

Hendri Iyabu

# **PENGANTAR**

## ***ELEKTRODE SELEKTIF ION***

### ***(ESI)***

**ISBN : 978-979-1340-70-0**



**Universitas Negeri Gorontalo Press**  
**Anggota IKAPI**

Jl. Jend. Sudirman No.6 Telp. (0435) 821125  
Kota Gorontalo  
Website : [www.ung.ac.id](http://www.ung.ac.id)

# Katalog Dalam Terbitan (KDT)

---

Penulis: **Hendri Iyabu**

**PENGANTAR**  
**ELEKTRODE SELEKTIF ION (ESI)**

---

Diterbitkan oleh : UNG Press Gorontalo (Anggota IKAPI)

Jl. Jend. Sudirman No. 06 Kota Gorontalo

Cetakan Pertama, Agustus 2014

ISBN : 978-979-1340-70-0

Desain Sampul & Layout : Irvhan Male

---

Dicetak oleh : **UNG Press Gorontalo**

---

© 2014. Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

Dilarang mengutip atau memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini TANPA IZIN TERTULIS dari penerbit

---

# **K**ATA SAMBUTAN

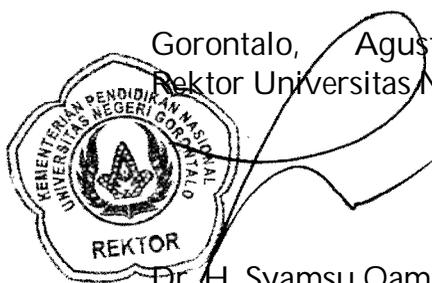
## **Rektor Universitas Negeri Gorontalo**

Pertama-tama marilah kita memanjatkan puji dan syukur kehadirat Allah SWT, karena atas izin, rahmat dan petunjukNYA sehingga kita masih senantiasa berkarya demi kemajuan daerah khususnya Provinsi Gorontalo. Saya selaku Rektor menyambut dengan gembira dan penuh apresiasi atas penerbitan buku dosen di lingkungan Universitas Negeri Gorontalo .

Penerbitan buku ini dirangkaian dengan program Tahun Buku 2014 Universitas Negeri Gorontalo yang telah dicanangkan pada Januari 2014. Hal ini merupakan suatu gagasan dan upaya yang sungguh-sungguh para dosen sebagai ilmuan yang patut kita teladani. Betapa tidak, menulis dan menerbitkan karya seperti ini adalah sebuah pekerjaan mulia.

Buku yang ditulis oleh para dosen ini mengulas berbagai macam disiplin ilmu berdasarkan keahlian masing-masing dosen yang bersangkutan. Oleh sebab itu menurut pemahaman saya, buku ini sangat penting untuk dibaca, baik oleh pengambil kebijakan maupun kalangan akademisi dan mahasiswa yang ingin mendalami lebih jauh konsep berbagai disiplin ilmu. Saya berharap kiranya buku ini dapat memberi manfaat bagi masyarakat umum. Akhirnya, atas nama Rektor dan Civitas Akademika Universitas Negeri Gorontalo menyampaikan selamat kepada penulisnya. Semoga usaha dan gagasan yang baik ini dapat disambut dengan penuh suka cita. Selamat membaca.

Gorontalo, Agustus 2014  
Rektor Universitas Negeri Gorontalo



Dr. H. Syamsu Qamar Badu, M.Pd

# KATA PENGANTAR

Buku Pengantar Elektrode Selektif Ion disusun sedemikian rupa untuk membantu para kimiawan, khususnya yang ingin menggeluti dunia elektroanalitik, karena harus diakui bahwasanya riset-riset kimia untuk tahun-tahun yang akan datang akan menggunakan prinsip *In Situ*, dimana setiap pengambilan data langsung di lapangan tanpa harus membawa sampel ke laboratorium.

Penulis sadar, buku ini jauh dari kesempurnaan untuk itu penulis mengharapkan masukan serta kritik membangun demi kesempurnaan buku ini di masa yang akan datang.

Gorontalo, 2014

Penulis



# DAFTAR ISI

<b>Sambutan Rektor UNG</b> .....	iii
<b>Pengantar Kata</b> .....	v
<b>Daftar Isi</b> .....	vi
<b>Bab I Pendahuluan</b> .....	1
1.1 Potensiometri.....	5
1.2 Elektroda Perbandingan.....	6
<b>Bab II Elektroda Indikator</b> .....	10
2.1 Elektroda Logam.....	10
2.2 Elektroda Membran.....	13
<b>Bab III Komponen Penyusun ESI Tipe Kawat Terlapis..</b>	17
3.1 Ionofor.....	19
3.2 Matriks Polimer.....	25
3.3 Pemlastis.....	28
<b>Bab IV Elektroda Selektif Ion Fosfat</b> .....	31
4.1 Aktivitas Ion.....	34
4.2 Limit Deteksi.....	36
4.3 Waktu Respon.....	37
4.4 Usia Pemakaian ( <i>Life Time</i> ).....	39
4.5 Selektifitas Ion.....	41
Daftar Pustaka.....	47



# BAB I

## PENDAHULUAN

ESI fosfat khususnya ESI- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  telah dibuat dengan menggunakan ionofor Aliquat 336-klorida (*metil trioktilamonium klorida*) dengan rumus kimia  $(\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]\text{Cl})$  yang terlebih dahulu diekstraksi dengan penukaran ion  $\text{Cl}^-$  dengan  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , penambahan DOP sebagai plasticizer, PVC sebagai pendukung membran, dan THF sebagai pelarut, dengan menggunakan campuran membran Aliquat 336 : PVC : DOP (perbandingan 1 : 3 : 6) kekurangan dari penelitian ini adalah faktor Nernst yang dihasilkan masih rendah, sebesar 43,52 mV/dekade.

Agar suatu membran ESI dapat memberikan sensitifitas dan selektivitas yang baik, hendaknya membran ESI dapat menghantarkan listrik meskipun kecil, bersifat hidrofobik, mempunyai tetapan dielektrik tinggi, memiliki porositas rendah dan kerapatan muatan tinggi, stabil terhadap larutan yang mengandung bahan organik/oksidator dan memiliki

stabilitas mekanik yang cukup fleksibel. Hal yang sama juga dikemukakan oleh Lakshminarayanaiah, "Membran yang digunakan dalam konstruksi elektoda harus mempunyai sifat penghantar listrik yang baik, meskipun kecil". Komposisi bahan pembentuk membran yang berbeda akan menghasilkan sifat sensor yang berbeda pula. Oleh sebab itu perlu dilakukan pemilihan komposisi bahan pembentuk membran yang optimum supaya dihasilkan membran homogen, sehingga sensor yang dihasilkan memiliki karakteristik sifat dasar yang optimum.

Berdasarkan permasalahan di atas, para peneliti telah melakukan penelitian ESI-fosfat dengan menggunakan campuran membran lain yakni PVC, DOP, dan kitosan. Pemilihan PVC dikarenakan matriks PVC dapat memberikan kekuatan mekanik dan dapat memfasilitasi proses difusi ion analit ke bagian sisi aktif membran. Penggunaan DOP diharapkan dapat menurunkan transisi gelas ( $T_g$ ) PVC, sehingga membran menjadi lentur. Karena sifat *plasticizer* berpengaruh pada konstanta dielektrik fasa membran

dan mobilitas *ionofor* dan kompleksnya. *Plasticizer* yang efektif untuk PVC harus mengandung dua jenis struktur komponen yaitu (1) Gugus polar yang mampu mengikat secara reversibel polimer PVC dan mempengaruhi Tg PVC. Gugus yang lebih polar menimbulkan Tg lebih besar karena naiknya interaksi dipol-dipol yang menentukan difusi *ionofor* dan selektifitas membran (2) Gugus non-polar yang memberi efek melindungi sehingga suatu solvator tidak dapat menghancurkan kristalinitas PVC. DOP dengan berat molekul 390 g/mol memiliki volatilitas rendah sulit mengalami difusi sehingga tidak mudah lepas dari PVC dan membentuk membran yang hidrofob.

Pemilihan kitosan sebagai bahan aktif membran sensor karena tingkat hidrofobitasnya yang rendah, selain itu kitosan dapat mengalami asiditas/protonasi, sehingga gugus amino berubah menjadi  $-RNH_3^+$ . Maka dengan demikian kitosan dapat digunakan sebagai bahan aktif dalam pengembangan sensor. Sedangkan untuk pengukuran analit/sampel, pH dikondisikan pada pH 5, karena pada pH tersebut, 99% fosfat berada

dalam bentuk  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Sedangkan pemilihan THF sebagai pelarut karena THF memiliki tetapan dielektrik 7,6, memiliki kepolaran yang sedang dan melarutkan berbagai macam senyawa nonpolar maupun polar, termasuk PVC sehingga homogenitas membran bisa terjamin.

Membran kitosan dengan konduktivitas yang tinggi dapat pula dihasilkan dengan cara menambahkan dopan ke dalam membran. Ada dua cara pendopanan yang sering dilakukan yaitu dengan penambahan langsung dopan pada saat pembuatan membran, dan dengan perendaman pada larutan dopan. Pendopanan dengan perendaman akan memberikan membran koduktif yang merata pada seluruh bagian permukaan sehingga sensitivitasnya meningkat, tahan lama dan reproduisibel.

Dari uraian di atas, maka kita perlu mengkarakterisasi elektroda selektif ion yang merespon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dengan menggunakan membran kitosan tipe kawat terlapis, PVC sebagai matriks penguat, DOP sebagai *plasticizer* dan THF sebagai pelarut dengan

beberapa komposisi membran untuk mencari komposisi yang menghasilkan faktor *nernst* yang ideal sebesar 59,2 mV/dekade.

## 1.1 Potensiometri

Potensiometri merupakan metode kimia elektroanalitik yang didasarkan pada pengukuran beda potensial sel elektrokimia tanpa adanya arus ( $i \approx 0$ ). Persamaan sel dapat ditulis sebagai persamaan 1.1 berikut ini

$$E_{sel} = E_{katoda} - E_{anoda} \quad (1.1)$$

Pada potensiometri katoda berfungsi sebagai elektroda indikator ( $E_{ind}$ ), sedangkan anoda berfungsi sebagai elektroda pembanding ( $E_{ref}$ ). Adanya perbedaan konsentrasi dan mobilitas ion-ion dalam larutan sel elektrokimia menimbulkan adanya potensial *liquid junction* ( $E_{lj}$ ) pada batas antarmuka larutan, sehingga persamaan potensial sel menjadi persamaan 1.2.

$$E_{set} = E_{Ind} - E_{ref} + E_{ij} \quad (1.2)$$

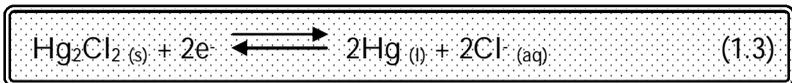
Perangkat yang digunakan pada pengukuran potensiometri secara langsung antara lain elektroda selektif ion (ESI), elektroda pembanding, dan alat pengukur potensial berupa sebuah pH / milivolt meter yang dapat mendeteksi 0,2 mV atau lebih.

## 1.2 Elektroda Pembanding

Elektroda pembanding merupakan suatu elektroda yang mempunyai nilai potensial yang diketahui secara pasti, tetap dan tidak dipengaruhi oleh komposisi larutan analit. Terdapat beberapa jenis elektroda pembanding, antara lain elektroda hidrogen, elektroda kalomel jenuh dan elektroda Ag/AgCl. Elektroda hidrogen merupakan elektroda pembanding yang utama. Harga potensial dari elektroda ini dianggap nol pada tekanan 1 atm, suhu 25 °C dan konsentrasi 1M.

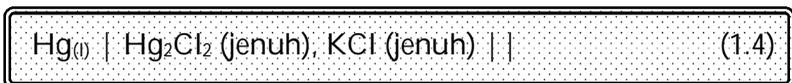
Elektroda kalomel jenuh merupakan elektroda pembanding yang sering digunakan dalam

potensiometri. Elektroda kalomel jenuh (*saturated calomel electrode, SCE*) biasanya banyak digunakan oleh para peneliti karena banyak tersedia di pasaran. Harga potensial SCE adalah 0,244 V pada 25 °C dibandingkan terhadap elektroda hidrogen standar. Elektroda kalomel terbuat dari tabung gelas atau plastik, pasta Hg/HgCl terdapat di dalam tabung yang lebih dalam, dihubungkan dengan larutan KCl jenuh melalui lubang kecil. Kontak elektroda ini dengan larutan dari setengah sel lainnya melalui penyekat yang terbuat dari porselen atau asbes berpori. Reaksi yang terjadi pada elektroda kalomel dapat dituliskan melalui persamaan 1.3.



Cat:  $E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = +0,268 \text{ V}$

Mengacu reaksi pada persamaan 1.3, notasi skematis setengah sel dari elektroda kalomel dapat ditulis sebagaimana persamaan 1.4.



Berdasarkan persamaan 1.3, maka persamaan Nernst untuk elektroda kalomel dapat dinyatakan dengan persamaan

1.5 - 1.7, dimana 0,05916 adalah harga Nernst ( $2,303 \times \frac{RT}{nF}$ )

dan 2 merupakan koefisien valensi ion.

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{RT}{nF} \log [\text{Cl}^-]^2 \quad (1.5)$$

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{0,05916}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \quad (1.6)$$

$$E = +0,2682 - \frac{0,05916}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \quad (1.7)$$

Elektroda Ag/AgCl merupakan elektroda yang digunakan secara luas. Elektroda ini terdiri dari kawat perak (Ag) yang dilapisi AgCl yang melekat anodisasi logam Ag dalam larutan KCl yang jenuh dengan AgCl, Reaksi yang terjadi dapat ditulis sebagai persamaan (1.8).



Cat:  $E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,222\text{V}$

Biasanya elektroda ini terbuat dari suatu larutan jenuh atau 3,5 M KCl yang harga potensialnya dalah 0,199 V (jenuh) pada 25 °C. Kelebihan elektroda ini dapat digunakan pada suhu yang lebih tinggi sedangkan elektroda kalomel tidak. Berdasarkan reaksi pada persamaan 1.8, notasi skematis setengah sel dari elektroda Ag/AgCl dapat dinyatakan sebagai persamaan 1.9.



Berdasarkan persamaan 1.7, maka persamaan Nernst untuk elektroda Ag/AgCl dapat dinyatakan dengan persamaan 1.10 - 1.11.

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{nF} \log[\text{Cl}^-] \quad (1.10)$$

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{0,05916}{1} \log[\text{Cl}^-] \quad (1.11)$$

$$E = 0,222 - 0,05916 \log[\text{Cl}^-] \quad (1.12)$$

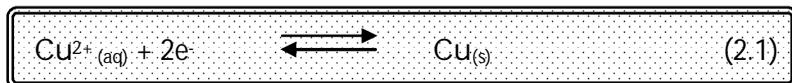
~000000~

# BAB 2

## ELEKTRODA INDIKATOR

### 2.1 Elektroda Logam

Elektroda logam terdiri atas elektroda jenis pertama dan elektroda jenis kedua. Elektroda jenis pertama merupakan elektroda logam murni yang terlibat langsung dalam kesetimbangan dengan kationnya dalam analit salah satu contohnya adalah elektroda tembaga dengan persamaan reaksi sebagaimana pada persamaan 2.1.



Sehingga potensial elektroda dapat dinyatakan dengan persamaan 2.2 dan 2.3.

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (2.2)$$

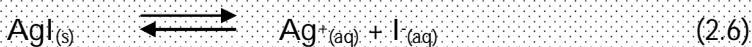
$$E = +0,3419 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (2.3)$$

Potensial elektroda untuk logam jenis pertama, secara umum dapat kita lihat pada persamaan 2.4 dan 2.5.

$$E_{sel} = E^0 - \frac{0,05912}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (2.4)$$

$$E_{sel} = E^0 - \frac{0,05912}{n} \log[M^{n+}] \quad (2.5)$$

Elektroda jenis kedua merupakan elektroda yang merespon aktivitas anion yang terdapat dalam larutan maupun kompleks stabil dengan kationnya. Elektroda ini selain dapat digunakan untuk mengukur larutan logam, dapat juga digunakan untuk mengukur anion yang membentuk garam yang sukar larut dengan logam tersebut. Salah satu contoh elektroda jenis kedua adalah elektroda Ag/AgI. Persamaan reaksinya dapat ditulis sebagai persamaan 2.6.



Potensial elektrodanya dapat ditentukan dengan persamaan 2.7 dan 2.8.

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad (2.7)$$

$$E = +0,7996 - 0,05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad (2.8)$$

Jika kita ingin menentukan konsentrasi  $[\text{Ag}^+]$  pada persamaan 2.8, kita dapat menghitung dengan persamaan 2.9.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp,AgX}}}{[\text{X}^-]} \quad (2.9)$$

Dimana  $K_{\text{sp}}$  adalah hasil kali kelarutan dari AgX, substitusi persamaan 2.8 ke dalam, persamaan 2.9, maka potensial elektroda yang dihasilkan dapat dinyatakan dengan persamaan 2.10.

$$E = +0,7996 - 0,05916 \log \frac{[\text{X}^-]}{[K_{\text{sp,AgX}}]} \quad (2.10)$$

## 2.2 Elektroda Membran

Terdapat beberapa jenis elektroda membran, antara lain elektroda kaca, elektroda membran cair, elektroda membran padat. Elektroda membran dikembangkan untuk mendeteksi ion-ion tertentu dalam analit secara lebih selektif sehingga sering disebut Elektroda Selektif Ion (ESI). Elektroda selektif ion (ESI) adalah suatu alat ukur yang digunakan untuk analisis kuantitatif ion tertentu dengan menggunakan sensor elektrokimia dimana potensial akan berubah secara reversibel terhadap keaktifan dari ion yang ditentukan. ESI dapat pula dikatakan sebagai sel paro elektrokimia yang menggunakan membran selektif ion sebagai sensor.

Potensial yang melewati membran kaca terdiri dari potensial batas ( $E_b$ ) dan potensial difusi. Potensial batas untuk membran elektroda kaca merupakan potensial yang timbul pada dua permukaan membran, potensial pertama timbul pada antarmuka membran dengan analit ( $E_1$ ), sedangkan potensial kedua timbul pada membran bagian dalam dengan larutan yang

terisi elektroda membran ( $E_2$ ). Perbedaan potensial tersebut dapat dihubungkan dengan konsentrasi ion di dalam dan di luar larutan melalui persamaan 2.11.

$$E_b = E_1 - E_2 \quad (2.11)$$

Jika larutan dan elektroda pembanding yang sama di tempatkan pada kedua sisi membran, pengurangan antara  $E_1$  dan  $E_2$  adalah nol, akan tetapi pada kenyataannya tidak demikian karena dalam penelitian sering ditemukan potensial kecil, yang disebut potensial asimetri ( $E_{asy}$ ).

Pada elektroda membran zat padat, membran gelas digantikan dengan suatu senyawa ionik. Penggunaan material ini memungkinkan kita untuk mengkonstruksi suatu elektroda yang mempunyai respon terhadap sejumlah anion dan kation. Hal yang penting dalam pembuatan elektroda zat padat adalah dengan membuat suatu membran homogen yang

terdiri dari sebuah kristal tunggal yang ditepelkan pada dasar elektroda. Sedangkan perbedaan untuk membran cair dengan elektroda gelas hanya dalam hal bahwa larutan mempunyai aktivitas tertentu dipisahkan dari analit oleh suatu lapisan tipis dari cairan organik yang tidak dapat bercampur, sebagai pengganti dari membran gelas yang tipis.

Berdasarkan sifat elektrokimia, membran ESI dibedakan atas (1) membran berpori, membran memisahkan dua larutan elektrolit sehingga memungkinkan terjadinya difusi ion-ion berdasarkan ukuran pori membran. Ion yang ukurannya sama atau lebih kecil dari pori-pori membran akan melewati membra, sebaliknya ion yang ukurannya lebih besar akan tertahan. Terjadinya difusi dapat diamati dengan timbulnya potensial pada lapisan membran, (2) membran permselektif, ion-ion yang berlawanan dengan muatan membran akan dipertukarkan sesuai dengan jumlah ion tetap membran. Timbulnya

potensial disebabkan oleh berlangsungnya pertukaran ion tersebut, (3) membran spesifik ion, membran yang dipertukarkan adalah ion tertentu dan membrannya bersifat semipermeabel.

**~ooo0ooo~**

# **BAB III**

## **KOMPONEN PENYUSUN ESI**

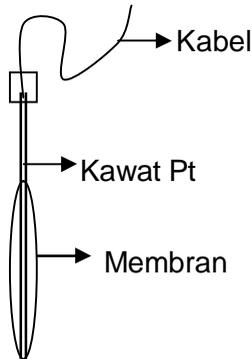
### **TIPE KAWAT TERLAPIS**

ESI kawat terlapis merupakan sebuah tipe elektroda selektif ion dengan menggabungkan elektroaktif khusus dalam polimer tipis secara langsung pada konduktor logam. ESI tipe kawat terlapis mengganti sistem pembanding dalam dengan menggunakan konduktor logam yang bersifat inert. ESI tipe kawat terlapis terdiri dari beberapa komponen, antara lain: badan elektroda, kabel koaksial, konduktor logam platina, membran cair dan bahan pendukung polimer.

Badan elektroda ESI yang biasa digunakan adalah plastik polietilen. Plastik polietilen bersifat inert dan isolator yang baik sehingga tidak terjadi kontak langsung dengan larutan analit yang dapat menimbulkan kesalahan pembacaan potensial. Pada umumnya, konduktor logam yang digunakan dalam

ESI kawat terlapis adalah kawat platina, tetapi perak, tembaga dan grafit juga dapat digunakan. ESI kawat terlapis dibuat dengan mencelupkan sebuah kawat logam dalam membran dengan komposisi tertentu. Konstruksi ESI tipe kawat terlapis secara sederhana ditunjukkan oleh Gambar 1.

Kelebihan ESI tipe kawat terlapis antara lain: karakteristik sama dan kadang-kadang lebih baik jika dibandingkan dengan ESI tipe tabung, konstruksinya sederhana, mudah dibuat, dan harga relatif lebih murah. Namun ESI ini juga memiliki kelemahan secara teoritis yaitu sistem redoks yang terjadi pada antarmuka konduktor membran belum diketahui dan harganya tidak menentu sehingga selama pengukuran potensiometri menunjukkan harga  $E^{\circ}$  tidak tetap. Membran yang melapisi kawat platina pada ESI tipe kawat terlapis terdiri dari ionofor, bahan polimer pendukung (PVC), dan pemlastis DOP.



**Gambar 1.** Konstruksi ESI Tipe Kawat Terlapis

### 3.1 Ionofor

Ionofor atau "pembawa ion" adalah komponen paling penting dari pengindera membran polimer karena ionofor dapat menangkap dan mentransport ion. Dalam hal selektivitas dan kepekaan ESI, fenomena pada tingkat molekular yang dideteksi dengan elektroda selektif ion adalah pengikatan antara ionofor dan ion sasaran. Selektivitas yang dihasilkan dari suatu elektroda selektif ion terhadap ion-ion lainnya berbeda-beda, hal ini mungkin disebabkan perbedaan kekuatan pengikatan antara ionofor yang dipilih pada pengindera dengan ion-ion yang beragam. Ionofor yang biasa digunakan antara lain crown eter dan amonium

kuartener misalnya Aliquot-336 (*metil trioktilamonium*). Namun tidak menutup kemungkinan jika kita akan menggunakan kitosan sebagai ionofor karena kitosan memiliki gugus aktif yang dapat membentuk kompleks yang tidak larut dalam air dengan polielektrolit anion yang dapat digunakan untuk pembuatan butiran, gel, kapsul, dan membran.

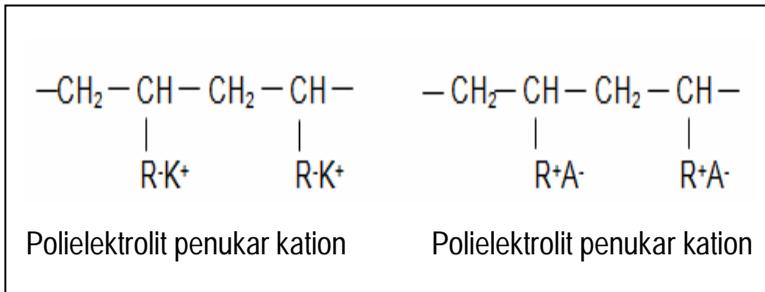
Gugus  $-NH_2$  pada kitosan dapat dirubah menjadi  $-NH_3^+$  dengan penambahan asam, sebagaimana persamaan reaksi 3.1, hal ini menyebabkan kitosan bersifat kationik:

- a. Jumlah muatan positif tinggi: satu muatan per unit gugus glukosamin, jika banyak material bermuatan negatif (seperti protein) maka muatan positif kitosan berinteraksi kuat dengan permukaan negatif.
- b. Flokulan yang baik: gugus  $-NH_3^+$  berinteraksi dengan muatan negatif dari koloid
- c. Mengikat ion-ion logam (Fe, Cu, Cd, Hg, Pb, Cr, Ni, Pu dan U)



Atas dasar sifat tersebut, maka kitosan dapat dijadikan sebagai membran.

Berdasarkan muatannya membran dapat dibedakan menjadi dua yaitu membran tidak bermuatan yang sering disebut membran netral dan membran bermuatan yang disebut juga polielektrolit. Adanya gugus terikat bermuatan menyebabkan interaksi yang kuat di dalam polimer antara ion berlawanan (*counter ion*) dengan gugus tetap bermuatan. Dalam air atau pelarut polar lainnya dapat menyebabkan polielektrolit terionisasi. Berdasarkan jenis muatan gugus terikatnya, polielektrolit ini dapat dibedakan menjadi dua yaitu polielektrolit penukar anion dan kation. Polielektrolit penukar anion mempunyai gugus terikat dengan muatan positif sedangkan polielektrolit penukar kation mempunyai gugus tetap bermuatan negatif. Contoh struktur kedua jenis dapat dilihat pada Gambar 2.



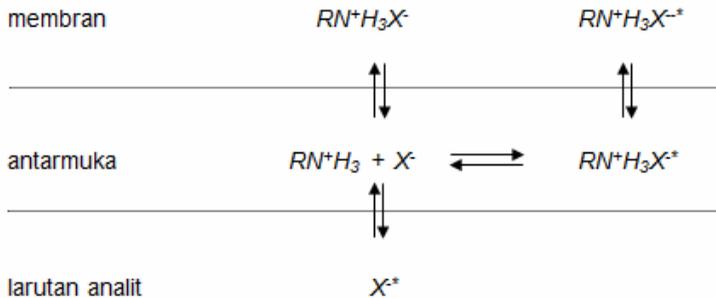
**Gambar 2.** Polielektrolit Penukar Kation dan Anion

Pada saat pengukuran, sisi-sisi luar membran bersentuhan langsung dengan larutan analit, sehingga bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran larutan, reaksi pertukaran ion terjadi ketika gugus aktif dalam membran ( $\text{RN}^+\text{H}_3\text{X}^-$ ) mula-mula terdisosiasi menjadi kation  $\text{RN}^+\text{H}_3$  dan anion  $\text{X}^-$  pada antar muka membran larutan sampel, diikuti dengan reaksi pertukaran ion antara ion  $\text{X}^-$  dalam membran dengan  $\text{X}^-$  dalam larutan membentuk asosiasi garam  $\text{RN}^+\text{H}_3\text{X}^-$ , garam asosiasi yang terbentuk akan terekstraksi ke dalam membran. Hal ini berlangsung terus-menerus hingga tercapai kesetimbangan sampai terbentuknya potensial. Skema sel ESI tipe kawat terlapis ditunjukkan pada Gbr 3.

Elektroda pembanding	Jembatan garam	Larutan analit	Elektroda indikator
----------------------	----------------	----------------	---------------------

**Gambar 3.** Skema sel ESI tipe kawat terlapis

sedangkan Reaksi pertukaran ion yang mekanismenya dapat dinyatakan pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Mekanisme Pertukaran Ion pada Membran

Potensial sel yang terukur pada ESI tipe kawat terlapis yang ditunjukkan Gambar 3 dapat ditulis sebagai suatu persamaan seperti pada persamaan 1.2. Potensial elektroda dapat dihasilkan karena adanya perbedaan konsentrasi analit pada sisi membran internal dan sisi membran eksternal. Pada saat ESI dimasukan ke dalam larutan analit, maka akan terbentuk kesetimbangan yang baru pada sisi membran eksternal sebagai akibat perubahan konsentrasi analit. Potensial batas ( $E_b$ ) yang dihasilkan

dapat mewakili potensial yang dihasilkan oleh elektroda indikator ( $E_{ind}$ ), dapat dinyatakan dengan persamaan 3.2.

$$E_{ind} = E_b + E_{asy} \quad (3.2)$$

Jika persamaan 2.10 kita substitusi ke dalam persamaan 2.11, maka persamaannya berubah menjadi persamaan 3.3 – 3.5.

$$E_b = (K - 0,05916 \log[X^-]_1) - (K - 0,05916 \log[X^-]_2) \quad (3.3)$$

$$E_b = -0,05916 \log[X^-]_{(1)} + 0,05916 \log[X^-]_{(2)} \quad (3.4)$$

$$E_b = 0,0592 \log \frac{[X^-]_{(2)}}{[X^-]_{(1)}} \quad (3.5)$$

Jika persamaan 3.5 disubstitusi ke dalam persamaan 3.2, maka akan didapat persamaan 3.6 dan 3.7, dimana  $E_{ind}$  adalah potensial elektroda indikator,  $E_{asy}$  merupakan potensial asimetri dan  $[X^-]_{(1)}$  merupakan konsentrasi ion sisi membran bagian luar serta  $[X^-]_{(2)}$  adalah konsentrasi ion sisi membran bagian dalam.

$$E_{ind} = 0,0592 \log \frac{[X^-]_{(2)}}{[X^-]_{(1)}} + E_{asy} \quad (3.6)$$

$$E_{ind} = 0,0592 \log [X]_{(2)} - 0,0592 \log [X]_{(1)} + E_{asy} \quad (3.7)$$

Maka nilai  $E_{sel}$ :

$$E_{sel} = E_{ind} - E_{ref} + E_{ij}$$

$$E_{sel} = (0,0592 \log [X]_{(2)} - 0,0592 \log [X]_{(1)} + E_{asy}) - E_{ref} + E_{ij} \quad (3.8)$$

Jika  $[X^-]_{(2)}$ ,  $E_{ref}$ ,  $E_{asy}$  dan  $E_{ij}$  bernilai konstan, maka nilai  $K = 0,0592 \log [X^-]_{(2)} - E_{ref} + E_{ij} + E_{asy}$  sehingga persamaan 3.7 berubah menjadi persamaan 3.9 dan 3.10.

$$E_{sel} = K - 0,0592 \log [X]_{(1)} \quad (3.9)$$

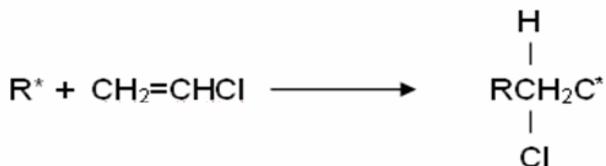
$$E_{sel} = K + 0,0592 p [X]_{(1)} \quad (3.10)$$

### 3.2 Matriks Polimer

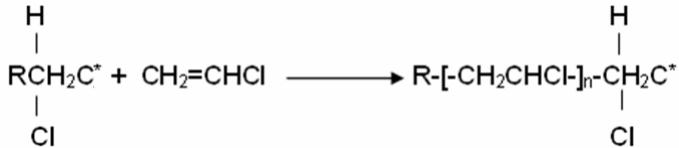
Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC, yang berfungsi sebagai matriks polimer. Matriks PVC digunakan karena dapat memberikan kekuatan mekanik dan

dapat memfasilitasi proses difusi ion analit ke bagian sisi aktif membran ). *Polyvinyl Chloride* (PVC) mempunyai sifat antara lain: tembus pandang, ada juga yang keruh, permeabilitas terhadap uap air dan gas rendah, tahan minyak, alkohol dan pelarut petroleum, kekuatan tarik tinggi dan tidak mudah sobek, densitas 1.35 -1.4 g/cm<sup>3</sup>. PVC merupakan suatu bahan polimer yg bersifat termoplastik, artinya jika diberi beban, dia akan berubah bentuk dan jika bebannya dilepaskan maka dia tidak akan kembali ke bentuk semula. PVC dibuat dari reaksi polimerisasi suspensi atau emulsi monomer *vinyl chloride* pada suhu 20°C dan 50°C. setiap PVC mengandung kira-kira 100 ataupun 150 monomer berulang *vinyl chloride*. Berikut ini adalah tahap-tahap polimerisasi PVC:

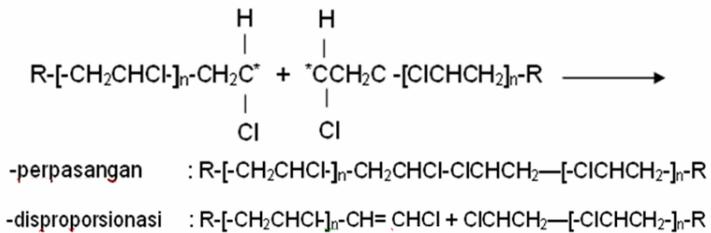
- a. Inisiasi: Radikal bebas menyerang monomer membentuk monomer radikal



b. Propagasi: Tahap perpanjangan rantai monomer radikal



c. Terminasi: Tahap penghentian



Penambahan PVC sebagai bahan pendukung dan DOP sebagai pemlastis bertujuan untuk meningkatkan kekuatan dan fleksibilitas membran. PVC paling banyak digunakan selain karena kesederhanaan dalam persiapan matriks membran, PVC juga bersifat kaku, kuat, inert, tahan terhadap pelarut, berpori-pori kecil (*mikroporous*) dan mampu bercampur dengan bahan elektroaktif maupun pelarut.

PVC merupakan senyawa polar karena memiliki gugus dipol C-Cl yang dapat berinteraksi dengan banyak senyawa polimer polar lainnya. PVC

mempunyai temperatur transisi gelas ( $T_g$ ) relatif tinggi yaitu  $81^\circ\text{C}$  sehingga diperlukan pemlastis untuk menurunkan  $T_g$  dan menghasilkan membran yang lentur. Polimer PVC, poli (asam metakrilat) atau poli(vinil benzil klorida) dengan atau tanpa pemlastis digunakan sebagai pendukung membran. Akan tetapi kekakuan dari polimer rantai (tanpa pemlastis) akan menghalangi difusi ion dan gas dalam matriks polimer.

### **3.3 Pemlastis**

Bahan tambahan lain yang digunakan pada membran adalah pemlastis. Pemlastis berfungsi untuk meningkatkan plastisitas atau fluiditas membran. Terdapat berbagai macam *plasticizer* antara lain DBP (*Dibutyl phthalate*), NPOE (*2-Nitrophenyl octyl ether*), DOP (*Dioctyl phthalate*). DOP (*dioctyl phthalate*) adalah cairan jernih dan bagian terbesar berupa senyawa diester dari asam ftalat dengan rantai 2 – etil heksanol. Karena DOP memiliki 2 cabang ester (diester) maka DOP memiliki viskositas tinggi dan densitas  $0,983\text{ g/cm}^3$ , sehingga mempunyai volatilitas rendah.

Pemilihan pemlastis harus disesuaikan dengan kepolaran polimer, karena penambahan pemlastis terhadap polimer akan menurunkan temperatur transisi gelas, sehingga polimer menjadi lentur. Sifat lentur ini diperlukan oleh membran ESI agar ion-ion dari gugus aktif membran dapat mengalami pertukaran ion dengan ion dari larutan analit.

Bila pemlastis mempunyai gaya interaksi ke dalam fase polimer, proses dispersi akan berlangsung dalam skala molekul dan terbentuk larutan polimer-pemlastis sehingga keadaan ini disebut kompatibel. Interaksi antara polimer-pemlastis ini sangat dipengaruhi oleh afinitas kedua komponen. Kalau afinitas polimer-pemlastis kecil, akan terjadi plastisasi antara struktur, artinya molekul pemlastis hanya terdistribusi diantara struktur molekul. Sedangkan kalau afinitas polimer-pemlastis tinggi maka molekul pemlastis akan berada diantara rantai polimer dan mempengaruhi mobilitas rantai.

Efisiensi pemlastis juga ditentukan oleh kadar pemlastis yang harus ditambahkan ke dalam resin

polimer. Sebagai contoh PVC memiliki kekuatan tarik 5000-9000 psi dan perpanjangan hanya 2-40% namun bila ditambahkan 50-100 bagian berat pemlastis ester phthalat akan mengubah pemlastis menjadi polimer terplastis yang memiliki kekuatan tarik 1500-3500 psi dan perpanjangan 200-450%

Untuk pelarut campuran membran digunakan THF dengan perbandingan 1:3 (b/v). Tetrahidrofur, atau dikenal sebagai THF, adalah senyawa organik heterosiklik dengan rumus kimia  $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ , berupa cairan berviskositas rendah dan memiliki aroma seperti dietil eter. THF termasuk dalam molekul eter yang paling polar. THF memiliki tetapan dielektrik 7,6. Ia memiliki kepolaran yang sedang dan melarutkan berbagai macam senyawa nonpolar maupun polar. THF sering digunakan dalam ilmu polimer. Ia dapat digunakan untuk melarutkan karet sebelum dilakukan penentuan massa molekul menggunakan kromatografi permeasi gel, selain itu THF juga melarutkan PVC.

**~0000000~**

## BAB IV

# ELEKTRODA SELEKTIF ION FOSFAT

Untuk membuat membran elektroda polimer dengan respon selektif potensiometri terhadap anion pada akhir deret Hofmeister merupakan suatu hal yang sangat sulit. Usaha untuk membentuk elektroda selektif anion baru yang anti-Hofmeister sudah menjadi ketertarikan besar dalam beberapa tahun ini. Penggunaan senyawa logam dua inti terlihat lebih disukai untuk mendapatkan interaksi ion-ionofor yang lebih tinggi, membuat senyawa ini mungkin digunakan untuk menyiapkan elektroda dengan karakteristik respon yang lebih tinggi terhadap anion pada akhir deret Hofmeister. Berdasarkan ide ini, Liu berusaha membuat elektroda selektif ion fosfat menggunakan senyawa *bis(tribenzyltin) oxide*, dari hasil penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa penggunaan *bis(tribenzyltin) oxide*, PVC, NPOE dengan perbandingan 2 : 33 : 65, memberikan hasil optimum pada pH 7,20  $\pm$  0,02 dengan bilangan Nernst 30,1 mV/dekade, limit deteksi  $5 \times 10^{-5} - 10^{-1}$ .

ESI fosfat menggunakan Aliquat-336Cl ( $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]\text{Cl}$ ), DOP, PVC dengan perbandingan komposisi membran 1 : 8 : 12 telah dilakukan dan hasilnya memberikan bilangan Nerst 42 mV/dekade dan ESI memberikan hasil optimum pada pH 3, sementara berusaha membuat ESI fosfat dengan menggunakan komposisi membran Aliquat-336, (DOP, PVC (1 : 3 : 6), diperoleh bilangan Nerst 43,52 mV/dekade, waktu respon ESI 10 – 11 detik, memberikan hasil optimum pada pH 4.

ESI fosfat yang dibuat dengan tipe EKT (Elektroda kawat terlapis) bermembran Aliquat-336  $\text{H}_2\text{PO}_4$  merupakan suatu inovasi dalam bidang sensor elektrokimia potensiometrik, dibuat dengan mengganti sistem elektroda pembanding dalam oleh suatu konduktor elektronik berupa kawat platina yang dilapisi oleh membran.

Pada umumnya kualitas kinerja ESI ditentukan oleh beberapa faktor, antara lain: bilangan Nernts dan trayek pengukuran, limit deteksi, waktu respon, usia pemakaian (*life time*), pengaruh pH dan pengaruh ion asing (selektivitas).

Sensitivitas Nernstian respon ESI ditimbulkan oleh sifat fisikokimia dan kesetimbangan serta kelenturan membran, waktu respon ESI yang lama disebabkan oleh difusi melalui lapisan pada permukaan membran yang lambat atau kinetika antarmuka yang lambat. Sedangkan limit deteksi ESI ditentukan oleh konsentrasi bahan aktif, ion asing dan partisi komponen membran ke larutan luar. Selektivitas ESI dipengaruhi oleh derajat disosiasi, rasio entalpi hidrasi ion-ion yang berbeda ukuran, kinetika antarmuka yang lambat serta pemilihan struktur geometris bahan aktif membran yang tidak terhalangi. Usia pemakaian ESI ditentukan oleh lipofilisitas bahan aktif dan pemlastis yang digunakan. Bilangan Nernst sangat menentukan kepekaan suatu elektroda dan dapat dinyatakan dengan persamaan 3.9. Sedangkan untuk ESI fosfat, maka  $[x_1]$  dapat diganti dengan  $\log a_{\text{fosfat}}$  sebagaimana persamaan 4.1, karena dalam ESI, yang diukur dalam larutan adalah aktivitas ion, bukan konsentrasi ion  $[x^-]$ .

$$E_{\text{sel}} = K - 0,0592 \log a_{\text{fosfat}} \quad (4.1)$$

## 4.1 Aktivitas Ion

Aktivitas suatu ion  $a_i$  berhubungan dengan konsentrasi ion tersebut ( $C_i$ ) dan dipengaruhi oleh total kekuatan ion dalam larutan ( $\gamma_i$ ) yang dapat dinyatakan dengan persamaan 4.2.

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (4.2)$$

Contoh perhitungan aktivitas ion:

Kekuatan Ion (I), Dengan : I = kekuatan ion, Z = muatan ion dan C = konsentrasi ion

$$I = 0,5 \sum C_i \cdot Z_i^2$$

Koefisien Aktivitas

$$-\log \gamma_i = \frac{0,512 |Z_+| |Z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Aktivitas Ion ( $a_i$ ), Dengan:

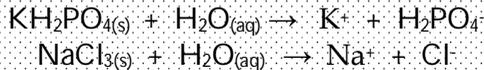
$\gamma_i$  = koefisien aktivitas,

$a_i$  = aktivitas ion

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i$$

Contoh Aplikasi Perhitungan:

Misalkan dalam sebuah bejana terdapat ion utama  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dengan konsentrasi  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  dan ion asing  $\text{Cl}^-$  konsentrasi  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  maka aktivitas ionnya adalah:



$$\begin{aligned} I &= 0,5 \{([\text{K}^+], z_i^2) + ([\text{H}_2\text{PO}_4^-], z_i^2) + ([\text{Na}^+], z_i^2) + ([\text{Cl}^-], z_i^2)\} \\ &= 0,5 \{([5 \times 10^{-4}], 1^2) + ([5 \times 10^{-4}], 1^2) + ([5 \times 10^{-4}], 1^2) + ([5 \times 10^{-4}], 1^2)\} \\ &= 1 \times 10^{-3} \\ &= 0,001 \end{aligned}$$

untuk koefisien aktivitas ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

$$\begin{aligned} -\log \gamma_i &= \frac{0,512 | +1 | | -1 | \sqrt{0,001}}{1 + \sqrt{0,001}} \\ &= \frac{1,62 \times 10^{-2}}{1 + 3,16 \times 10^{-2}} = 0,016 \\ \gamma_i &= 0,964 \\ a_i &= \gamma_i \cdot C_i \\ &= 0,964 \cdot 1 \times 10^{-4} \\ &= 4,82 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

untuk koefisien aktivitas ion  $\text{Cl}^-$  :

$$\begin{aligned} -\log \gamma_i &= \frac{0,512 | +1 | | -1 | \sqrt{0,001}}{1 + \sqrt{0,001}} \\ &= \frac{1,62 \times 10^{-2}}{1 + 3,16 \times 10^{-2}} = 0,016 \\ \gamma_i &= 0,964 \\ a_i &= \gamma_i \cdot C_i \\ &= 0,964 \cdot 1 \times 10^{-4} \\ &= 4,82 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

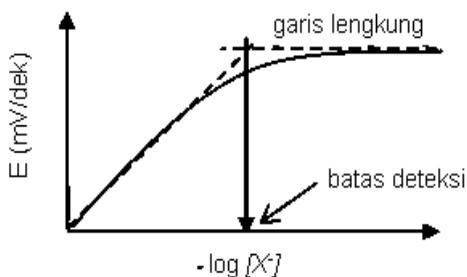
Pada larutan encer yang memiliki konsentrasi kurang dari  $10^{-4}$  M, aktivitas ion biasanya sebanding dengan konsentrasi ion karena total kekuatan ion dalam larutan mendekati satu sehingga persamaan 4.1 dapat dirubah menjadi persamaan 4.3, dan kita akan mendapatkan persamaan Nernst untuk ESI fosfat adalah.

$$E_{\text{set}} = K - 0,0592 \log [\text{H}_2\text{PO}_4] \quad (4.3)$$

## 4.2 Limit Deteksi

Limit deteksi yang menunjukkan batas konsentrasi terendah yang dapat direspon oleh elektroda. Sesuai dengan rekomendasi IUPAC secara kuantitatif berkisar

$10^{-1} - 10^{-6}$  M. Limit deteksi merupakan batas terendah dari respon Nernstian yang ditunjukkan oleh perpotongan dari 2 garis lurus dengan garis lengkung yang diekstrapolasikan pada absis (sumbu X) dari kurva  $E$  (mV/dek) terhadap  $-\log [X^-]$ , perpotongan kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan pada sumbu x sehingga diperoleh konsentrasi dari batas deteksi ESI, Gambar 5.



**Gambar 5.** Grafik Penentuan Batas Deteksi

### 4.3 Waktu Respon

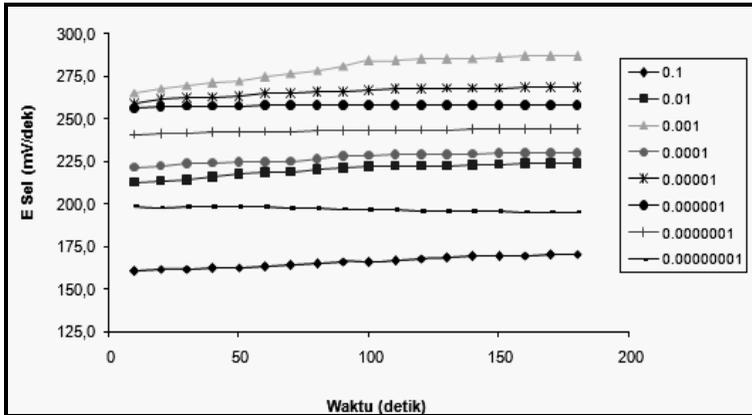
IUPAC merumuskan waktu respon elektroda adalah waktu yang diperlukan elektroda untuk merespon suatu ion mulai dari awal dicelupkan dalam larutan hingga diperoleh potensial tetap mencapai 90% dari nilai akhir perubahan dari konsentrai rendah ke

konsentrasi tinggi. Perubahan dari konsentrasi rendah ke tinggi, prakondisi awal dalam larutan ion yang disensornya serta pengadukan akan mempercepat waktu respon.

Contoh cara pengukuran waktu respon

Rata-rata pengukuran waktu respon								
Waktu (s)	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>
10	160,4	212,6	265,4	221,6	259,1	256,1	240,7	198,7
20	161,8	213,6	267,9	222,4	261,4	257,2	241,1	197,9
30	161,9	214,2	269,7	223,7	262,3	257,6	241,8	198,3
40	162,4	215,5	271,0	224,1	262,7	257,5	242,3	198,1
50	162,7	217,7	272,6	224,6	263,5	257,6	242,3	198,2
60	163,2	218,5	274,6	224,8	264,7	257,7	242,5	198,0
70	163,8	219,0	276,8	225,0	264,9	257,8	242,7	197,6
80	164,6	220,1	278,4	226,4	265,6	257,8	242,8	197,5
90	166,2	221,2	281,3	227,8	266,1	257,9	243,0	196,9
100	165,9	222,1	284,0	228,5	266,9	257,8	243,2	196,7
110	166,4	222,4	284,0	228,8	267,4	257,9	243,5	196,5
120	168,0	222,3	285,0	229,1	267,7	258,0	243,4	195,8
130	168,3	222,3	285,3	229,2	267,9	257,9	243,5	195,5
140	169,0	222,6	285,5	229,4	267,9	257,8	243,8	195,4
150	169,4	223,2	286,3	229,6	267,9	257,8	243,8	195,3
160	169,8	223,5	286,7	229,9	268,3	257,8	244,2	195,2
170	170,0	223,7	286,9	230,1	268,4	258,0	244,1	195,2
180	170,5	223,8	287,1	230,1	268,4	258,1	244,1	195,3

Dari data pada tabel di atas, kemudian kita akan membuat suatu grafik



Setelah itu kita tentukan waktu respon dengan memperhatikan grafik diatas.

#### 4.4 Usia Pemakaian (*life time*)

Usia pemakaian suatu ESI menunjukkan berapa lama elektroda tersebut masih dapat digunakan. Artinya kemiringan karakteristik ESI masih mempunyai karakteristik hampir sama dengan kemiringan karakteristik awal yang ditandai dengan rentang bilangan Nernst 59,2 mV/dekade. Jika bilangan Nernst menyimpang jauh dari karakteristik ESI awal, maka ESI tidak layak digunakan.

Contoh perhitungan life time:

Misalkan sebuah pengukuran memiliki data sebagai berikut:

Hari	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -]			Bilangan Memst (mV/dek)	K (mV/dek)	R
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>			
1	165,8	220,4	283,8	59	105,33	0,9981
2	204,9	269,7	318,3	56,7	150,9	0,9932
3	272,3	321,7	382,9	55,3	215,03	0,9962
4	195,2	239,8	301,6	53,2	139,13	0,9914
5	192,3	240,4	291,4	49,55	142,27	0,9997
6	128,5	164,4	216,6	44,05	81,733	0,9987
7	158,5	200,6	240,1	40,8	118,13	0,9997
10	121,1	160	215	41,9	84,993	0,9984
13	111,4	130,9	178,5	33,5	73,167	0,9448

Langkah pertama:

kita harus melakukan Perhitungan untuk menentukan persamaan tetapan potensial (E<sup>0</sup>) sebagai fungsi waktu (s).

Awal + 6 Hari

$$\begin{aligned}
 &= (E^0_{\text{awal}} - E^0_{\text{hari 7}})/t \\
 &= (105,33 - 118,13)/6 \\
 &= -2,13 \text{ mV/hari}
 \end{aligned}$$

Setelah itu, langkah selanjutnya kita melakukan perhitungan untuk menentukan Persamaan Nernst sebagai fungsi waktu (t)

Awal +1 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^0 &= (S_{\text{awal}} - S_{\text{hari 2}})/t \\ &= (59 - 56,7)/1 \\ &= 2,3 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

Demikian seterusnya menggunakan data dan cara perhitungan di atas, maka kita akan mendapatkan hasil sampai dengan hari ketujuh sebagai berikut

Hari	2	3	4	5	6	7	Rata-rata
$\Delta s$ (mV/hari)	2,3	1,85	1,93	2,36	2,99	3,15	2,43

#### 4.5 Selektifitas Ion

Selektifitas ion merupakan kemampuan ESI membedakan ion-ion yang berbeda dalam suatu larutan. Pada konsentrasi ion pengganggu yang tinggi, elektroda memberikan respon ke ion utama dan ion pengganggu. Derajat selektifitas dari ion utama "i", terhadap ion pengganggu "j", disebut dengan koefisien

selektifitas ( $K_{ij}$ ). Semakin tinggi  $K_{ij}$  maka semakin tinggi ion pengganggu.

Jika  $K_{ij} < 1$ , berarti elektrode selektif terhadap ion utama dari pada ion pengganggu. Tetapi bila  $K_{ij} > 1$  berarti elektrode lebih selektif terhadap ion pengganggu dari pada ion utama. Ada dua metode yang dapat digunakan untuk menentukan koefisien selektifitas, yaitu metode larutan terpisah dan metode larutan tercampur.

Pada metode larutan terpisah potensial elektroda diukur dalam larutan yang hanya mengandung ion utama tanpa ada ion pengganggu dan kemudian diukur larutan yang hanya mengandung ion pengganggu tanpa ada ion utama. Metode ini sederhana tetapi kurang baik karena tidak memberikan gambaran sesuai dengan kondisi yang sebenarnya. Harga koefisien selektifitas yang diperoleh bergantung pada cara penentuannya. Sedangkan pada metode larutan tercampur, potensial elektroda diukur dalam larutan yang mengandung aktivitas ion pengganggu

( $a_j$ ) dan aktivitas ion utama ( $a_i$ ) (bervariasi atau sebaliknya).

Metode larutan tercampur merupakan metode yang direkomendasikan oleh IUPAC, karena menggambarkan kondisi pengukuran larutan sampel yang sebenarnya dengan mengukur potensial elektroda larutan yang mengandung ion utama (yang terukur  $E_1$ ) kemudian mengukur ion potensial elektroda yang mengandung aktivitas ion utama ( $a_i$ ) dan aktivitas ion pengganggu ( $a_j$ ) (yang terukur sebagai  $E_2$ ). Pada masing-masing pengukuran diperoleh persamaan 4.4 dan 4.5.

$$E_1 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_i \quad (4.4)$$

$$E_2 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log(a_i + K_{i,j} a_j^{n/z}) \quad (4.5)$$

Dengan mengurangkan persamaan 4.4 ke persamaan 4.5 akan diperoleh persamaan 4.6.

$$E_2 - E_1 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{a_i + K_{i,j} a_j^{n/z}}{a_i}\right) \quad (4.6)$$

Keterangan :

$E$  = beda potensial sel

$E^0$  = potensial elektroda standar

$a_i, a_j$  = aktivitas ion utama dan ion pengganggu

$n, z$  = muatan ion utama dan ion pengganggu

$i$  = ion utama fosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )

$j$  = ion pengganggu

Apabila persamaan 4.6 kita masukan nilai tetapan gas ideal ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  adalah temperatur ruang ( $25^\circ\text{C}$  atau  $298^\circ\text{K}$ ),  $F$  adalah tetapan Faraday ( $96.485 \text{ Cmol}^{-1}$ ), maka diperoleh harga  $K_{ij}$  sebagaimana persamaan 4.7 – 4.9.

$$E_2 - E_1 = -0,0592 \log(a_j + K_{i,j}^{n/z}) \quad (4.7)$$

$$K_{i,j} = \frac{10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{0,0592}\right) a_i - a_i}}{a_j^{n/z}} \quad (4.8)$$

$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{Cl}^-} = \frac{(10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{0,0592}\right)}) \cdot (a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}) - (a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-})}{(a_{\text{X}^-})^z} \quad (4.9)$$

Perbedaan konsentrasi, ukuran, energi bebas serta entalpi hidrasi yang dimiliki ion utama maupun

ion pengganggu akan mempengaruhi aktivitas ion di dalam larutan dan proses transport ion menuju membran.

Contoh perhitungan selektifitas ion

Misalkan dalam sebuah percobaan kita mendapatkan data untuk suatu ion utama ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) dan ion pengganggu/ion asing  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  pada beberapa konsentrasi sebagai berikut:

[ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ] M	Aktivitas ion		
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{Cl}^- 10^{-3}\text{M}$	$\text{NO}_3^- 10^{-3}\text{M}$
$10^{-4}$	$4,82 \times 10^{-4}$	$4,82 \times 10^{-4}$	$4,82 \times 10^{-4}$
$10^{-3}$	$4,56 \times 10^{-3}$	$4,56 \times 10^{-4}$	$4,56 \times 10^{-4}$
$10^{-2}$	$4,02 \times 10^{-2}$	$4,02 \times 10^{-4}$	$4,02 \times 10^{-4}$

Maka perhitungan harga koefisien selektivitas sensor ion fosfat

$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^-}^{\text{Pot}} = \frac{(10^{\frac{E_2 - E_1}{B \cdot \text{Nernst}}}) \cdot (a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}) - (a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-})}{(a_{\text{Cl}^-})^{\frac{n}{z}}}$$

Dengan:  $E_1$  = Harga potensial ion utama,  $E_2$  = Harga potensial ion asing, dan  $a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  = aktivitas ion fosfat

Jika  $[\text{KH}_2\text{PO}_4^-] = 5 \times 10^{-4}\text{M}$  dengan  $[\text{Cl}^-] = 5 \times 10^{-4}$ , dengan potensial ion asing 375,47 mv dan potensial ion utama sebesar 339 mv dan bilangan Nernst/faktor Nernst sebesar 59,5 mv, maka harga  $K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^-}^{\text{Pot}}$  adalah:

$$\begin{aligned}
 K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^-}^{\text{Pot}} &= \frac{\left(10^{\frac{375,47-339}{59,5}}\right) \cdot (4,82 \times 10^{-4}) - (4,82 \times 10^{-4})}{(4,82 \times 10^{-4})^{\frac{1}{2}}} \\
 &= \frac{1,49 \times 10^{-3}}{4,82 \times 10^{-4}} \\
 &= 3,10
 \end{aligned}$$

**~0000000~**

## DAFTAR PUSTAKA

- Edioloegito, W.** *Pengaruh pH Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion  $H_2PO_4^-$  Menggunakan Membran Berpendukung PVC dengan Aliquat 336.* Seminar Nasional MIPA 2005 FMIPA – Universitas Indonesia Depok
- Bailey, P.L.** 1976. *Analysis with Ion Selective Electrodes*, Heyden & Sons Ltd, London.
- Faridbod, F., M.R. Ganjali, R. Dinavard. P. Norouzi.** 2008 *Developments in The Field of Conducting and Non-Conducting Polymer Based Potentiometric Membran Sensors for Ion Over the Past Decade. J. Sensors.* 8 : 2331-2412
- Gea, Saharman.** 2000. *Pembuatan dan Karakterisasi Membran  $Pb^{2+}$ -Kitosan Sebagai Sensor Kimia*
- Gea. S, Andriyani, Leny. Sovia.** 2005. *Pembuatan Elektroda Selektif-Ion Cu (II) dari Kitosan-Polietilen Oksida.* e-USU Respiratory.
- Harvey, David.** 2000. *Modern Analytical Chemistry.* McGraw-Hill Higer Education. USA
- Jin, Li. Renbi Bai.** 2002. *Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. J. Langmuir.* 18 : 9765-9770
- Laksminarayanaiah, N.,** 1976. *Membran Electrodes*, Academic Press, New York.

- Ledyastuti, Mia.** 2007. *Sintesis dan Karakterisasi Membran Berbasis Kitosan dalam Aplikasi Fuel Cell*. Tesis ITB, Bandung
- Liu, Dong.** 1996. *Polymeric Membran Phosphate Sensitive Electrode Based on Binuclear Organotin Compound*. *Analytica Chimica Acta* 338 (1997)
- Marhamah,** 2008. *Biodegradasi Plastisier Poligliserol Asetat (PGA) dan Dioktil Ftalat (DOP) dalam Matriks Polivinil Klorida (PVC) dan Toksisitasnya terhadap Pertumbuhan Mikrob*. Tesis Universitas Sumatera Utara
- Monk, Paul M.S.** 2001. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. John Willey and Sons. New York
- Panggabean, A.S.** 2001. *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Elektroda Selektif Ion  $Cd^{2+}$ -Kitosan sebagai Sensor Kimia*. Tesis. Universitas Sumatera Utara.
- Sitohang, Kristian.** 2008. *Karakterisasi Sifat Fisik dan Kimia Plastisier Poligliserol Asetat dan Kinerja Plastisasinya dalam Termoplastik Polistirena*. Tesis Universitas Sumatera Utara.
- Skoog, D.A. D.M West and F.J Holler.** 1988. *Principles of Instrumental Analysis*. 2<sup>nd</sup> ed. Saunders College Publishing. Philadelphia.

- Skoog, D.A. D.M West and F.J Holler.** 1990. *Analytical Chemistry an Introduction*. 5<sup>th</sup> ed. Saunders College Publishing. Philadelphia
- Stark, D Timothy, Chou, Hangseok, Diebel W Ptrick.** *Plasticizer Molecular Weight And Plasticizer Retention In Pvc Geomembranes*. 57<sup>TH</sup> Canadian Geotechnical Conference
- Trompette, J.L., L. Arurault, S. Fontorbes dan L. Massot.** 2009. *Influence of The Anion Specificity on The Electrochemichal Corrosion of Anodiez Aluminium Substrates*, Universite de Toulouse France.
- Umezawa, Yoshio et al.** 2002. *Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes*. Pure Appl. Chem., vol 74, No. 6
- Wang, J.** 2006. *Analytical Electro Chemistry*. Third Edition. John Willey and Sons. New York.
- Wilkes, Charles, Daniels and Summers.** *PVC Handbook*. ISBN 3-446-22714-8. <http://www.hanser.de/3-446-22714-8>.
- Wroblewski, W.** 2005. *Ion Selective Electrodes*. <http://www.csrg.ch.edu.pl>.
- Wygladacs, K.** 2005. *Solid-State Sensors*. Warsaw University of Technology, Departement of Analytical Chemistry. Poland. <http://csrg.ch.pw.edu.pl>.