperiksa dan disetujui oleh:

Pembimbing Utama



Drs. H. Abd. Wahid Wahab, M.Sc.  
Nip. 130 535 950

Pembimbing Pertama

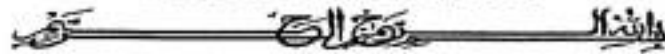


DR. H. Ambo Upe. T., DEA  
Nip. 130 520 685

*Dan apabila hamba-hamba-Ku bertanya kepadamu tentang Aku, maka (jawablah), bahwasanya Aku adalah dekat. Aku mengabulkan permohonan orang yang mendo'a apabila ia berdo'a kepada-Ku, maka hendaklah mereka itu memenuhi (segala perintah)Ku dan hendaklah mereka beriman kepada-Ku, agar mereka selalu berada dalam kebenaran (QS. Al Baqarah: 186).*

*Kupersembahkan karya kecil ini kepada Ayah dan IbuKu*

## KATA PENGANTAR



*Assalam Alaikum Wr.Wb.*

Puji dan syukur kehadiran Allah SWT atas segala limpahan karunia, berkah dan Rahmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi ini dengan judul "Desain dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Hg (II) Tipe Tabung Menggunakan Ionofor N,N-Dibenzil-1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-Diaza Siklooktadekana (DBDA18C6)", sebagai salah satu syarat guna memperoleh gelar Sarjana Sains Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin Makassar.

Segala daya dan upaya telah dicurahkan untuk memberikan bimbingan, dorongan moril serta semangat diberikan untuk penulis dalam penyelesaian tugas akhir ini. Untuk itu penulis mengucapkan rasa hormat dan terima kasih yang tulus dan penghargaan yang setinggi-tingginya kepada:

1. Bapak Drs.H. Hasyim Barium, M.Si, selaku Pembantu Dekan I Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.
2. Ibu Dr. Nunuk Hariani S.,MS selaku sekretaris Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin yang telah banyak memberikan kemudahan, kebijaksanaan, saran, dan semangat.
3. Bapak Drs. H. Abd. Wahid Wahab, M.Sc, selaku Pembimbing Utama yang penuh keikhlasan dan kesabaran telah berkenan meluangkan waktu, tenaga dan pikiran, selalu memberi perhatian, semangat, kemudahan dalam



membimbing dan memberikan petunjuk yang begitu berharga dari awal persiapan penelitian sampai akhir penulisan skripsi ini.

4. Bapak DR.H.Ambo Upe T., DEA, selaku Pembimbing Pertama yang selalu memberikan jalan kemudahan, dan kebijaksanaan.
5. Tim Dosen Penguji Drs.Rudi Arifin, M.Sc (Ketua), Drs Damma Salam, MS (Sekretaris), Drs.H.Abd Wahid Wahab, M.Sc (Ex. Officio), Dr.H. Ambo Upe. Tombol,DEA (Ex. Officio), dan Dr. Nunuk Hariani.S, MS (anggota).
6. Ketua Jurusan Kimia beserta staf dosen Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin, yang telah memberikan bekal imu pengetahuan.

Ucapan terima kasih juga penulis haturkan kepada:

1. Ayahanda Drs. Mas'ud Haruna tercinta dan Ibunda Hamidah Hamjah yang terkasih, dengan segenap cinta dan perhatian yang tulus, tiada lelah memberikan doa dan dorongan moril maupun materil. Semoga Allah SWT senantiasa melimpahkan rahmat, ridha, dan kemuliaan kepada keduanya di dunia dan di akhirat. Hanya Allah SWT yang dapat membalas segala yang telah beliau persembahkan buat penulis.
2. Kakak Zubair Mas'ud dan adik-adikku, terima kasih atas perhatian, kasih sayang, dan dukungannya.
3. Rekan-rekan angkatan '99, khususnya kepada Lutfi, Joni, Yani, Pasjan, Budi, Rahman, dan Saha, terima kasih untuk kebersamaan dan persaudaraan yang terjalin selama ini, semoga tetap terjalin selamanya dan sukses selalu untuk semua.

4. Kepada adik-adik di Jurusan Kimia terutama kepada Herlina, Arni Aryani dan Rizal juga kepada My Best Friends Asri dan Iqbal atas segala bantuan dan kerjasamanya.

Penulis menyadari keterbatasan dan kekurangan yang terdapat dalam skripsi ini. Untuk itu penulis, saran dan kritikan yang bersifat membangun senantiasa penulis harapkan demi kesempurnaan penulisan selanjutnya.

Akhir kata, semoga skripsi ini dapat bermanfaat dan dapat menjadi masukan bagi pertimbangan riset. Semoga segala aktivitas kita senantiasa mendapatkan pertolongan dan mendapat ridha Allah SWT. Amin.

*Wassalam*

Makassar, Juni 2005

**Penulis**

## ABSTRAK

Telah dibuat dan dikarakterisasi elektroda selektif ion Hg (II) tipe tabung dengan menggunakan ionofor N,N-Dibenzil-1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-Diaza Siklooktadekana (DBDA18C6). Bahan ionofor ini dicampur dengan bahan lain yaitu O-nitrofenil oktil eter dan kalium tetrakis [4 kloropenil] borat serta polivinilklorida (PVC) sebagai matrik pendukung dalam pelarut tetrahidrofur (THF). Beberapa hal telah diteliti diantaranya pengaruh komposisi membran, dan pH bermembran dengan komposisi 30% PVC, 59% NPOE, 8% DBDA 18C6 dan 3% KTCPB dengan elektroda pembanding kawat Ag/AgCl dan larutan pembanding dalam HgCl<sub>2</sub> menunjukkan respon Nernstian pada rentang konsentrasi Hg<sup>2+</sup> antara  $1 \times 10^{-5}$  –  $1 \times 10^{-1}$ , dengan slope 28,07 mV/dekade konsentrasi, limit deteksi pada  $5,174 = 6,69 \times 10^{-6}$  M dan waktu respon antara 30 – 70 detik. Komposisi kedua yaitu 33% PVC, 57% NPOE, 7% DBDA18C6 dan 3% KTCPB menghasilkan faktor Nernst 29,14 mV/dekade dengan rentang konsentrasi pengukuran pada  $1 \times 10^{-4}$  –  $1 \times 10^{-1}$  M, waktu respon 10 – 50 detik, dengan limit deteksi  $3,16 \times 10^{-5}$  M dan bekerja baik pada pH 3 sampai pH 7.

Kata kunci: *Elektroda Selektif ion, Ionofor, Potensiometrik*



## ABSTRACT

Preparation and characterization of Hg (II) ion-selective electrode cylinder type has been realized based on ionofor N,N-Dibenzil-1,4,10,13-Tetraoksa-7,16-Diaza Siklooktadekana (DBDA18C6). This ionofor compound was mixed with O-Nitrophenyl oktylether and Calium tetrakis [4 Clorophenyl] borat using polyvinylchloride (PVC) as suporting material and tetrahydrofurane (THF) as solvent. The influence of membrane composition and pH of test solution has been investigated. By this research was obtained two optimal membrane composition is 30% PVC, 59% NPOE, 8% DBDA18C6 and 3% KTCPB with inner referension electrode Ag/AgCl and inner solution 0,1 M HgCl<sub>2</sub> showed a Nernstian response over a Hg<sup>2+</sup> concentration ranging from 1 x 10<sup>-5</sup> – 1 x 10<sup>-1</sup>, with a slope 28,07 mV/ concentration decade, detection limit was 5,174 equals to 6,69 x 10<sup>-6</sup> M and response time of electrode was 30 to 70 seconds. The second membrane composition is 33% PVC, 57% NPOE, 7% DBDA18C6 and 3% KTCPB resulting Nernst factors of 29,14 mV/dekade with range of Hg<sup>2+</sup> between 1 x 10<sup>-4</sup> – 1 x 10<sup>-1</sup> M, response time an 10 to 50 second, with detection limit of 3,16 x 10<sup>-5</sup> M and working well pH range of 3 to 7.

**Keywords:** *Ion-Selective Electrode, Ionofor, Potentiometric*

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	v
<b>ABSTRAK</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>DAFTAR ISI</b> .....	x
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xiv
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xv
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xvii
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	3
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian .....	4
1.3.1 Maksud Penelitian .....	4
1.3.2 Tujuan Penelitian .....	4
1.4 Manfaat Penelitian .....	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Elektroda Selektif Ion (ESI) .....	5
2.2 Elektroda Selektif Ion Membran Padat .....	10
2.2.1 Elektroda Selektif Ion Membran Gelas .....	10
2.2.2 Elektroda Selektif Ion Membran Padat Homogen .....	11
2.2.3 Elektroda Selektif Ion Membran Padat Heterogen .....	12

2.3 Elektroda Selektif Ion Membran Cair .....	13
2.3.1 Membran Cairan yang Berbasis PVC .....	14
2.4 Senyawa Makrosiklik .....	16
2.4.1 Senyawa Makrosiklik Mengandung Oksigen .....	17
2.4.2 Senyawa Makrosiklik Mengandung Nitrogen .....	17
2.4.3 Senyawa Makrosiklik Mengandung Oksigen dan Nitrogen	18
2.4.4 Senyawa Makrosiklik Mengandung Oksigen dan Sulfur ..	18
2.5 Tinjauan Tentang Merkuri .....	19
2.5.1 Sifat Fisika dan Kimia .....	19
2.5.2 Penggunaan Merkuri .....	19
2.5.3 Merkuri di Lingkungan Perairan .....	20
2.6 Prinsip Umum Pembuatan ESI dengan Membran	
Makrosiklik.....	21
2.6.1 Konstuksi Elektroda dan Komposisi Membran .....	21
2.6.2 Mekanisme Respon Elektroda dan Keutamaan Selektivitas	
Kation .....	21
2.6.3 Ketergantungan Sifat-sifat ESI pada Komposisi Membran .	22
2.7 Prinsip Pengukuran dengan ESI .....	23
2.8 Kualitas Elektroda Selektif Ion .....	26
2.8.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran .....	26
2.8.2 Limit Deteksi .....	27
2.8.3 Waktu Respon .....	29
2.8.4 Usia Pemakaian .....	29

2.8.5 Koefisien Selektivitas .....	30
2.8.5.1 Metode Larutan Terpisah .....	32
2.8.5.2 Metode Larutan Tercampur .....	33

### **BAB III METODE PENELITIAN**

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian .....	35
3.2 Alat dan Bahan Yang Digunakan .....	35
3.3 Pembuatan Larutan ESI Hg (II) .....	35
3.3.1 Pembuatan Larutan Standar Hg <sup>2+</sup> .....	35
3.3.2 Pembuatan Larutan untuk Uji Selektivitas .....	36
3.4 Prosedur Kerja Pembuatan dan Studi Kinerja ESI Hg <sup>2+</sup> .....	36
3.4.1 Pembuatan Elektroda Ag/AgCl .....	36
3.4.2 Kondisi Optimum Pembuatan Membran .....	37
3.4.3 Pembuatan Membran Elektroda .....	38
3.4.4 Pembuatan Badan Elektroda .....	38
3.5 Uji Kinerja Elektroda Selektif Ion .....	39
3.5.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran .....	40
3.5.2 Keterulangan Membran .....	40
3.5.3 Waktu Respon .....	41
3.5.4 Limit Deteksi .....	41
3.5.5 Pengaruh pH .....	41

### **BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN**

4.1 Optimasi Komposisi Membran .....	43
--------------------------------------	----

4.2 Karakteristik ESI Hg (II) .....	46
4.2.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran .....	46
4.2.2 Keterulangan Membran .....	40
4.2.3 Waktu Respon .....	41
4.2.4 Limit Deteksi .....	41
4.2.5 Pengaruh pH .....	52
<b>BAB VI PENUTUP</b>	
5.1 Kesimpulan .....	54
5.2 Saran .....	54
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>55</b>
<b>LAMPIRAN-LAMPIRAN</b>	

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Beberapa Tipe ESI Membran Gelas .....	10
2. ESI Membran Padat Homogen .....	11
3. ESI Membran Padat Heterogen.....	12
4. Perbandingan % berat komposisi membran dalam 5 ml THF.....	37
5. Perbandingan komposisi % berat bahan campuran membran dalam 5 mL THF terhadap faktor Nernst (Slope) .....	43
6. Data pengamatan potensial (E,mV) beberapa Tipe ESI-Hg (II) dengan perbandingan komposisi berat komponen membran .....	44
7. Data Pengamatan Potensial E (mV) ESI Hg (II) dengan keterulangan membran yang terdiri dari komposisi membran yang sama terhadap berbagai Larutan Standar $Hg^{2+}$ antara $10^{-9}$ M sampai $10^{-1}$ M .....	47
8. Data Pengamatan Potensial E (mV) ESI Hg (II)dalam Waktu 10 sampai 120 detik Terhadap Pengukuran larutan Standar $Hg^{2+}$ antara $10^{-7}$ M sampai $10^{-1}$ M .....	49
9. Faktor Nernst pada berbagai pH .....	52

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Proses Pemisahaan Ion-Ion Antara Larutan Uji Dan Larutan Elektrolit Pada Membran .....	14
2. Transfer kation pada permukaan membran .....	15
3. 1,4,7,10,13,16-HeksaOksa siklo oktadekana .....	17
4. 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana .....	17
5. N,N'-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekana	18
6. 1,4-dithia-12-crown-4 .....	18
7. Skema pengukuran dengan ESI .....	24
8. Kurva antara larutan yang menggunakan TISAB dan tanpa TISAB .....	25
9. Alur E sebagai fungsi $-\log a$ pada metoda potensiometrik .....	26
10. Penentuan limit deteksi berdasarkan ekstrapolasi titik temu alur linear dan garis singgung alur non linear .....	28
11. Prinsip penentuan limit deteksi berdasarkan titiktemu alur linear dan non linear .....	29
12. Hasil pengukuran penentuan koefisien selektivitas metoda larutan tercampur .....	34
13. Bentuk badan elektroda .....	39
14. Bagan kerja Desain dan Karakterisasi Hg (II) .....	42

15. Kurva Potensial E (mV) terhadap $-\log(\text{Hg}^{2+})$ beberapa tipe ESI Hg (II) berdasarkan komposisi membran .....	45
16. Kurva Potensial E (mV) terhadap $-\log(\text{Hg}^{2+})$ Untuk penentuan faktor Nernst dan trayek pengukuran membran ESI Hg (II) dengan komposisi yang sama .....	48
17. Pengukuran waktu respon ESI Hg (II) pada membran no. 3 .....	50
18. Penentuan limit deteksi untuk membran No. 3 .....	51
19. Kurva E (mV) dengan $-\log[\text{Hg}^{2+}]$ /(dekade ESI Hg (II)dengan pH 1 sampai pH 10 larutan standar $\text{Hg}^{2+}$ $10^{-5}$ M sampai $10^{-1}$ M.....	52



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Perbandingan komposisi membran terhadap harga slope (faktor Nernst).....	58
2. Komposisi membran PVC : DBA <sub>2</sub> 18C6 : NPOE : KTCFB ( 33 : 57 : 7 : 3 ) dalam 5 ml THF terhadap Slope (faktor Nernst) ESI Hg <sup>2+</sup> .....	59
3. Waktu respon ESI Hg (II) untuk membran 1.....	60
4. Waktu respon ESI Hg (II) untuk membran 2.....	61
5. Waktu respon ESI Hg (II) untuk Membran 3.....	62
6. Penentuan Limit deteksi untuk membran No, 1 .....	63
7. Pengaruh pH terhadap slope (faktor Nernst).....	64
8. Contoh perhitungan aktivitas ion.....	65

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Kebutuhan akan suatu alat analisis kimia untuk deteksi dan monitoring logam merkuri atau raksa (Hg) sangatlah penting mengingat keberadaan dan penggunaannya dalam berbagai bidang kimia, biologi, oseanografi, biomedis, pertanian, industri dan pertambangan yang cukup besar yang dapat berakibat pada terjadinya pencemaran lingkungan dan pada akhirnya dapat menimbulkan gangguan kesehatan pada manusia.

Elektroda selektif ion (ESI) adalah sensor elektrokimia yang spesifik dan selektif terhadap aktifitas ion tertentu. Untuk penetapan aktifitas ion-ion dengan ESI dilakukan sesuai dengan teori dan prinsip yang diterapkan Nernst pada analisis potensiometri. Pengukurannya menggunakan katoda ESI, anoda elektroda kalomel, dan ion Analyzer pH/mV-meter yang disusun dalam rangkaian sel elektrokimia (Cammann, 1979).

Penggunaan elektroda selektif ion dalam analisis kimia sangat luas mulai dari analisis ion-ion anorganik yang sederhana bermolekul kecil, asam amino sampai pada molekul organik yang kompleks, dalam bidang kimia analisis, pengukuran biomedis, mengontrol polusi, geologi, oseanografi serta kontrol industri (Bailey, 1976).

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan ESI Hg (II) yang responsif untuk deteksi dan monitoring logam merkuri serta karakterisasinya sebagai sensor potensiometrik dengan menggunakan ionofor senyawa makrosiklis golongan

Crown ether DBDA18C6 yaitu N,N'-Dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diaza siklooktadekana. Senyawa DBDA18C6 merupakan senyawa turunan dari senyawa 1,10-diaza-18-crown-6 (DA18C6) yang dapat membentuk kompleks dengan ion raksa (II) dengan tetapan kestabilan yang tinggi dan rendah terhadap ion logam lain. Adanya aning (subtituen) dibenzil pada posisi N,N' dapat meningkatkan lipofilisitas senyawa, sehingga jika digunakan sebagai ionofor pada ESI Hg (II) dapat lebih bertahan pada membran, meningkatkan usia pemakaian dan lebih selektif terhadap ion logam lain (Buhlmann, 2000).

Membran ESI yang baik harus memiliki komposisi bahan-bahan aktif yang dapat berikatan dengan analit pada permukaan membran-larutan sampel dengan reaksi yang cepat, reversible 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, 1994). 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 (Bakker, 1994).

Sebagai elektroda pembanding dalam digunakan kawat Ag/AgCl yang dibuat melalui proses elektrolisis. *Ionofor* DBDA18C6 dicampur dengan bahan lain yaitu *plasticizer* *O-nitrophenyl octhylether* (NPOE), *anionic site* kalium

tetrakis [4-clorofenil] borat (KTCPB), dan matrik pendukung polivinilklorida (PVC) dalam pelarut tetrahidrofur (THF).

Berbagai komposisi campuran membran diatas kemudian dibuat suatu lapis membran dengan ketebalan tertentu. Selanjutnya diterapkan pada badan elektroda dalam sistem kerja elektroda. Dari sistem kerja elektroda ini diharapkan akan terjadi perbedaan potensial antara larutan merkuri internal dan larutan merkuri eksternal (dari analit) sehingga dapat menimbulkan potensial yang berguna dalam keperluan analisis.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang di atas yang telah memberi gambaran tentang pembuatan ESI untuk Hg (II) maka fokus permasalahannya dapat dirumuskan sebagai berikut :

1. Bagaimana komposisi senyawa makrosiklik (*ionofor*) DBDA18C6 dan bahan/komponen pembentuk membran yang optimal dalam pembuatan membran ESI-Hg(II)?
2. Apakah membran ESI Hg (II) yang dibuat dapat lebih selektif, sensitif dan spesifik untuk pengukuran kation  $Hg^{2+}$ ?
3. Bagaimana studi kinerja hasil pembuatan ESI-Hg(II) yang dilakukan melalui pengukuran potensial (E,mV) berbagai konsentrasi larutan standar  $Hg^{2+}$  sel elektrokimia sesuai dengan prinsip dan teori yang diterapkan Nernst pada analisis potensiometri?.
4. Apakah ESI Hg (II) yang dibuat memenuhi karakter ESI yang meliputi kepekaan, kisaran konsentrasi pengukuran, keterulangan membran, waktu respon, limit deteksi, dan kondisi pH pengukuran?.

### 1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

#### 1.3.1 Maksud Penelitian

Mengetahui kondisi optimum komposisi dan komponen membran untuk pembuatan ESI Hg (II) yang lebih selektif, sensitif dan akurat untuk analisis kation  $Hg^{2+}$ .

#### 1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian adalah sebagai berikut

1. Mendesain atau membuat ESI-Hg(II) sebagai sensor potensiometrik dalam menentukan kandungan kation  $Hg^{2+}$ .
2. Menentukan optimasi ESI-Hg(II) dengan membran cairan berbasis PVC terhadap perbandingan berat komponen PVC, *ionofor* N,N'-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekana, *Plasticizer* NPOE, *anionic site* kalium tetrakis [4 kloropenil] borat.
3. Memperoleh kinerja ESI-Hg(II) yang selektif dan sensitif untuk analisis kation  $Hg^{2+}$ .

#### 1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut

1. Dapat menetapkan perbandingan berat komponen-komponen dan komposisi membran untuk ESI Hg (II).
2. Memperoleh ESI-Hg(II) yang lebih unggul dan handal untuk analisis kuantitatif kation  $Hg^{2+}$ .
3. Sebagai bahan informasi dalam pengembangan teknologi sensor potensimetrik.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektroda selektif ion adalah suatu piranti ukur yang digunakan untuk menentukan suatu ion secara kuantitatif, dengan menggunakan membran sebagai sensor kimia yang potensialnya berubah-ubah secara reversible terhadap perubahan aktivitas ion yang ditentukan. Karena ESI ini menggunakan membran sebagai sensor, maka membran merupakan bagian terpenting dari ESI (Bukhari, 1990).

Elektroda selektif ion terdiri atas membran yang responsif secara selektif terhadap suatu spesies ion tertentu dan mengadakan kontak bagian luarnya dengan larutan yang akan ditentukan. Sedang bagian dalam berisi larutan yang mempunyai aktivitas tertentu yang mengadakan kontak dengan elektroda pembanding. Membran yang digunakan dapat berupa polimer atau pun membran cairan yang terdiri atas pelarut yang tidak bercampur dengan air dan suatu reagen yang bersifat sebagai pengekstraksi melalui mekanisme khelat atau pertukaran ion. Jika membran cair tersebut memisahkan dua larutan, selektivitas ion tercapai melalui ekstraksi selektif ion tertentu melalui fase membran dan juga melalui perbedaan mobilitas ion di dalam membran. (Khopkar, 1990).

Pengembangan Elektroda Selektif Ion (ESI) dengan menggunakan komponen makrosiklik pada elektrokimia merupakan penelitian yang cukup penting saat ini, karena ESI berdasarkan pada sensor potensiometrik, potensial (E) yang berhubungan dengan aktivitas (konsentrasi) ion yang diteliti dalam larutan

dan telah menjadi perilaku rutin pada klinik dan analisis lingkungan. Stefanac dan Simon (1985) adalah peneliti pertama yang menyatakan kemungkinan penggunaan campuran makrosiklik (antibiotik alami) sebagai komponen ion sensor dari membran cairan pada elektrokimia.

Desain transduser elektrokimia dengan metode potensiometrik dapat dilakukan dengan pengembangan Elektroda Selektif Ion baik untuk ion logam unsur utama maupun ion logam unsur transisi. ESI memiliki keunggulan antara lain : analisis cepat, akurat, selektifitas yang tinggi sehingga tidak perlu pemisahan, jangkauan pengukuran yang luas serta biaya analisis yang rendah (Bailey, 1976, Zolotov, 1997).

Dalam perkembangan ESI ini memberikan respon terhadap senyawa ionik maupun molekul analit. Berdasarkan sinyal yang ditimbulkan oleh elektroda dan komponen yang diukurnya, maka elektroda pengukur ion dibagi menjadi dua kelompok utama, yaitu elektroda yang operasionalnya berdasarkan: (1) kemisorpsi (reaksi kimia) dan (2) seri liotropik (reaksi fisik). ESI yang berdasarkan kemisorpsi meliputi ESI yang responnya berdasarkan pada prinsip reaksi : (a) asam-basa (elektroda pH bermembran kaca), (b) pengendapan (ESI sulfida bermembran kristal  $Ag_2S$ ), (c) kompleksasi (ESI kalsium bermembran n-desilfosfonat). Sedangkan ESI yang berdasarkan seri liotropik meliputi ESI bermembran: (a) penukar ion (ESI nitrat bermembran garam amonium kuarterner) (b) pengemban netral (ESI kalium bermembran Valinomisin) dan (c) pengemban bermuatan (ESI nitrit bermembran vitamin B12). Elektroda pengukur molekul juga dibagi menjadi dua kelompok yakni elektroda berdasarkan : (1) reaksi kimia

(reaksi enzim) (elektroda urea bermembran enzim urease) dan (2) reaksi fisik (difusi) (elektroda penunjuk gas  $H_2$ ,  $NH_3$ ) (Pranitis, 1992 dan Pungor, 1998).

Pada saat itu telah dikenal dan dihasilkan beberapa jenis Elektroda Selektif Ion antara lain adalah membran gelas, membran padat homogen, membran padat heterogen, membran cair penukar ion, membran cair-netral pengangkut, gas sensor, dan bio-sensor. Aturan IUPAC merekomendasikan bahwa membran dibedakan berdasarkan pada komponen elektroaktif dan komposisi pembentukannya, yaitu kristal dan non-kristal. Bahan kristal digunakan untuk pembentuk membran padat dan non kristal digunakan untuk membran cairan (Camman, 1979, Zolotov, 1997).

Membran secara umum sulit didefinisikan secara tepat. Namun pada sensor elektrokimia dapat dinyatakan sebagai suatu rintangan selektif diantara dua fasa (Mulder, 1996). Prinsip dasar letak membran tersebut pada waktu pengukuran dalam rangkaian sel elektrokimia berada antara larutan uji dan larutan elektrolit pembanding-dalam. Membran secara fisik didefinisikan sebagai lempeng elastis berdimensi dua, sedangkan secara kimia didefinisikan sebagai benda tipis yang memisahkan dua fasa cairan dimana paling sedikit salah satu komponennya dapat melaluinya. Bila membran adalah permeabel terhadap semua komponen sistem, maka akan terjadi pencampuran antara kedua fasa itu dengan segera. Bila sistem itu tidak dalam kesetimbangan, maka kehadiran membran dapat mempercepat kesetimbangan dengan bantuan tekanan osmosis

Definisi membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan. Membran yang




digunakan dalam sel elektrokimia dan berfungsi sebagai sensor ion tertentu disebut membran selektif ion.

Dari gambaran elektrokimianya, membran ESI dapat dibagi menjadi beberapa macam yaitu membran berpori, permselektif dan spesifik ion (Lakshminarayanaiah, N., 1976). ~~Membran berpori adalah lapisan membran yang~~ memisahkan difusi kation dan anion dari kedua fasa. Ion-ion yang mempunyai ukuran sama atau lebih kecil dari pori-pori membran dapat melalui membran, sedang yang berukuran lebih besar ditahan. Potensial membran ditimbulkan oleh perbedaan difusi ion-ion tersebut.

Membran permselektif adalah membran yang mempunyai matrik dengan gugus ionik berkedudukan tetap, sehingga membran tersebut bermuatan tetap. Hal ini memungkinkan transfor ion-ion yang memiliki muatan berlawanan dengan muatan membran dalam rentang konsentrasi tertentu. Jumlah maksimum ion yang ditransfor ditentukan oleh jumlah muatan tetap dalam matrik. Namun membran ini tidak membedakan ion yang ditransfor secara individu, karena membran ini dapat mengadakan pertukaran ion dengan beberapa ion yang memiliki muatan berlawanan dengan muatan membran. Potensial yang timbul pada permukaan membran disebabkan oleh proses pertukaran ion dan fenomena difusi ion-ion dalam membran.

Membran spesifik ion adalah membran yang memiliki sifat sama dengan membran permselektif, namun yang ditransfor adalah ion tertentu yang dapat mengadakan pertukaran secara spesifik saja, sedang ion lain tidak dapat. Sehingga membran ini benar-benar bersifat semipermeabel.



Berdasarkan strukturnya membran dibagi menjadi dua golongan yaitu membran homogen dan membran heterogen. Membran homogen adalah membran yang terdiri atas satu macam bahan aktif yang memberikan respon terhadap sifat elektrokimia. Bahan aktif membran ini dapat dibuat dari campuran bahan berpartikel amorf, polikristal atau pertumbuhan suatu kristal tunggal yang selanjutnya ditekan menjadi suatu membran. Sedangkan membran heterogen adalah membran yang komponennya terdiri dari bahan aktif dan bahan pendukung (matrik) inert.

Membran-membran yang telah disebutkan diatas dapat berfungsi sebagai sensor kimia suatu elektroda. Idealnya elektroda yang selektif terhadap ion tertentu hanya dapat dibuat dari membran spesifik ion. Namun karena kenyataannya tidak ada ESI yang memberikan respon hanya pada satu ion saja, maka membran yang digunakan dalam ESI adalah membran permselektif ion.

Sifat-sifat yang harus dimiliki oleh membran selektif ion agar elektroda tersebut mempunyai sensitifitas yang baik terhadap kation dan anion adalah mempunyai kelarutan dalam larutan analit yang pada umumnya air adalah nol (tidak larut dalam air) dan dapat menghantarkan listrik. Suatu membran harus menunjukkan sifat menghantarkan listrik meskipun kecil. Umumnya penghantaran listrik ini ditimbulkan oleh adanya migrasi ion-ion. Idealnya suatu membran ESI stabil terhadap pH, larutan yang mengandung bahan organik dan oksidator, serta memiliki stabilitas mekanik yaitu cukup fleksibel (lentur) karena membran seperti ini mudah penanganannya dan tahan keretakan.

## 2.2 Elektroda Selektif Ion Membran Padat

Elektroda selektif ion (ESI) membran padat menggunakan bahan padat sebagai komponen elektroaktif, berupa kristal tunggal, pellet polikristal, dan campuran kristal dengan suatu polimer. Berdasarkan komponen elektroaktif dan komposisinya, yang termasuk ESI membran padat adalah membran gelas, membran padat homogen dan membran padat heterogen.

### 2.2.1 Elektroda Selektif Ion Membran Gelas

Membran gelas ESI terdiri dari bahan kristal padat oksida logam alkali yang dicampur oksida logam aluminium dan silikat dengan perbandingan berat tertentu. Beberapa tipe ESI, nama membran, persen komposisi, dan ion-ion pengganggu ditunjukkan dalam tabel 2-1 berikut ini.

Tabel 2-1. Beberapa Tipe ESI Membran Gelas

No	Nama Membran	Tipe ESI	Persen Komposisi	Ion-ion Pengganggu
1.	NAS <sub>11-18</sub>	ESI-Ag <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O (11%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18%), SiO <sub>2</sub> (71%)	H <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
2.	NAS <sub>27-4</sub>	ESI-H <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O (27%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4%), SiO <sub>2</sub> (69%)	Ag <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
3.	LAS <sub>26,2-12,4</sub>	ESI-Li <sup>+</sup>	Li <sub>2</sub> O(26,2%),Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (12,4%), SiO <sub>2</sub> (61,4%)	Ag <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
4.	NAS <sub>10,6-10</sub>	ESI-Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O(10,6%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%), SiO <sub>2</sub> (89,4%)	Ag <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
5.	KAS <sub>20-5</sub>	ESI-H <sup>+</sup>	K <sub>2</sub> O (20%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%), SiO <sub>2</sub> (75%)	Ag <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>
6.	KABS <sub>20-5-9</sub>	ESI-Klik <sup>+</sup>	K <sub>2</sub> O (20%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%), B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9%), SiO <sub>2</sub> (64%)	Ag <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

Sumber: (Cammann, 1979)

Tabel 2-1 menunjukkan bahwa tipe ESI membran gelas ditentukan oleh komponen elektroaktif oksida logam. Nama membran merupakan singkatan dari komponen pembentuk dan komposisi membran. NAS<sub>11-18</sub> menyatakan bahwa membran terdiri dari Na<sub>2</sub>O (11%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(18%), dan sisanya adalah SiO<sub>2</sub> (Cammann, 1979).

### 2.2.2 Elektroda Selektif Ion Membran Padat Homogen

Membran padat homogen ESI terdiri dari bahan kristal homogen murni dan garam-garam yang sukar larut di dalam air. Garam-garam tersebut dapat berupa kristal tunggal atau polikristal (Nurdin, 2002). Beberapa tipe ESI disertai komponen elektroaktif dan beberapa ion-ion pengganggu diperlihatkan dalam tabel 2.2 di bawah ini.

Tabel 2-2. ESI Membran Padat Homogen

No.	Tipe ESI	Komponen Elektroaktif	Ion-ion pengganggu
1.	ESI-F <sup>-</sup>	LaF <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>
2.	ESI-Cl <sup>-</sup>	AgCl/Ag <sub>2</sub> S	Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
3.	ESI-Br <sup>-</sup>	AgBr/Ag <sub>2</sub> S	CN <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
4.	ESI-Hg <sup>2+</sup>	AgI/Ag <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup>
5.	ESI-SCN <sup>-</sup>	AgCNS/Ag <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>
6.	ESI-Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup>
7.	ESI-Cd <sup>2+</sup>	AgS/Ag <sub>2</sub> S	Mn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
8.	ESI-Pb <sup>2+</sup>	PbS/Ag <sub>2</sub> S	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
9.	ESI-Cu <sup>2+</sup>	CuS/Ag <sub>2</sub> S	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , S <sup>2-</sup>

Sumber (Bailey, 1976, Zolotov, 1997).

Seperti tertera dalam tabel 2-2, tipe ESI membran padat homogen ditentukan oleh komponen elektroaktif yang berasal dari garam perak sulfida atau logam sulfida yang sukar larut dalam air (Bailey, 1976).

### 2.2.3 Elektroda Selektif Ion Membran Padat Heterogen

Membran padat heterogen ESI terdiri dari bahan kristal garam sulfida atau garam halogenida yang sukar larut dalam air yang dicampur dengan bahan polimer dengan perbandingan berat tertentu (Nurdin, 2002). Beberapa tipe ESI disertai komponen elektroaktif dan beberapa ion-ion pengganggu diperlihatkan dalam tabel 2-3 berikut ini.

Tabel 2-3. ESI Membran Padat Heterogen

No.	Tipe ESI	Komponen Elektroaktif	Ion-ion Pengganggu
1.	ESI-Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> S	Hg <sup>2+</sup>
2.	ESI-Cd <sup>2+</sup>	CdS	Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>
3.	ESI-Cu <sup>2+</sup>	CuS	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
4.	ESI-Pb <sup>2+</sup>	PbS	Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>
5.	ESI-S <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> S	Ag <sup>+</sup>
6.	ESI-Cl <sup>-</sup>	AgCl	CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>
7.	ESI-Br <sup>-</sup>	AgBr	CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
8.	ESI-I <sup>-</sup>	AgI	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>
9.	ESI-CNS <sup>-</sup>	AgCNS	I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>

Sumber (Cammann, 1979; Zolotov, 1997)

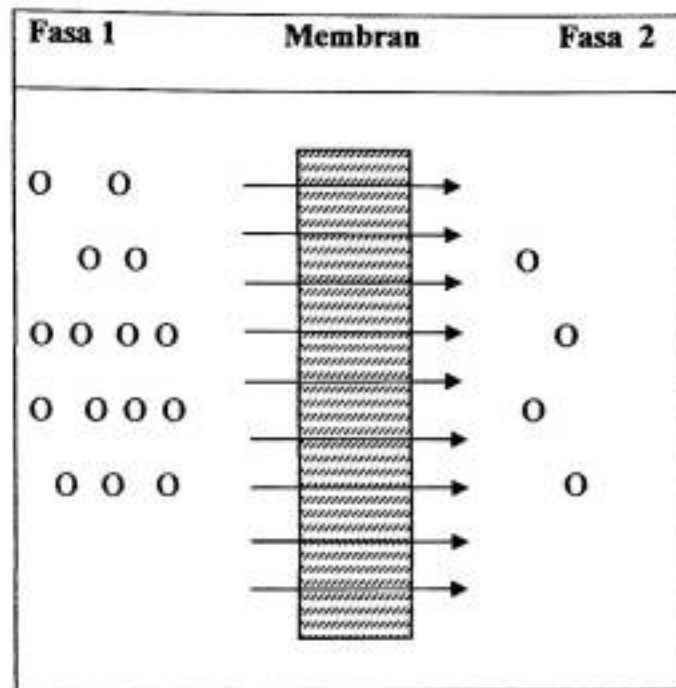
Seperti tertera dalam tabel 2-3, tipe ESI, membran padat heterogen ditentukan komponen elektroaktif garam sulfida atau garam halogenida dengan

bahan polimer dalam perbandingan berat tertentu (Heijne et al., 1978). Beberapa perusahaan telah memproduksi membran ini berupa pellet, yaitu komponen elektroaktif (30%), polimer (70%), dan membran dicetak dalam hampa udara dengan alat cetakan Infra Merah Spektrofotometer (IM) pada tekanan tinggi (Cammann, 1979).

### **2.3 Elektroda Selektif Ion membran cair.**

Elektroda membran cair yaitu suatu sistem elektroda menggunakan cairan yang tidak bercampur dengan air sebagai membrannya, yang berikatan secara selektif dengan ion yang akan ditentukan. Pada dasarnya elektroda membran cair terdiri dari sebuah elektroda pembanding dalam, larutan dalam yang mengandung ion tertentu sesuai dengan ion yang akan dianalisis dan membran yang memisahkan larutan dalam dan larutan analit.

Membran cair merupakan lapisan tipis yang terdiri dari bahan non-kristal. Dalam ESI membran berada diantara dua permukaan, yaitu antara larutan uji dan larutan elektrolit pembanding-dalam (Eugster et al., 1993; Haglund et al., 1997). Skema membran yang dapat memisahkan ion-ion tertentu antara larutan uji (fase 1) dan larutan elektrolit (fase 2) dapat dilukiskan sebagai berikut :



Gambar 1. Proses pemisahan ion-ion antara larutan uji dan larutan elektrolit pada membran (Mulder, 1996)

### 2.3.1 Membran cairan yang berbasis PVC.

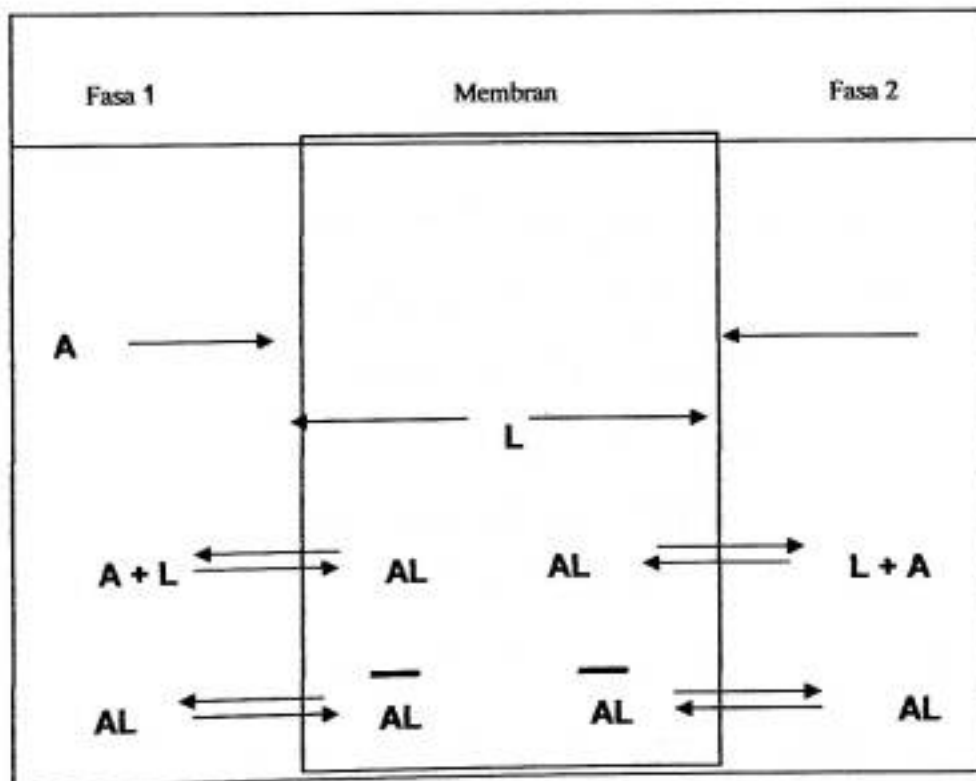
Komponen terpenting dalam membran cairan yang berbasis PVC adalah ionofor. Komponen ini larut dalam pelarut organik, dapat membentuk kompleks, dan berada dalam bentuk kesetimbangan dengan kation tertentu (Bakker et al., 1994; Heng et al., 2000). Pada umumnya dalam membran heterogen komponen aktif membran cairan diamobilisasikan pada matrik PVC. Bahan ini secara luas digunakan sebagai matrik pada ESI karena sifatnya yang kaku, harganya murah, tahan terhadap pelarut, berpori-pori kecil (mikroporus. PVC ini merupakan polimer yang dapat larut dalam pelarut seperti tetrahidrofur (THF) dan sikloheksanon.

PVC yang diperdagangkan pada umumnya amorf, ataktik, mempunyai 5 % segmen kristalin sindiotaktik, memiliki transisi gelas ( $T_g$ ) relatif tinggi ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Derajat kristalinitas dari PVC ini (amorf) diperlukan agar membran bersifat permeabel dan fleksibel. Selain itu PVC ini menunjukkan stabilitas yang baik terhadap bahan kimia dan air.

Dalam susunan sel elektrokimia, katoda ESI adalah bermuatan negatif dan kation-kation bermuatan positif. Gaya elektrostatis mengakibatkan kation-kation dalam larutan uji akan ditransfer menuju larutan elektrolit melalui kesetimbangan kompleks dalam cairan membran (Bard et al., 1984).

Skema untuk memperlihatkan kation-kation (A) pada permukaan membran digambarkan oleh Morf et al. (1999) sebagai berikut :



Gambar 2. Transfer kation pada permukaan membran (Mulder, 1996)

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



membran, kompleks dalam membran, dan permukaan membran dan larutan elektrolit (fasa 2).

#### 2.4 Senyawa Makrosiklik

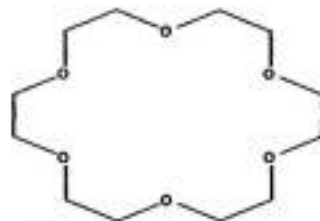
Pemanfaatan makrosiklik sebagai komponen aktif membran elektroda selektif ion telah menunjukkan hal yang sangat menarik dan menjanjikan. Sejumlah elektroda yang telah dikembangkan mengandung makrosiklik alami, yang paling dominan adalah elektroda valinomycin yang responsif terhadap kalium. Makrosiklik sintetik memberikan kemungkinan besar untuk mengembangkan sejumlah elektroda selektif untuk beragam ion-ion. Kemampuan makrosiklik membentuk kompleks logam yang mudah larut dapat digunakan sebagai penopeng.

Sifat-sifat makrosiklik dalam analisis substansi organik juga memberikan pengaruh positif. Pembentukan kompleks "host-guest" merupakan salah satu jalan untuk mengikat amina dan senyawa organik lainnya. Cara ini dapat digunakan untuk mengembangkan metode efektif dalam penentuan sejumlah komponen.

Senyawa makrosiklik sintesis telah diketahui selama lebih dari 75 tahun, sekalipun publikasinya baru terjadi pada tahun 1960-an. Pada kurung waktu tersebut lebih dari 5000 senyawa makrosiklik telah dilaporkan. Terdiri dari : (i) Senyawa makrosiklik mengandung oksigen (Crown Ether), (ii) mengandung Nitrogen (Aza Crown) dan (iii) senyawa makrosiklik mengandung Sulfur (Thia Crown). Senyawa ini bisa bergabung satu sama lain dan dalam tiap-tiap grup ini senyawa-senyawa disusun berdasarkan peningkatan kompleksitas strukturnya.

#### 2.4.1 Senyawa makrosiklik mengandung oksigen.

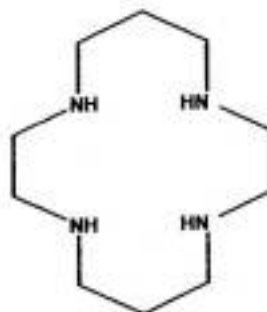
Polioksasikloalkana (Crown Ether) : 18-crown-6 (18C6) merupakan senyawa siklo eter yang diketahui saat ini, diperoleh pertama kalinya oleh Pederson (1967).



Gambar 3. (1,4,7,10,13,16-HeksaOksa siklo oktadekana).

#### 2.4.2 Senyawa makrosiklik mengandung Nitrogen.

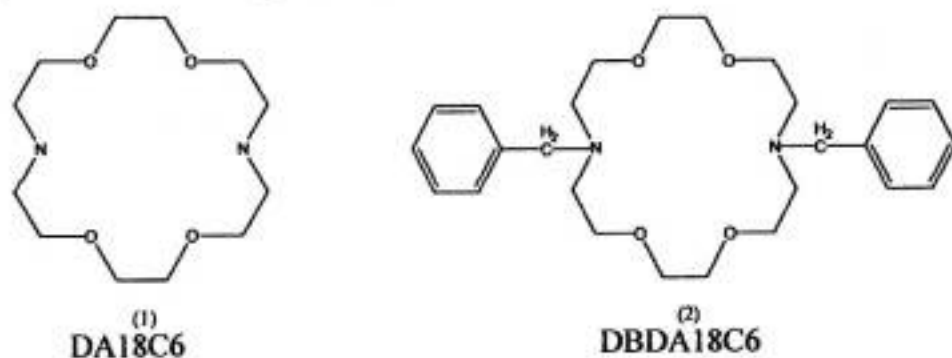
Golongan Azacrown merupakan yang paling besar dan paling beragam dari senyawa makrosiklik. Hal ini dikarenakan adanya gugus Nitrogen, selain dengan mengandung oksigen, atom Nitrogen dapat tergabung dalam bentuk amino sekunder dan amino tersier, azomethino, pirol, piridino, ammonium, dan gugus lainnya. Lebih jauh lagi, Nitrogen dari semua tipe ini dapat muncul pada satu makrosiklik yang sama. Contoh makrosiklik poliamina adalah 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana (cyclam), ditemukan pertama kalinya melalui interaksi poliamina dengan 1,3 dibromopropana.



Gambar 4. (1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana).

### 2.4.3 Senyawa makrosiklik mengandung Oksigen dan Nitrogen.

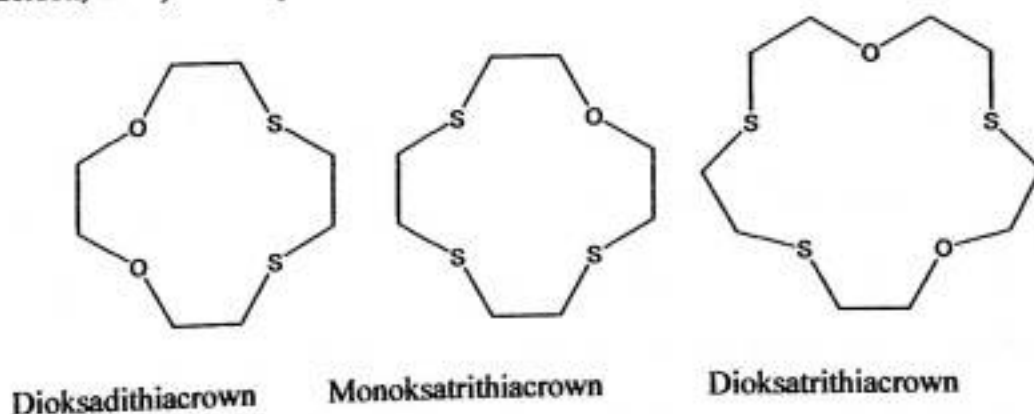
Senyawa "oxazacrown" alifatik (Azacrown ether) diperoleh dengan menggunakan metode yang telah digunakan untuk memperoleh eter atau dengan menggunakan metode Richman-Atkins yang menggunakan oksigen- $\alpha,\omega$ -diamin. Gokel (1982) dan Bradshaw (1993) memberikan gambaran detail sejumlah komponen ini. Luk'yanenko dan tim kerjanya (1998) telah mensintesis banyak jenis senyawa ini. Contoh senyawa oksaza crown eter :



Gambar 5. (*N,N'*-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekana)

### 2.4.4 Senyawa makrosiklik mengandung Oksigen dan Sulfur.

Sekitar 20 senyawa oxathiacrown alifatik dikenal. Hampir semua keberadaannya oleh adanya interaksi  $\alpha,\omega$ -ditiol dan oligoetilen glikol klorida (Pederson, 1971). Beberapa Contoh senyawa berikut :



Gambar 6. (1,4-dithia-12-crown-4)

## 2.5 Tinjauan tentang Merkuri

### 2.5.1 Sifat Fisika dan Kimia

Unsur merkuri atau air raksa (Hg) terletak pada tabel periodik pada golongan IIb sebagai logam transisi bersama dengan seng (Zn) dan kadmium (Cd). Unsur ini memiliki nomor atom  $Z = 80$  dan nomor massa ( $A_r$ ) = 200,59 dengan konfigurasi elektron  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^{10}$ . Bijih air raksa yang terpenting hanyalah cinnabar, HgS; ini dipanggang menghasilkan oksidanya, yang pada gilirannya, terdekomposisi pada kira-kira 500 °C, air raksa menguap (Cotton, 1989). Merkuri adalah logam cair yang putih keperakan pada suhu biasa dan mempunyai rapatannya 13,534 g ml<sup>-1</sup> pada 25 °C, mempunyai titik beku terendah dari semua logam berat yaitu -39 °C, dan titik didih 356,9 °C. Ia tidak dipengaruhi oleh asam klorida atau asam sulfat encer (2M) tetapi mudah bereaksi dengan asam nitrat (Svehla, 1990). Air raksa memberikan uap monoatom dan mempunyai tekanan uap ( $1,3 \times 10^{-3}$  mm) pada 20 °C. Tidak disangka, ia larut dalam cairan polar maupun tidak polar : suatu larutan jenuh dalam air pada 25 °C mempunyai kelarutan  $6 \times 10^{-8}$  g/g.

### 2.5.2 Penggunaan Merkuri

Logam merkuri (Hg) adalah salah satu *trace element* yang mempunyai sifat cair pada temperatur ruang dengan spesifik gravity dan daya hantar listrik yang tinggi. Karena sifat-sifat tersebut, merkuri banyak digunakan baik dalam kegiatan perindustrian maupun laboratorium (Budiono, 2003). Merkuri yang telah dikenal zaman Mesir kuno dan Romawi sejak awal memang digunakan sebagai bahan pemisah emas dari batuan lain dalam proses pengolahan tambang. Dalam perkembangannya kemudian, merkuri digunakan untuk termometer, bahan penambal gigi, juga baterai. Demikian juga cat dan obat gangguan ginjal

### 2.5.3 Merkuri Di Lingkungan Perairan

Kadar merkuri yang tinggi pada perairan umumnya diakibatkan oleh buangan industri (*industrial wastes*) dan akibat sampingan dari penggunaan senyawa-senyawa merkuri di bidang pertanian. Merkuri dapat berada dalam bentuk metal, senyawa-senyawa anorganik dan senyawa organik. Terdapatnya merkuri diperairan dapat disebabkan oleh dua hal, yaitu pertama oleh kegiatan perindustrian seperti pabrik cat, kertas, peralatan listrik, chlorine dan caustic soda; kedua oleh alam itu sendiri melalui proses pelapukan batuan dan peletusan gunung berapi. Namun pencemaran merkuri yang disebabkan kegiatan alam pengaruhnya terhadap biologi maupun ekologi tidak significant (Palar, 1994).

Gavis Ferguson (1972) di dalam Sanusi (1980) mengemukakan beberapa kemungkinan bentuk merkuri yang masuk ke dalam lingkungan Perairan alam, yaitu:

1. Sebagai merkuri anorganik, melalui hujan, run-off ataupun aliran sungai. Unsur ini bersifat stabil terutama pada keadaan pH rendah
2. Dalam bentuk merkuri organik, yaitu phenil merkuri ( $C_6H_5-Hg$ ), metil merkuri ( $CH_3-Hg$ ) alkoksialkil merkuri atau metoksi etil merkuri ( $CH_3-O-CH_2-CH_2-Hg^+$ ). Merkuri organik yang terdapat di perairan alam dapat berasal dari kegiatan pertanian (pestisida).
3. Terikat dalam bentuk *suspended solid* sebagai  $Hg_2^{2+}$  (ion merkuro), mempunyai sifat reduksi yang baik
4. Sebagai metalik merkuri ( $Hg_0$ ), melalui kegiatan perindustrian dan manufaktur. Unsur ini memiliki sifat reduksi yang tinggi, berbentuk cair pada temperatur ruang dan mudah menguap.

## **2.6 Prinsip Umum Pembuatan ESI dengan Membran Makrosiklik.**

### **2.6.1 Konstruksi Elektroda dan Komposisi Membran**

Ada 2 macam modifikasi ESI berbasis makrosiklik elektroda jenis pertama: gabungan suatu cairan membran homogen, dimana terdiri suatu lapisan larutan ionofor (makrosiklik) dalam pelarut hidrofobik (fasa aktif) tetap mendukung penyerapan atau suatu diafragma pada ujung batang elektroda (Cammann, 1979; Koryta; 1983, Zolotov, 1997). Elektroda Jenis kedua: terdiri dari suatu heterogen, membran cairan-quasi. Dalam hal seperti elektroda fasa aktif didispersikan ke dalam suatu film polimerik ketebalan 1-2 mm (Koryta, 1983; 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 lipofilik (anionic site).

### **2.6.2 Mekanisme Respon Elektroda dan Keutamaan Selektivitas Kation**

Respon ESI mulai dari proses pemisahan muatan hasil suatu lapisan elektrik ganda pada antar muka membran-larutan. Proses ini disebabkan oleh interaksi selektif antar gugus fungsi dari komponen aktif dalam lapisan permukaan membran dan ion dalam perbatasan lapisan difusi dalam larutan. Untuk membran mengandung makrosiklik potensial yang diberikan pada antar muka membran-larutan air bergantung pada kemampuan makrosiklik mengikat ion hidrofilik ke dalam kompleks yang dapat larut dalam fasa membran.

Dapat dipercaya bahwa aktivitas sensor ion dari makrosiklik berhubungan langsung dengan peranannya sebagai ionofor (Morf, 1999, Zolotov, 1997). Berikut tingkatan terjadi selama suatu pemindahan kation melintasi membran.

1. Difusi ion ke arah permukaan membran
2. Kompleksasi antara makrosiklik dan kation logam di dalam lapisan difusi disekitar membran
3. Difusi dari kompleks dalam fasa membran
4. Disosiasi dari kompleks logam dan difusi kation logam kembali ke larutan air

### 2.6.3 Ketergantungan Sifat-sifat ESI pada Komposisi Membran

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

#### 1. 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 selektivitas pada konsentrasi makrosiklik (L) dapat dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$\log K_{i,j}^{pot} \approx Const \pm C_1 \quad (1)$$

jika ion membentuk suatu 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 Lipofilik

Pengaruh penambahan anion lipofilik atau "anionic site" tertentu ke dalam membran berdasarkan pada "neutral carrier" tertentu memperbaiki hampir semua karakteristik atau sifat elektroda, karena hal tersebut menstabilkan

kondisi operasi membran, menurunkan resistensi membran, dan secara signifikan memperkecil waktu respon. Telah disarankan bahwa garam seperti natrium tetrafenilborat atau kalium tetrakis (p-korofenil) borat digunakan sebagai aditif, optimum ratio molar aditif/makrosiklik adalah 0,5 : 2,0 atau 1 : 4 (Zolotov, 1997, Tohda, 2001)

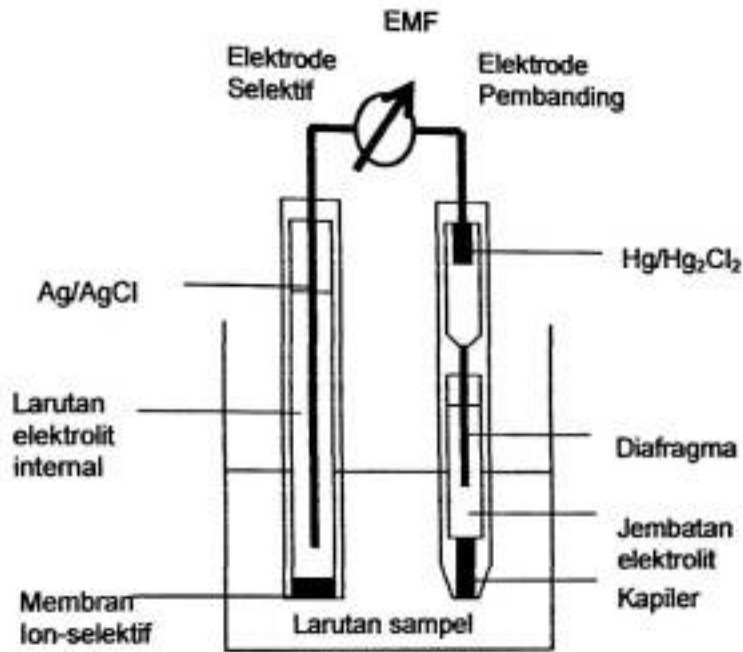
### 3. Pengaruh jenis pelarut (Plasticizer)

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

## 2.7 Prinsip pengukuran dengan ESI

Potensial yang terukur adalah beda potensial antara ESI dengan potensial elektroda pembanding (EKJ). Skema alat dapat dilihat pada gambar 7 berikut:





Gambar 7. Skema pengukuran dengan ESI

Potensial yang dihasilkan sel tergantung pada potensial yang dihasilkan elektroda kerja. Besarnya potensial elektroda kerja dapat dilukiskan sebagai berikut:

$$E_i = \text{Const} + \frac{2,303RT}{Z_i F} \log a_i \quad (2)$$

Jika nilai konstanta tetapan gas ideal,  $R = 8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$ , tetapan faraday,  $F = 96500 \text{ Coulomb/Ekivalen}$  dan suhu mutlak  $T = 298^\circ\text{K}$  dimasukkan ke dalam persamaan (1), maka akan didapatkan persamaan:

$$E_i = \text{Const} + 0,059/Z_i \log a_i \quad (3)$$

Hubungan aktivitas ( $a$ ) dengan konsentrasi ( $c$ ) adalah sebagai berikut:

$$a_i = C_i \gamma_i \quad (4)$$

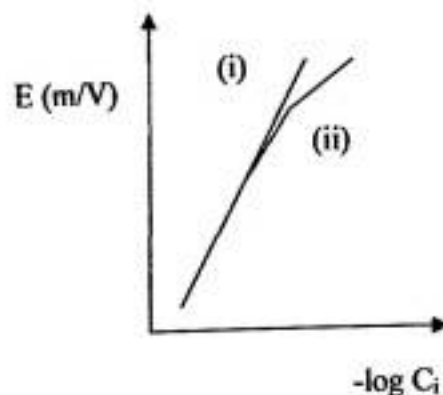
Dengan  $\gamma$  adalah koefisien keaktifan yg ditentukan oleh kekuatan ion ( $\mu$ ) larutan mediumnya. Hubungan keduanya diberikan oleh persamaan Debye-Huckel:

$$\text{Log } \gamma = A_i Z_i^2 \sqrt{\mu_i} \quad (5)$$

Dengan,

$$\mu_i = 0,5 \sum_{j=1}^{\infty} C_j Z_j^2 \quad (6)$$

Sangatlah penting untuk menjaga harga kekuatan ini pada nilai yang tetap, agar koefisien aktivitas setiap larutan tidak berubah. Untuk keperluan tersebut maka pengukuran potensiometrik dilakukan dalam medium yang mengandung suatu sistem penyangga kekuatan ion (buffer kekuatan ion) yang dikenal dengan TISAB (Total Ionic Strength Buffer). Pada umumnya digunakan garam-garam yang tidak memberikan gangguan dalam pengukuran. Dalam larutan yang sangat encer harga koefisien keaktifan mendekati 1 ( $a_i = C_i$ ) sehingga akan didapatkan kedua garis akan saling berimpit.



Gambar 8. Kurva antara larutan yang menggunakan TISAB (i) dan tanpa TISAB (ii)

Jika pengukuran dilakukan dengan kekuatan ion yang sama, maka diharapkan larutan memiliki koefisien selektivitas yang sama, sehingga potensial sel yang terukur merupakan refleksi dari konsentrasi analit.

## 2.8 Kualitas Elektroda Selektif Ion

Kualitas kinerja suatu ESI ditentukan oleh besaran-besaran karakteristik yang meliputi sensitivitas (faktor Nernst), konsentrasi pengukuran yang mengikuti persamaan Nernst (trayek pengukuran), limit deteksi, waktu respon, usia pemakaian (life time), pengaruh pH dan gangguan dari ion lain (selektivitas). Besaran-besaran tersebut harus ditentukan terlebih dahulu untuk setiap elektroda sebelum suatu elektroda digunakan untuk keperluan analisis karena menentukan kelayakan kerja suatu elektroda bermembran.

### 2.8.1 Faktor Nernst dan trayek pengukuran

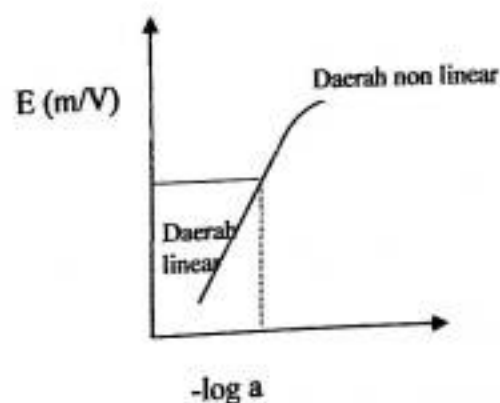
Hubungan antara potensial (E) suatu elektroda dengan selektivitas ion (a) dalam larutan dinyatakan dengan persamaan Nernst sebagai berikut:

$$E = E^{\circ} + S \log a \quad (7)$$

Dengan  $E^{\circ} = \text{tetapan}$

$$S = \text{faktor Nernst yang setara dengan } \frac{2,303RT}{nF}$$

Bila dibuat alur antara  $E = f(-\log a)$  untuk sebuah rentang pengukuran,



Gambar 9. Alur E sebagai fungsi  $-\log a$  pada metoda potensiometrik

Maka akan didapat suatu alur yang tidak lagi linear di daerah dengan konsentrasi yang encer, daerah tersebut tidak memenuhi hukum Nernst. Sedangkan daerah yang memenuhi hukum Nernst adalah daerah yang memiliki alur linear.

Pada temperatur  $25^{\circ}\text{C}$  atau  $298\text{ K}$ , faktor Nernst untuk kation bivalen seperti Merkuri berharga  $29.6\text{ mV}$  perdekade. Dari hubungan  $E=f(-\log a)$ , faktor Nernst sering pula disebut sebagai kepekaan atau sensitifitas pengukuran.

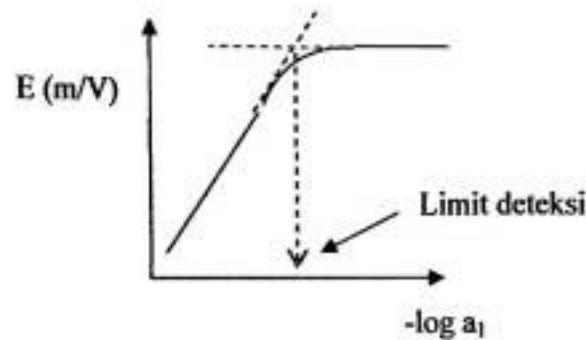
Harga faktor Nernst antara lain dipengaruhi oleh larutan pembanding dalam, sifat hidrofobisitas bahan elektroaktif dalam membran yang menyebabkan bahan elektroaktif terdistribusi dalam membran (fasa non polar) dan dalam fasa air (polar). Harga faktor Nernst suatu ESI untuk ion monovalen sebesar  $59,2\text{ mV/dekade}$  dan ion bivalen sebesar  $29,6\text{ mV/dekade}$  masih dapat digunakan jika harga tersebut mempunyai kedapat ulangan yang cukup baik.

Trayek pengukuran suatu ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dengan kurva potensial  $E\text{ (mV)}$  terhadap  $-\log a_i$  masih memberikan garis yang linear sehingga masih memenuhi persamaan Nernst.

### 2.8.2 Limit Deteksi

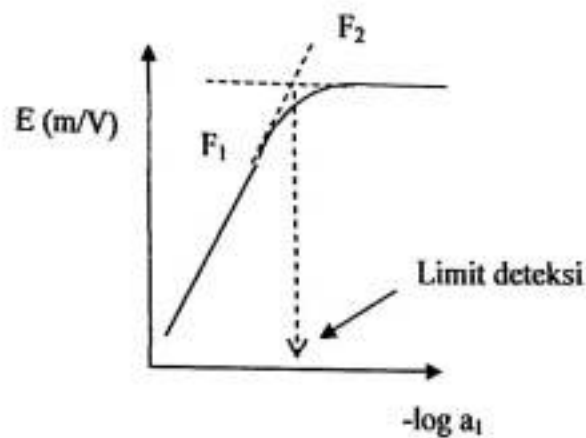
Metode Analisis yang spesifik bagi penentuan kuantitatif suatu unsur atau molekul renik dalam suatu matrik cuplikan sering dihadapkan pada masalah limit deteksi dinyatakan dengan suatu konsentrasi yang menerangkan jumlah konsentrasi terendah dari suatu zat yang dapat ditentukan dan secara statistik memiliki 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. Cara penentuan limit deteksi dapat dilihat pada gambar 6 berikut:



Gambar 10. Penentuan limit deteksi berdasarkan ekstrapolasi titik temu alur linear dan garis singgung alur non linear.

Cara pertama bagi penentuan limit deteksi elektroda adalah dengan memperpanjang bagian kurva yang linear dan membuat garis singgung kurva yang non linear, dalam hal ini cukup banyak kemungkinan untuk membuat garis singgung, yang akan menghasilkan limit deteksi yang bervariasi. Perpotongan antara dua garis tersebut akan menghasilkan harga  $E_i$  dan  $\log a_i$ . Cara tersebut dinilai kurang tepat dan tidak dapat dipertanggungjawabkan secara matematis, maka digunakan cara kedua yaitu menentukan fungsi bagi kurva linear dan non linearnya dari perpotongan dari kedua fungsi tersebut akan didapatkan harga  $E_i$  dan  $\log a_i$ . (Sokalski, 1999)



Gambar 11. Prinsip penentuan limit deteksi berdasarkan titik temu alur linear dan non linear.

Pada cara ini yang terpenting adalah bagaimana cara menentukan  $F_2$ , walaupun harga limit deteksi bukan harga yang baku, tetapi manfaatnya cukup penting untuk meramalkan prosedur analisis.

### 2.8.3 Waktu Respon

Waktu respon adalah waktu yang diperlukan elektroda 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.

### 2.8.4 Usia Pemakaian (Life Time)

Usia Pemakaian suatu ESI menunjukkan berapa lama suatu elektroda masih layak dipergunakan, artinya masih mempunyai karakteristik hampir sama dengan pada saat ESI tersebut dinyatakan baik. Usia pemakaian ESI dapat diketahui dari karakteristik di atas. Diantaranya mempunyai slope atau faktor Nernst yang tidak menyimpang jauh dari harga teoritis dan mempunyai koefisien korelasi mendekati harga satu. Usia pemakaian ditentukan dengan cara mengukur

slope atau faktor Nernst ESI pada setiap selang waktu (hari) tertentu. Apabila faktor Nernst telah menyimpang jauh dari harga teoritis ESI, maka dinyatakan tidak layak digunakan untuk pengukuran, Selama suatu ESI masih memenuhi besaran-besaran karakteristiknya, maka elektroda tersebut masih bisa digunakan untuk suatu analisis.

Ukuran kelayakan kinerja suatu ESI untuk keperluan analisis acapkali tidak ditinjau dari faktor Nernst yang dicapainya, melainkan oleh sensitivitasnya selama korelasi antara potensial elektroda terhadap konsentrasinya masih relatif baik (Koefisien korelasi  $r$  mendekati 1). Dalam penelitian ini ukuran kelayakan kinerja ESI yang dibuat ini akan ditinjau dari harga faktor Nernst yang dimilikinya. Lama pemakaian suatu ESI bermembran dipengaruhi oleh stabilitas membran. Kestabilan membran dipengaruhi oleh suhu, sifat-sifat kimia (pH dan pelarut organik yang digunakan) serta stabilitas mekanik. Makin lama usia pemakaiannya, maka ESI tersebut makin baik.

#### 2.8.5. Koefisien Selektivitas

Tidak ada ESI yang hanya merespon ion utama yang ditentukan saja tapi dapat juga merespon ion-ion lain yang terdapat dalam cuplikan. Meskipun ESI telah dirancang sedemikian rupa sehingga diharapkan memberikan respon hanya pada ion yang ditentukan saja. Sifat permselektif dari membran menyebabkan ESI akan merespon terhadap ion utama dan ion asing yang terdapat dalam cuplikan.

Derajat selektivitas ESI terhadap ion utama  $i$  dan ion pengganggu  $j$  dinyatakan dengan koefisien selektivitas. Perilaku elektroda dalam larutan yang mengandung lebih dari satu jenis ion dijelaskan melalui persamaan *Nicolsky-Eisenman*.

$$E = Cons + \frac{RT}{Z_i} \ln \left[ a_i + \sum_j K_{i,j} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (8)$$

$a_j$  = Keaktifan ion pengganggu

$z_i$  = Muatan ion utama

$z_j$  = Muatan ion pengganggu

$K_{i,j}$  = Koefisien selektivitas  $i$  terhadap  $j$

Apabila  $K_{i,j} < 1$  maka elektroda sangat selektif terhadap  $i$  daripada  $j$ . Tetapi apabila  $K_{i,j} > 1$  maka elektroda sangat selektif terhadap  $j$  daripada  $i$ . Pada dasarnya harga koefisien selektivitas bisa didapatkan dengan menggunakan persamaan N-E, tetapi harga tersebut dipengaruhi banyak parameter lain, terutama aktivitas ion-ion yang terdapat dalam larutan. Harga  $K$  secara teoritis biasanya hanya diperuntukkan untuk elektroda membran padat dimana harganya sangat berbeda dengan hasil eksperimen. Dengan mengesampingkan ketidakonsistenan tersebut persamaan N-E telah diterima secara umum dan digunakan untuk menjelaskan sifat-sifat ESI. Untuk menandakan ketergantungan  $K_{i,j}$  tidak hanya terdapat aktivitas ion tetapi juga terhadap kondisi eksperimen yang dibandingkan dengan harga teoritis, maka simbol  $K_{i,j}^{pot}$  yang dinamakan koefisien selektivitas potensiometrik diperkenalkan dalam persamaan

N-E.

$$E = Cons + \frac{RT}{Z_i} \ln \left[ a_i + \sum_j K_{i,j}^{pot} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (9)$$

Persamaan ini mempunyai arti bahwa  $K_{i,j}^{pot}$  harus diperlakukan sebagai fungsi yang harganya dapat berubah tidak hanya terhadap parameter-parameter



yang diketahui tapi terutama berdasarkan dari pengamatan aktivitas seluruh ion dalam eksperimen.

Ada dua metode yang diperkenalkan untuk penentuan koefisien selektivitas. Setiap metode harus memenuhi kondisi sebagai berikut:

1. Koefisien selektivitas harus diterjemahkan melalui parameter-parameter persamaan N-E.
2. Metoda yang digunakan harus meyakinkan bahwa kondisi-kondisi yang dilakukan pada penentuan koefisien selektivitas merupakan parameter persamaan N-E.

#### 2.8.5.1 Metode Larutan Terpisah

Potensial elektroda diukur dalam larutan yang hanya berisi satu jenis ion, baik ion utama atau ion pengganggu. Meskipun metode ini tidak bertentangan dengan persamaan (9) tetapi tidak sesuai dengan kondisi analitik sebenarnya yang dijelaskan oleh persamaan apabila kedua ion berada dalam larutan dan keduanya seimbang secara termodinamika dengan membran. Yang dikhawatirkan apabila pengukuran dilakukan hanya terhadap ion pengganggu adalah terjadinya proses pertukaran ion dan akan mengubah komposisi dan sifat dari membran. Apabila larutan hanya mengandung ion utama, maka potensial elektroda diberikan oleh persamaan:

$$E_i = \text{Cons} + \frac{2,303RT}{Z_i F} \log a_i \quad (10)$$

Potensial larutan yang hanya mengandung ion pengganggu

$$E_j = \text{Cons} + \frac{2,303RT}{Z_j F} \log K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j} \quad (11)$$

Dengan mengurangi persamaan (10) dengan persamaan (11) diperoleh persamaan:

$$E_j + E_i = + \frac{2,303RT}{Z_i F} \log \frac{a_i + K_{i,j}^{pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}}{a_i} \quad (12)$$

Jika nilai konstanta tetapan gas ideal,  $R = 8,314 \text{ j/mol } ^\circ\text{K}$ , tetapan faraday,  $F = 96500 \text{ Coulomb Ekuivalen}$  dan suhu mutlak  $T = 298 \text{ } ^\circ\text{K}$  dimasukkan ke dalam persamaan (2.12), maka akan didapatkan persamaan:

$$\Delta E = -0,059 \log \frac{a_i + K_{i,j}^{pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}}{a_i} \quad (13)$$

Sehingga berdasarkan persamaan tersebut maka harga  $K_{i,j}^{pot}$  dapat ditentukan melalui persamaan:

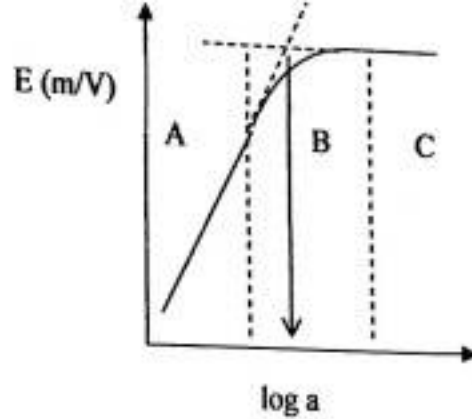
$$K_{i,j}^{pot} = \frac{a_i (10^{\frac{\Delta E}{-0,059}} - 1)}{\left(\frac{a_j}{a_i}\right)^{\frac{z_i}{z_j}}} \quad (14)$$

(Andriana, 2001)

#### 2.8.5.2 Metoda Larutan Tercampur

Jika potensial elektroda diukur terhadap larutan berisi ion utama dan pengganggu maka eksperimen sesuai dengan kondisi analitik. Hasil yang didapatkan menggunakan metoda ini lebih berguna secara analitik. Mula-mula

Potensial dari larutan dengan konsentrasi ion pengganggu yang tertentu diukur dan akan didapatkan grafik sebagai berikut;



Gambar 12. Hasil pengukuran penentuan koefisien selektivitas metoda larutan tercampur

Titik garis potong perpanjangan kurva menunjukkan konsentrasi tinggi dan rendah dari ion utama yang berhubungan dengan nilai  $a_i$ , dan digunakan untuk menentukan koefisien selektivitas. Dalam metoda ini potensial diukur dalam larutan yang hanya mengandung ion utama dan larutan yang mengandung baik ion utama dan ion pengganggu. Potensial elektroda diberikan oleh persamaan:

$$E_i = Cons + \frac{2,303RT}{Z_i F} \log \left[ a_i + K_{i,j}^{pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right] \quad (10)$$

Persamaan (2.15) dikurangi persamaan (2.10) maka,

$$E_j - E_i = -\frac{2,303RT}{Z_j F} \log \frac{a_i + K_{i,j}^{pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}}{a_i} \quad (11)$$

Jika nilai konstanta tetapan gas ideal,  $R = 8,314 \text{ j/mol } ^\circ\text{K}$ , tetapan faraday,  $F = 96500 \text{ Coulomb Ekuivalen}$  dan suhu mutlak  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$  dimasukkan ke dalam persamaan (2.16), maka akan didapatkan persamaan:

$$\Delta E = -0,059 \log \frac{a_i + K_{i,j}^{pot} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}}{a_i} \quad (12)$$

Sehingga berdasarkan persamaan (16) maka harga  $K_{i,j}^{pot}$  dapat ditentukan melalui

$$\text{persamaan: } K_{i,j}^{pot} = \frac{a_i (10^{\frac{\Delta E}{-0,059}} - 1)}{(a_j)^{\frac{z_i}{z_j}}}$$

**BAB III**  
**METODOLOGI PENELITIAN**



**3.1 Tempat dan Waktu Penelitian**

Penelitian akan dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA Unhas yang berlangsung pada bulan Agustus 2005 – Mei 2006. Meliputi penyiapan alat dan bahan, pembuatan elektroda pembanding dalam Ag/AgCl, Pembuatan badan elektroda, pembuatan membran, penentuan optimasi komposisi bahan/komponen pembentuk membran dan uji coba (karakterisasi instrumen ESI Hg (II)).

**3.2 Alat dan Bahan yang digunakan**

Alat yang digunakan : Ion/pH meter Orion 420, elektroda kaca metrohm, Katoda ESI-Hg(II), anoda elektroda kalomel, Pengaduk magnetik, neraca digital, Kaca transparan, stop watch, kabel koaksial, alat-alat gelas yang lazim digunakan di laboratorium kimia analitik.

Bahan yang dipakai : Tabung Tip, HgCl<sub>2</sub>, KCl, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, kawat Ag, kawat Pt, N,N'-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diaza siklooktadekana (DBDA18C6), Polivinil klorida (PVC), tetrahydrofuran (THF), KTCPB, buffer fosfat, 0-nitrophenyl okthylether (NFOE), para film, aquades.

**3.3 Pembuatan Larutan ESI Hg (II)**

**3.3.1 Pembuatan larutan standar Hg<sup>2+</sup>**

Larutan standar Hg<sup>2+</sup> dengan konsentrasi 0,1 M, dibuat dengan menimbang larutan HgCl<sub>2</sub> seberat 20,06 gram, kemudian dimasukkan kedalam

labu ukur volume 1000 ml, dengan bantuan botol semprot dilarutkan dengan aquades sebanyak 100 ml, larutan dikocok, kemudian seterusnya ditambahkan dengan aquades sampai tepat pada batas tera labu ukur tersebut. Selanjutnya untuk pembuatan larutan  $\text{Hg}^{2+}$  dengan konsentrasi  $1 \times 10^{-2}$  M dibuat dengan mengambil sebanyak 100 ml dari larutan yang telah dibuat tadi dengan konsentrasi 0,1 M kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 1000 ml kemudian ditambahkan dengan aquades hingga tepat batas tera. Demikian seterusnya dilakukan pengenceran untuk pembuatan larutan standar dengan konsentrasi yang lebih rendah yaitu  $1 \times 10^{-3}$  M –  $1 \times 10^{-9}$  M.

### 3.3.2 pembuatan larutan untuk uji selektivitas

Dibuat masing-masing larutan 0,1 M dan 0,01 M dari  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . untuk pengujian selektivitas elektroda terhadap ion-ion pengganggu.

## 3.4 Prosedur Kerja Pembuatan dan Studi Kinerja ESI $\text{Hg}^{2+}$

### 3.4.1 Pembuatan elektroda Ag/AgCl

Pembuatan elektroda pembanding dalam Ag/AgCl dilakukan sebagai berikut

1. Kawat Ag sepanjang 10 cm ( $\phi$  0.25 mm, 99,9 %, Fw 107,87, Aldrich 26-557-8) permukaannya digosok dengan amplas halus kemudian dibersihkan dengan aquades.
2. Kawat yang sudah bersih ini kemudian dielektrolisis dengan cara dicelupkan ke dalam larutan KCl 0,1 M. Ujung kawat Ag tersebut dihubungkan dengan arus searah (DC 1,5 volt) pada kutub positif Power Supply, sedangkan kutub negatifnya dihubungkan dengan kawat platina yang juga tercelup dalam larutan KCl 0,1 M. Elektrolisis

dilakukan hingga pada anoda tampak berbentuk lapisan AgCl berwarna putih kelabu pada kawat Ag yang merata selama  $\pm 30$  menit. Kemudian elektrolisis dihentikan dan kawat Ag/AgCl dicuci kembali dengan aqua DM dan siap digunakan.

### 3.4.2 Kondisi optimum pembuatan membran

Bahan-bahan yang digunakan untuk pembuatan membran terdiri dari : bahan pengikat yang digunakan adalah serbuk PVC yang berbobot molekul tinggi, plasticizer *nitrophenyl oktylether* (NPOE), ionofor N,N'-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diaza siklooktadekana (DBDA18C6) dan *anionik site* KTCPB dalam *tetrahydrofuran* (THF). Dalam penelitian ini, kondisi optimal komposisi N,N'-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diaza siklooktadekana sebagai bahan aktif dan bahan pengikat diperoleh dengan cara memvariasi berbagai variabel perbandingan % berat DBDA18C6 dengan perbandingan % berat PVC, % berat NPOE dan % berat KTCPB.

Pada penelitian ini dilakukan optimasi membran dengan membuat membran pada berbagai perbandingan % berat komposisi bahan tersebut diatas seperti yang tercantum pada tabel berikut :

Tabel 3.1 Perbandingan % berat komposisi membran dalam 5 ml THF

Nomor Membran	Komposisi % berat			
	PVC	NPOE	DBDA18C6	KTCPB
1	30	60	6	4
2	30	59	8	3
3	33	57	7	3

### 3.4.3 Pembuatan membran elektroda

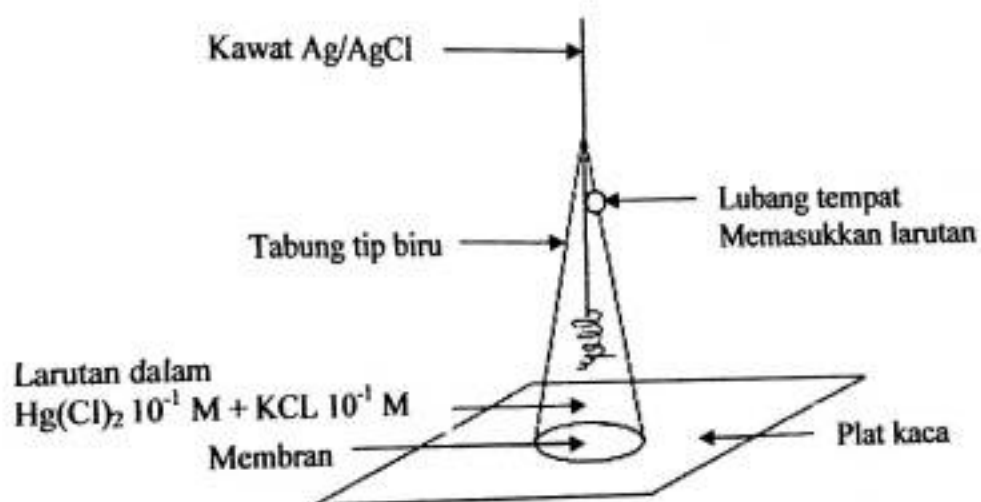
1. Larutan membran dituangkan diatas plat kaca yang pada bagian pinggirnya diberi lakban sesuai dengan tebal membran yang diinginkan.
2. Paparan larutan membran dibiarkan 24 jam untuk menguapkan pelarutnya hingga diperoleh membran yang siap digunakan.

### 3.4.4 Pembuatan badan elektroda

Badan elektroda dibuat dari tabung tip biru dengan volume 1 ml, tinggi 8 cm dengan cara sebagai berikut :

1. Plat kaca yang diatasnya terdapat membran yang telah siap digunakan (3.4.3) diletakkan pada meja kerja dengan posisi mendatar.
2. Tip biru sebagai badan elektroda pada bagian tabung yang mempunyai diameter lebih besar dilekatkan pada membran dengan bantuan larutan THF dan selanjutnya dibiarkan selama 24 jam sampai THFnya menguap.
3. Pada sisi luar lingkaran ditetesi dengan larutan PVC untuk mencegah kebocoran pada membran selanjutnya dibiarkan selama 2-3 jam sampai mengering.
4. Kawat Ag/AgCl dipasang ke dalam bagian elektroda dan bagian membran yang berada diluar ujung lebar tip potong.
5. Pada ujung tabung yang memiliki diameter yang lebih kecil digunakan sebagai tempat untuk memasukkan larutan internal yang terdiri dari larutan  $\text{HgCl}_2$   $10^{-3}$  M dan KCl  $10^{-1}$  M.
6. Badan elektroda yang telah ada larutan internalnya kemudian direndam dalam larutan  $\text{HgCl}_2$   $10^{-3}$  M selama 24 jam.

7. Badan elektroda ini siap digunakan untuk pengukuran potensial dengan cara menjepit kawat Ag/AgCl pada kabel koaksial yang dihubungkan ke potensiometer yang dibuat sedemikian rupa sehingga diperoleh konstruksi seperti gambar berikut :



Gambar 13. Bentuk badan elektroda

### 3.5 Uji Kinerja Elektroda Selektif Ion

Kinerja ESI-Hg(II) ditentukan melalui pengukuran potensial (E,mV) terhadap berbagai konsentrasi larutan Hg<sup>2+</sup> seperti yang ditunjukkan skema susunan alat sel elektrokimia gambar 7. Data Potensial E (mV), dan konsentrasi ion-ion Hg(II) [-log Hg(II)] (dekade) ditabulasikan dalam tabel. Garis lurus yang ditunjukkan slop (S) pada kurva hubungan E (mV) dengan -log Hg(II) diuji dengan persamaan koefisien korelasi dan regresi linear. Analisis slop (S) dapat menentukan spesifikasi kinerja ESI-Hg(II) yang meliputi kepekaan, kisaran konsentrasi pengukuran, Waktu respon, pH pengukuran, suhu pengukuran, koefisien selektivitas, waktu hidup atau pakai membran, dan keterulangan membran (Cammann, 1979; Zolotov, 1997).



### 3.5.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran

Harga faktor Nernst ditentukan untuk mengetahui apakah ESI merkuri yang dibuat mengikuti persamaan Nernst atau tidak

Dalam penelitian ini dibuat sederet larutan merkuri (II) dengan konsentrasi yang bervariasi  $1 \times 10^{-9}$  M -  $1 \times 10^{-1}$  M, kemudian diukur potensialnya berturut-turut dari larutan yang paling encer kelarutan yang lebih pekat konsentrasinya.

Pengamatan dilakukan sambil mengaduk larutan dengan pengaduk magnetik untuk menghilangkan gelembung udara yang ada dipermukaan membran. Dari hasil pengukuran dibuat grafik antara potensial (mV) terhadap  $-\log a_{(\text{Hg}^{2+})}$ . Pada selang konsentrasi tertentu (trayek pengukuran) diperoleh garis lurus dengan kemiringan secara teoritis sebesar  $2,303 RT/nF$  yang merupakan harga faktor Nernst. Untuk menghasilkan harga K, kurva linear diekstrapolasikan ke sumbu Y

### 3.5.2 Keterulangan Membran

Dibuat 3 (tiga) buah membran, masing-masing dengan komposisi PVC (33%), NPOE (57 %), DBDA18C6 (7 %), KTCPB, (3 %). Keterulangan membran ditentukan melalui pengamatan potensial E (mV) berbagai ESI Hg (II) dengan komposisi membran tersebut seperti ditunjukkan susunan alat sel elektrokimia pada gambar 7. Keterulangan membran ditentukan sampai seberapa jauh akurasi yang ditunjukkan oleh ESI Hg (II) eksperimen dengan membran yang komposisinya sama dengan ESI Hg (II) yang diperoleh dari hasil optimasi.

### 3.5.3 Waktu respon

Waktu respon adalah waktu yang diperlukan oleh elektroda selektif ion untuk memberikan potensial yang konstan. Waktu respon dipengaruhi oleh konsentrasi larutan. Makin tinggi konsentrasi larutan, waktu respon makin cepat.

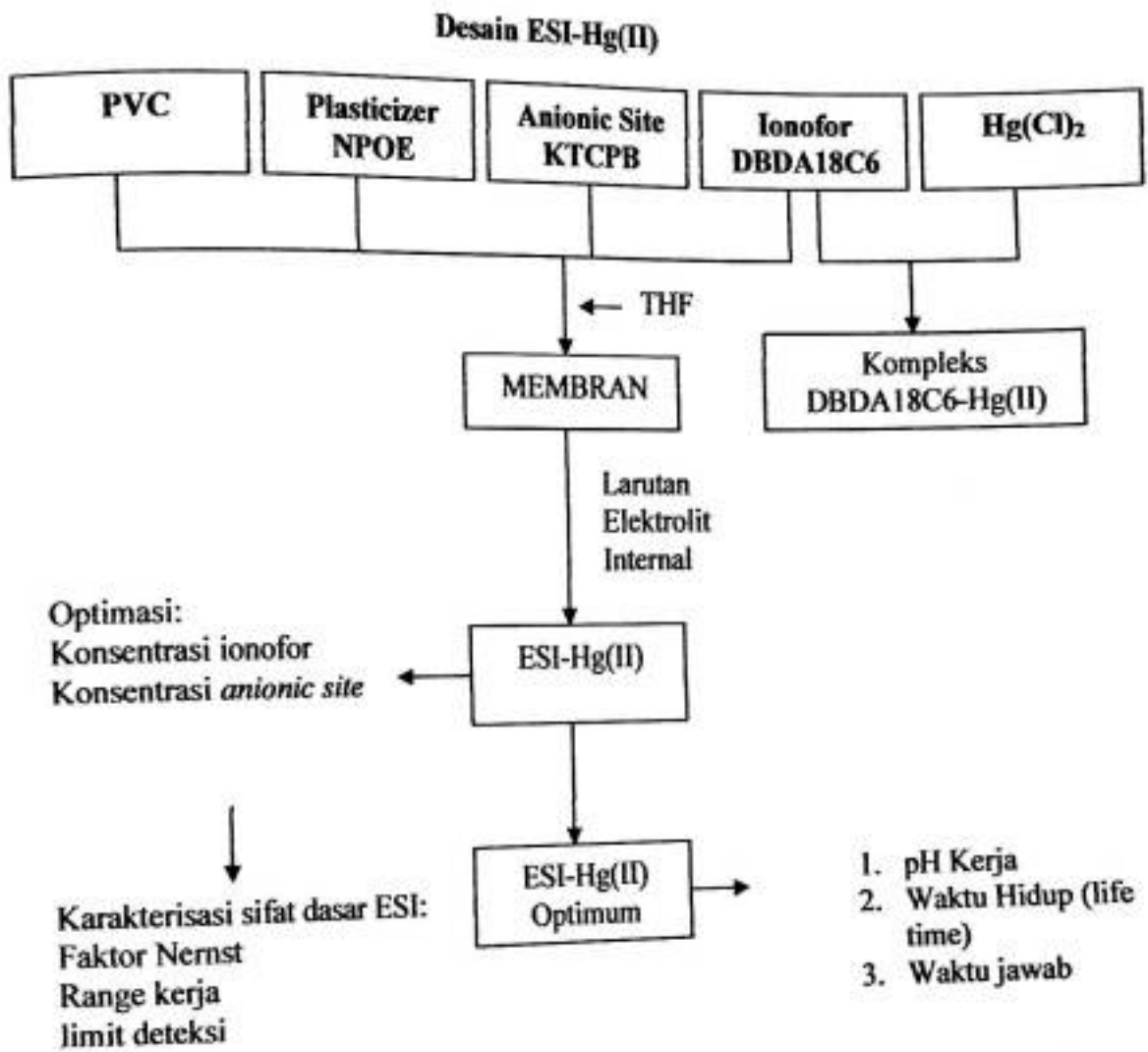
Dalam penentuan waktu respon ESI, dibuat variasi konsentrasi larutan merkuri. Tiap-tiap konsentrasi larutan diukur pada selang waktu 10, 20, 30 detik sampai 100 detik. Makin cepat waktu yang diperlukan untuk mencapai potensial yang konstan, makin baik kualitas elektroda tersebut.

### 3.5.4 Limit Deteksi

Limit deteksi diperoleh dengan membuat garis singgung pada fungsi kurva linier (Nernstein) dan non linier (non Nernstein) kurva antara  $-\log a_{(\text{Hg}^{2+})}$  dengan  $E$  (mV) yang saling memotong. Jika titik potong kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan ke sumbu X akan diperoleh limit deteksi.

### 3.5.5 Pengaruh pH

Untuk mengetahui apakah pH larutan mempengaruhi respon ESI, maka dibuat sederetan variasi konsentrasi larutan  $\text{Hg}^{2+}$  dari  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  –  $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ , dengan pH tertentu. Adapun pH yang dipelajari adalah 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, dan 10, pH larutan diatur dengan penambahan larutan HCl dan  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



Gambar 14. Bagan kerja Desain dan Karakterisasi Hg (II)

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Optimasi Komposisi Membran

Hasil pengukuran potensial (E,mV) larutan standar  $Hg^{2+}$  pada rentang konsentrasi  $10^{-9}$  M sampai  $10^{-1}$  M beberapa tipe ESI-Hg (II) berdasarkan perbandingan berbagai komposisi bahan/komponen pembentuk membran dilakukan sesuai dengan susunan alat dalam sel elektrokimia pada gambar 7.

Harga slope (faktor Nernst) yang mendekati nilai teoritis 29,6 mV/dekade untuk kation bivalen digunakan untuk memilih komposisi terbaik bahan pembentuk membran yang terdiri dari bahan matrik polivinilkhlorida PVC yang dilarutkan dalam tetrahidrofuran THF, Ionofor N,N'-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekana, *Plasticizer O-nitrophenyl okthylether* (NPOE), *anionic site* kalium tetrakis [4-clorofenil] borat (KTCPB).

Pada penelitian ini Tipe ESI Hg (II) yang dibuat berdasarkan perbandingan komposisi bahan/pembentuk membran seperti yang tertera pada tabel 4.1.

Tabel 4.1 Perbandingan komposisi % berat bahan campuran membran dalam 5 mL THF terhadap faktor Nernst (Slope)

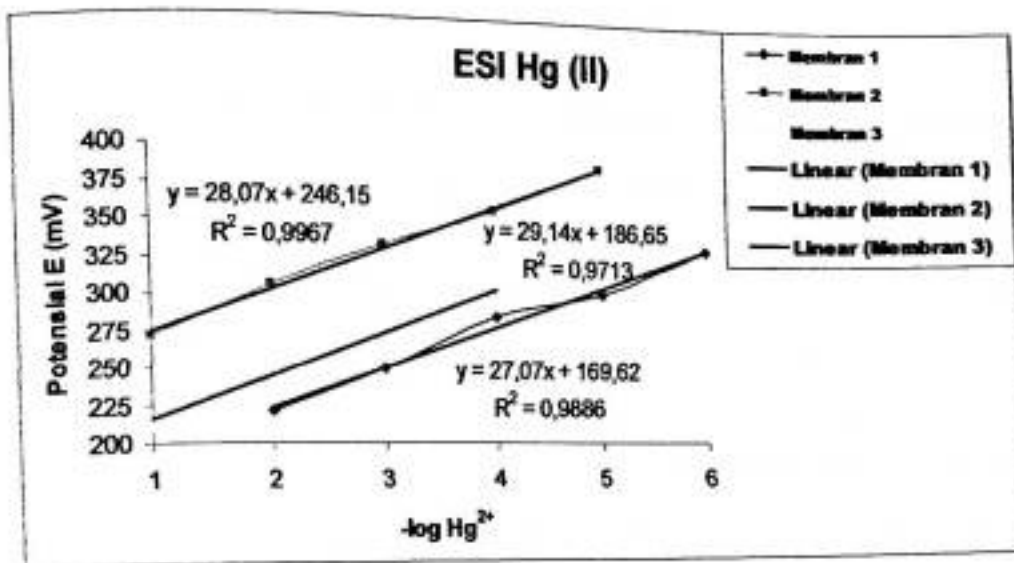
Nomor Membran	Komposisi % berat				Slope (mV/dekade)
	PVC	NPOE	DBDA18C6	KTCPB	
1	30	60	6	4	27,07
2	30	59	8	3	28,07
3	33	57	7	3	29,14

Ketiga komposisi bahan/komponen pembentuk membran tersebut dilakukan pengukuran potensialnya dalam larutan  $\text{Hg}^{2+}$  pada rentang konsentrasi  $10^{-9}$  sampai  $10^{-1}$  M yang hasilnya ditabulasikan dalam tabel 4.2.

Tabel 4.2 Data pengamatan potensial (E,mV) beberapa Tipe ESI-Hg (II) dengan perbandingan komposisi berat komponen membran

$[\text{Hg}^{2+}]$ (M)	$-\log$ $[\text{Hg}^{2+}]$ (dekade)	Potensial (E,mV) beberapa tipe ESI- $\text{Hg}^{2+}$ dengan perbandingan komposisi berat komponen membran		
		Nomor Membran		
		1	2	3
$10^{-9}$	9	307,6	385,3	233,9
$10^{-8}$	8	321,5	375,1	249,7
$10^{-7}$	7	340,4	403,7	268,8
$10^{-6}$	6	331,6	390,6	291,3
$10^{-5}$	5	300,6	386,3	287,7
$10^{-4}$	4	285,6	356,2	297,6
$10^{-3}$	3	250,3	332,7	279,7
$10^{-2}$	2	221,4	305,1	250,5
$10^{-1}$	1	215,6	271,5	210,2

Berdasarkan data yang tertera dalam tabel 4.2 diperoleh kurva hubungan E (mV) dengan  $-\log [\text{Hg}^{2+}]$  (dekade) beberapa tipe ESI-Hg (II) sebagaimana ditunjukkan gambar 15 berikut ini.



Gambar 15. Kurva Potensial E (mV) terhadap  $-\log (\text{Hg}^{2+})$  beberapa tipe ESI Hg (II) berdasarkan komposisi membran

Dari berbagai komposisi campuran bahan pembentuk membran seperti yang tertera pada tabel 4.1, tabel 4.2 dan gambar 15 (selengkapnya tertera pada lampiran 1a, 1b, 1c), ternyata sangat mempengaruhi kualitas membran, hal ini terlihat pada nilai faktor Nernst yang diperoleh.

Penggunaan PVC sebagai matrik berfungsi untuk menjadikan membran bersifat permeabel dan fleksibel, NPOE digunakan sebagai pemplastis berfungsi untuk meningkatkan kekuatan dan fleksibilitas dengan cara menurunkan transisi gelas ( $T_g$ ) dari PVC. Pada konsentrasi tertentu penggunaan KTCPB sebagai anionik site dari beberapa penelitian dapat meningkatkan kinerja ESI Hg (II). Semua komponen-komponen membran adalah senyawa non-polar. Larutan ionofor tersebut dengan larutan uji dalam sel elektrokimia tidak saling larut. Hal ini disebabkan oleh non-polar dengan polar.

Potensial yang timbul pada permukaan membran disebabkan oleh proses pertukaran ion dan fenomena difusi ion-ion dalam membran. Transfer ion-ion  $\text{Hg}^{2+}$  dari larutan uji ke larutan elektrolit pembanding dalam disebabkan oleh

kesetimbangan dan mobilitas ion-ion  $Hg^{2+}$ . Berdasarkan tabel 4.1, tabel 4.2 dan gambar 15 serta lampiran Ia, Ib, Ic, terlihat bahwa membran dengan komposisi 33:57:7:3 memiliki slope yang paling mendekati harga faktor Nernst yaitu sebesar 29,14 mV/dekade.

#### 4.2 Karakterisasi ESI Hg (II)

ESI Hg (II) dengan bahan aktif DBDA18C6 serta komposisi membran terbaik yang dihasilkan, digunakan untuk penelitian selanjutnya yaitu dengan melakukan karakterisasi (uji kualitas) ESI yang terdiri dari harga faktor Nernst dan trayek pengukuran, keterulangan membran, waktu respon, limit deteksi, pengaruh pH.

##### 4.2.1 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran

Penentuan faktor Nernst dan trayek pengukuran diperoleh dengan cara mengalurkan potensial E (mV) terhadap  $-\log a_{Hg^{2+}}$ , yang dapat dilihat pada tabel 4.2 sehingga diperoleh kurva gambar 15.

Dari gambar 15 kurva terlihat bahwa ESI Hg (II) dengan komposisi PVC 33 %, NPOE 57 %, DBDA18C6 7 % dan KTCPB 3 % berat bahan/komponen membran mempunyai harga faktor Nernst dengan 29,14 mV/dekade dengan rentang konsentrasi (trayek pengukuran) antara  $10^{-5}$  M sampai  $10^{-1}$  M dan potensial berada antara 297,6 mV sampai 210,2 mV.

##### 4.2.2 Keterulangan Membran

Pengamatan Potensial E (mV) beberapa tipe ESI Hg (II) dengan keterulangan membran yang terdiri dari komposisi yang sama terhadap pengukuran larutan standar  $Hg^{2+}$  antara  $10^{-9}$  M sampai  $10^{-1}$  M untuk menentukan

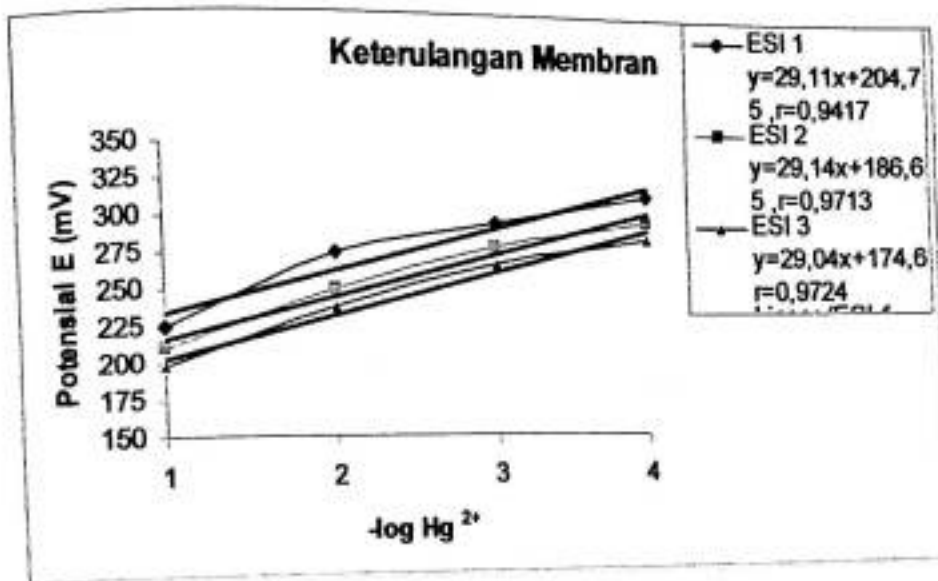
keterulangan membran. Pengamatan Potensial E (mV) dan konsentrasi larutan standar  $Hg^{2+}$  (M) dalam  $-\log [Hg^{2+}]$  (dekade) beberapa ESI Hg (II) yang dihasilkan tersebut ditabulasikan dalam tabel 4.3

Tabel 4.3 Data Pengamatan Potensial E (mV) ESI Hg (II) dengan keterulangan membran yang terdiri dari komposisi membran yang sama terhadap berbagai Larutan Standar  $Hg^{2+}$  antara  $10^{-9}$  M sampai  $10^{-1}$  M

No Percobaan	$[Hg^{2+}]$ (M)	$-\log [Hg^{2+}]$ (dekade)	Potensial elektroda (mV) Komposisi membran % berat PVC : NPOE : DBDA18C6 : KTCPB ( 33 : 57 : 7 : 3 )		
			Elektroda		
			1	2	3
1	$10^{-9}$	9	289,5	233,9	303,6
2	$10^{-8}$	8	312	279,7	259,4
3	$10^{-7}$	7	351,9	268,8	229,7
4	$10^{-6}$	6	337,9	291,3	221,8
5	$10^{-5}$	5	328,1	287,7	250,4
6	$10^{-4}$	4	315	297,6	285,1
7	$10^{-3}$	3	295,6	279,7	267,8
8	$10^{-2}$	2	274,5	250,5	237,5
9	$10^{-1}$	1	225	210,2	198,4
Slope			29,11	29,14	29,04
Slope <sub>rata-rata</sub> $\pm$ mV			29,09		
$E_0$			204,75	186,65	174,6
$E_{0 \text{ rata-rata}} \pm$ mV			188,66		
R			0,9704	0,9855	0,9861
Trayek Pengukuran			$1 \times 10^{-4} \text{ M} - 1 \times 10^{-1} \text{ M}$		

Data yang tertera pada tabel 4.3 selanjutnya dibuat kurva kalibrasinya sebagaimana yang terlihat pada gambar 16.





Gambar 16. Kurva Potensial E (mV) terhadap  $-\log(\text{Hg}^{2+})$  untuk penentuan faktor Nernst dan trayek pengukuran membran ESI Hg (II) dengan komposisi yang sama

Dari tabel 4.3 dan gambar 16 terlihat bahwa harga potensial yang terukur dari ESI berbeda-beda, namun faktor Nernst (slope/lereng) menunjukkan harga rata-rata sebesar 29,09 mV/dekade kelipatan 10 konsentrasi merkuri. Potensial elektroda standar ( $E_0$ ) dari ke 3 ESI yang dibuat mempunyai harga yang berbeda-beda.  $E_0$  ini merupakan fraksi potensial yang berubah terhadap kondisi percobaan. Beberapa faktor yang dapat menyebabkannya adalah geometri elektroda yaitu diameter kawat, panjang kawat yang kontak dengan membran, bentuk membran, serta komposisi membran dan sifat bahan komponen membran.

#### 4.2.3 Waktu respon

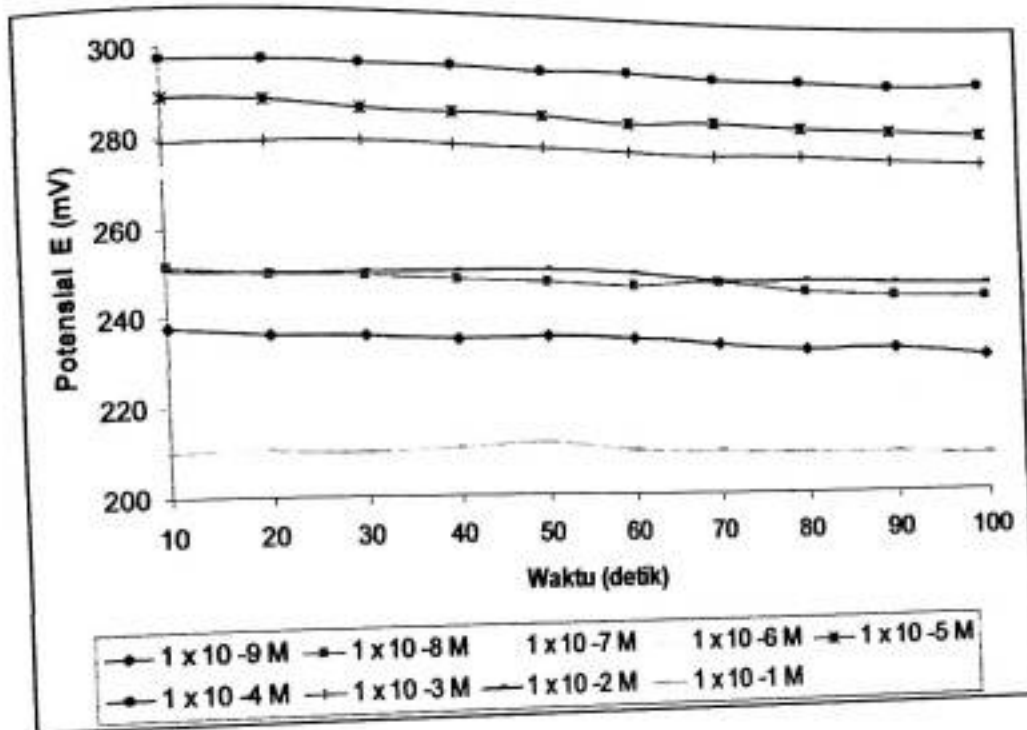
Waktu respon adalah waktu yang diperlukan oleh suatu elektroda untuk mencapai potensial yang konstan disebabkan oleh terjadinya kesetimbangan reaksi pada elektroda. Pengamatan Potensial E (mV) dalam berbagai waktu 10 detik sampai 100 detik untuk menentukan waktu respon ESI Hg (II) pada

pengukuran larutan standar  $\text{Hg}^{2+}$  antara  $10^{-9}$  M sampai  $10^{-1}$  M ditabulasikan dalam tabel 4.4

Tabel 4.4 Data Pengamatan Potensial E (mV) ESI Hg (II) dalam Waktu 10 sampai 120 detik Terhadap Pengukuran larutan Standar  $\text{Hg}^{2+}$  antara  $10^{-7}$  M sampai  $10^{-1}$  M

[ $\text{Hg}^{2+}$ ]	-log ( $\text{Hg}^{2+}$ )	Waktu (detik)									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$10^{-9}$	9	237,8	236,2	236,2	235,6	236,4	235,8	234,6	233,4	233,9	232,1
$10^{-8}$	8	251,5	250,0	249,7	249,2	248,7	247,7	248,9	247,2	246,5	245,8
$10^{-7}$	7	272,4	271,5	270,5	269,9	269,6	268,2	268,8	268,5	267,8	266,4
$10^{-6}$	6	294,6	293,7	292,7	292,4	292,9	291,8	291,3	291,0	290,6	289,4
$10^{-5}$	5	289,1	288,7	287,3	287,02	286,4	285,4	286,1	285,3	284,9	284,3
$10^{-4}$	4	297,8	297,6	297,3	297,3	296,4	296,8	296,2	296,3	295,5	295,9
$10^{-3}$	3	279,3	279,7	279,9	279,7	279,0	278,7	278,3	278,6	278,1	277,4
$10^{-2}$	2	250,5	250,1	250,6	250,8	251,2	250,9	249,6	249,9	249,5	249,2
$10^{-1}$	1	210,2	210,5	210,1	210,7	211,9	210,2	209,8	209,4	209,1	208,5
Slope, S (mV/dekade)		29,16	29,09	29,09	28,87	28,13	28,76	28,79	28,94	28,78	29,04
$E_0$ , K (mV/dekade)		186,55	186,75	186,75	187,45	189,3	187,25	186,5	186,2	186,1	185,15
Koefisien Korelasi, (r)		0,9863	0,9863	0,9845	0,9851	0,9851	0,9848	0,9858	0,9848	0,9844	0,9856

Berdasarkan data yang tertera dalam tabel 4.4, diperoleh kurva hubungan E (mV) dengan waktu (detik) untuk pengukuran larutan standar  $\text{Hg}^{2+}$  menggunakan ESI Hg (II) sebagaimana ditunjukkan gambar 17 berikut ini.



Gambar 17. Pengukuran waktu respon ESI Hg (II) pada membran no. 3

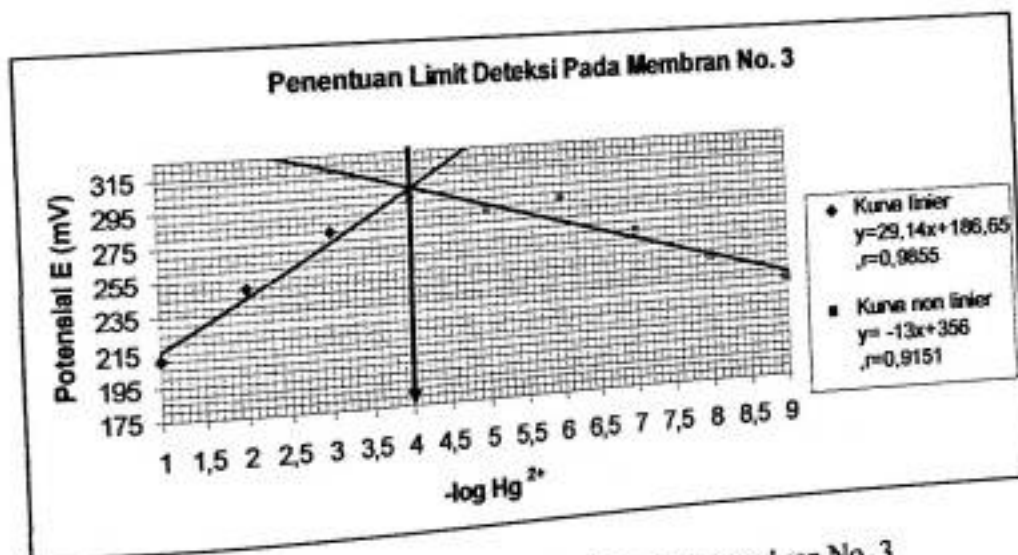
Kurva pada gambar 17 tersebut menunjukkan bahwa waktu respon menunjukkan waktu > 60 detik untuk konsentrasi larutan <  $10^{-5}$  M, 40 detik untuk konsentrasi larutan antara  $10^{-3}$  M sampai  $10^{-5}$  M dan  $\leq 30$  detik untuk konsentrasi  $\geq 10^{-2}$  M. Semakin besar konsentrasi larutan standar  $\text{Hg}^{2+}$ , mobilitas ion-ion menjadi lebih cepat, sehingga kesetimbangan kompleks dengan ion  $\text{Hg}^{2+}$  cepat tercapai.

Waktu respon dipengaruhi oleh struktur ESI seperti komposisi dan ketebalan membran, adanya ion pengganggu dalam larutan, melarutnya bahan aktif ke dalam fasa air akan memperlambat waktu respon, untuk itu pada pengukuran dilakukan pengadukan dengan menggunakan magnetik stirrer untuk mempercepat waktu respon. Semakin besar konsentrasi merkuri, potensial yang ditimbulkan oleh elektroda semakin besar. Hal ini disebabkan oleh tingginya konsentrasi merkuri sehingga ion merkuri dalam larutan membentuk potensial

membran yang semakin besar, migrasi ion lebih cepat serta interaksi ion menjadi besar.

#### 4.2.3 Limit Deteksi

Limit deteksi diperoleh dengan membuat garis singgung pada fungsi linier dan non linier, antara  $-\log [\text{Hg}^{2+}]$  dengan Potensial E (mV). Kedua garis ini saling memotong pada satu titik. Jika titik potong kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan ke absis akan diperoleh konsentrasi limit deteksi. Hasil penentuan limit deteksi dapat dilihat pada gambar 17 untuk membran no 3 berikut



Gambar 19. Penentuan limit deteksi untuk membran No. 3

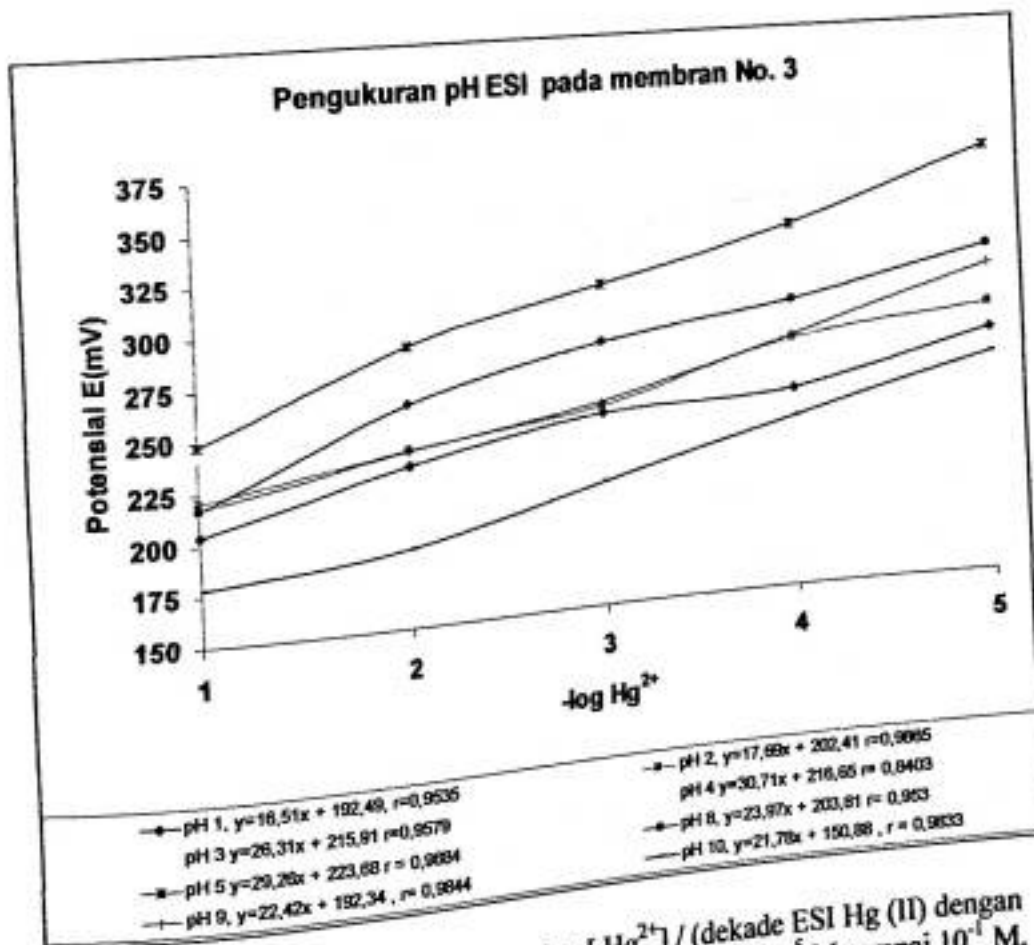
Dari hasil ekstrapolasi terhadap sumbu X ( $-\log [\text{Hg}^{2+}]$ ) diperoleh limit deteksi untuk membran no 3 pada 4,5 atau setara dengan  $3,16 \times 10^{-5}$  M (Selengkapnya untuk membran no 1 dan 2 dapat dilihat pada lampiran 3).

#### 4.2.4 Pengaruh pH

Salah satu hal yang sangat penting untuk mengetahui kinerja dari ESI Hg (II) adalah bagaimana pengaruh ESI ini terhadap berbagai keadaan pH.

Tabel 9. Faktor Nernst pada berbagai pH

pH	Faktor Nernst (mV/dekade)	K(mV)	R
1	16,51	192,49	0,9535
2	17,69	202,41	0,9865
3	26,31	215,91	0,9579
4	30,71	216,65	0,8403
5	29,26	223,68	0,9884
8	23,97	203,91	0,953
9	22,42	192,34	0,9844
10	21,78	150,88	0,9833



Gambar 20. Kurva E (mV) dengan  $-\log [\text{Hg}^{2+}]$  / (dekade ESI Hg (II) dengan pH 1 sampai pH 10 larutan standar  $\text{Hg}^{2+}$   $10^{-5}$  M sampai  $10^{-1}$  M.

Pada percobaan ini ESI Hg (II) diuji dalam larutan yang mempunyai pH asam dan basa dengan komposisi tertentu pada berbagai konsentrasi. Dari Tabel 9 terlihat bahwa terjadi peningkatan nilai slope (faktor Nernst) dari pH 1 – 4 dan mengalami penurunan pada pH 4 – 10. Hal tersebut menunjukkan bahwa pH sangat mempengaruhi kerja dari ESI Hg (II). Pada pH 3 sampai 5 menunjukkan nilai slope yang paling mendekati nilai faktor Nernst teoritis selain pH 7 yang digunakan pada penentuan optimasi larutan standar  $Hg^{2+}$ . DBDA18C6 merupakan senyawa makrosiklik bersifat basa hal ini terlihat Pada atom Nitrogen (N) yang dikandungnya, sehingga pada keadaan pH diatas 7 diperoleh slope yang tidak baik karena bentuk anionik DBDA18C6 akan lebih banyak terikat dan reaksi cenderung bergeser ke kiri. Hal ini kemungkinan juga disebabkan terbentuknya  $Hg(OH)_2$  mengendap yang ditandai dengan semakin keruhnya warna larutan  $Hg^{2+}$ . ESI yang dibuat akan bekerja cukup baik pada pH 3 – 7 mengingat pada pH tersebut diperoleh slope yang paling baik hal ini disebabkan pada pH tersebut terjadi bentuk kesetimbangan kompleks antara Ionofor DBDA18C6 dan Kation  $Hg^{2+}$  (Data selengkapnya disajikan pada lampiran 4).

## BAB V

### PENUTUP

#### 5.1 Kesimpulan

Hasil optimasi komposisi bahan/komponen pembentuk membran diperoleh dua komposisi yang paling mendekati nilai faktor Nernst teoritis (29,6 mV/dekade) untuk kation bivalen yaitu pertama (1) Elektroda bermembran dengan komposisi 30 % PVC, 59 % NPOE, 8 % DBDA18C6 dan 3 % KTCPB dengan elektroda pembanding dalam kawat Ag/AgCl dan larutan pembanding dalam HgCl<sub>2</sub> menunjukkan respon Nernstian dengan slope 28,07 mV/dekade pada rentang konsentrasi Hg<sup>2+</sup> antara 1 x 10<sup>-5</sup> M – 1 x 10<sup>-1</sup> M, dengan limit deteksi pada 5,174 = 6,6929 x 10<sup>-6</sup> M dengan waktu respon antara 30 -70 detik. Komposisi kedua (2) yaitu 33 % PVC, 57 % NPOE, 7 % DBDA18C6 dan 3 % KTCPB, menghasilkan slope (faktor Nernst) 29,14 mV/dekade dengan trayek pengukuran (kisaran konsentrasi pengukuran) diperoleh antara rentang konsentrasi 1 x 10<sup>-4</sup> M sampai 1 x 10<sup>-1</sup> M dengan waktu respon 10 sampai 50 detik dan bekerja baik pada pH 3 sampai pH 7. limit deteksi untuk pengukuran membran dengan komposisi tersebut yaitu 3,16 x 10<sup>-5</sup> M.

#### 5.2 Saran

Perlu dilakukan pengukuran ESI Hg (II) yang telah dibuat untuk menguji selektifitasnya terhadap ion asing dan uji coba pengukuran sampel baik berupa limbah cair, dalam sedimen dan biota laut.

## DAFTAR PUSTAKA

- Andriana, A.D., 2001. *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Perklorat*. Skripsi tidak diterbitkan. FMIPA-ITB.
- Bailey, L.P. 1976. *Analysis with Ion Selective Electrodes*, Heiden and Son Ltd. New York
- Bakker, E., Meruva, R.K., Pretsch, E., dan Meyerhoff (1994), Selectivity of polymer membrane-based ion-selective electrodes: self-consistent model describing the potentiometric response in mixed ion solutions of different charge, *Anal. Chem.*, **66**, 3021 - 3030
- Bard, A.J. 1984. *Electrochemical Chemistry a Series of Advances*. Vol. 13. Merce, Dekker Inc.
- Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E., and Izatt, R.M. 1993. *Aza-Crown Macrocycles*. Wiley, New York.
- Budiono, A., 2003, *Pengaruh Pencemaran Merkuri terhadap Biota Air*, (Online), (<http://www.Merkuri.org/resources.html>, diakses 10 Oktober 2005)
- Buhlmann, P., Umezawa, Y., Rondinini, S., Vertova, A., Pigliucci A and Bertesago, L. 2000. Lifetime of Ion Selective Electrodes based on Charged Ionophores, *Anal. Chem.*, (Online) Vol 72, No 1843-1852. (<http://olam.Edasu.edu/epaa/>, diakses 7 Agustus 2005).
- Buhlmann, P., Pretsch, E., Bakker, E. 1998. *Carrier-based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes (2)*. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensor, *Chem. Review*, **98**, 1593-1687.
- Cammann, K. 1979. *Working with Ion Selective Electrodes*. Springer Verlag. Berlin.
- Cotton, (1989) *Dasar-dasar Kimia Anorganik*, Universitas Indonesia Press, Jakarta
- Eugster, R., Rusterholz, B., Schmid, A., Spichiger, U.E and Simon, W (1993). *Jurnal Clinical Chem.* **39**, 588
- Heng, L. Y and Hal, E. A. H. (2000). Producing "Self-Plasticizing" Ion-Selective Membranes, *Jurnal Anal. Chem.*, **72**, 42 - 51
- Heijne, M.G. (1978). The formation and properties of mixed sulfide-silver sulfide membranes for lead (II) selective electrode, *J. Analytica Chimica Acta.* **100**, 2001 - 2008



- Haglund, C. S., Valentine, S.J. and Clemmer, D. E (1997). An Ion Trap Interface for ESI-ion mobility experiments, *Journal Anal. Chem.*, 69 4156 - 4161
- Lakshminarayanan, N (1969), *Membrane Electrodes*, Academic Press, New York, 64 - 82 ; 97 - 105
- Koryta, J., and Stulik, K. 1983. *Ion-Selective Electrodes*, 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Khopkar, M.S., 1990, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, Universitas Indonesia Press, Jakarta
- Morf, W.E., Badertscher, M., Zwicky, T., de Rooij, N. F. And Pretsch, E., (1999), Effects of ion Transport on the Potential Response of Ionophore-Based Membrane Electrodes: A Theoretical Approach, *J Physics Chem.*, 103, 11346 - 11356.
- Mulder, M (1996) *Basic Principles of Membran Technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers
- Nuridin, E. 2002. *Studi Kinerja Elektroda Selektif Ion Kadmium dengan Ionofor Ligan 3-Metil-1-(4-Nitrofenil)-4-(4-Oktibenzoil) Pirazol-5-On*. Disertasi tidak diterbitkan. Bandung: Program Pasca Sarjana UNPAD.
- Palar, H., 1994, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Rineka Cipta, Jakarta
- Pranitis, D.M., Diaz M.T dan Meyerhoff (1992), Potentiometric ion-, gas-, and bio-selective membrane electrodes, *Crit. Ev. In Anal. Chem.*, 23, 163 - 186
- Pungor, E., (1998), The theory of ion-selective electrodes, *Analytical Sciences*, 14, 249 - 256
- Sanusi, Harpasis S, 1980. *Sifat-sifat Logam Berat Merkuri Di Lingkungan Perairan Tropis*. Pusat Studi Pengelolaan Sumber daya dan Lingkungan, Fakultas Perikanan IPB, Bogor. 19 P
- Simons, R., (1985), Water splitting in ion exchange membranes, *Electrochimica Acta*, 30, 275 - 282
- Sokalski, T., Zwickl, T., Bakker, E., and Pretsch. 1999. Lowering the Detection Limit of Solvent Polymeric Ion-Selective Electrodes. 1. Modeling the Influence of Steady-State Ion Fluxes, *Anal. Chem.*, 71, 1204-1209.
- Svehla, G. 1985. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*. PT. Kalman Media Pusaka, Jakarta.

Tohda K., Higuchi, T., Drago, D., Umezawa, Y. 2001. Threshold Ionic site Concentration Required for Nernstian Potentiometric Responses of Neutral Ionophore-Incorporated Ion-Selective Liquid Membranes. *Anal. Sci.*, 17, 833 - 839.

Wang, J. 1994. *Analytical Electrochemistry*. VCH. New York.

Zolotov, YU.A. 1997. *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons. Inc. New York.