

**LAPORAN PENELITIAN  
PENGEMBANGAN IPTEK  
DANA PNBP TAHUN ANGGARAN 2012**



**Pengaruh Penambahan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Pada Pembuatan Elektroda Selektif Ion Fosfat  
sebagai Pengganti Metode Spektrofotometri Dalam Penentuan Fosfat**

**Hendri Iyabu, S.Pd, M.Si  
Suleman Duengo, S.Pd, M.Si**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS NEGERI GORONTALO  
FEBRUARI 2012**

## Abstrak

Fosfat terdapat dalam air alam atau air limbah sebagai senyawa ortofosfat, polifosfat dan fosfat organik. Setiap senyawa tersebut terdapat dalam bentuk terlarut, tersuspensi atau terikat di dalam sel organisme dalam air. Dalam air limbah senyawa fosfat dapat berasal dari limbah penduduk, industri dan pertanian. Fosfat merupakan salah satu senyawa yang dibutuhkan oleh bakteri maupun tanaman, bila kadar fosfat sangat rendah (dibawah 0,01 ppm), maka pertumbuhan tanaman akan terganggu, bila kadar fosfat serta nutrient lainnya tinggi, maka pertumbuhan tanaman dan ganggang sulit dikendalikan, adapun nilai ambang batas (NAB) yang diizinkan adalah 0,2 ppm (PP. No 82 tahun 2001).

Pengendalian dan pengawasan fosfat menjadi sangat penting, mengingat pentingnya fosfat bagi tanaman. Penentuan fosfat biasanya dilakukan dengan metode spektrofotometri dengan menggunakan asam aksorbat,  $\text{SnCl}_2$ , atau dengan vanadomolibdat. (Greenberg, 1992). Namun metode tersebut memerlukan tahapan analisis yang kompleks, bahan pereaksi yang banyak dan mahal serta tidak dapat digunakan untuk analisa lapangan (*in situ*). Kendala ini dapat diatasi dengan metode potensiometri menggunakan elektroda selektif ion (ESI) karena tahapan analisisnya sederhana, cepat dan relatif murah serta dapat digunakan untuk analisa lapangan (Covington, 2006).

Dalam penelitian ini dilakukan optimasi penambahan larutan dopan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : 5, 10 dan 15 mL dengan tujuan untuk mendapatkan faktor Nernst 50-60 mV/dek. Karakteristik sifat dasar ESI yang dipelajari meliputi: faktor Nernst, rentang konsentrasi pengukuran, batas deteksi, waktu respon, usia pemakaian. Elektroda tipe kawat terlapis yang dihasilkan memiliki karakteristik faktor Nernst sebesar 59,05 mV/dekade, kisaran konsentrasi pengukurannya  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  dan batas deteksi 73.92 ppm

**Kata kunci: Elektrode selektif ion, dopan,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Fosfat**

## Abstract

Phosphate present in natural water or wastewater as orthophosphate compounds, polyphosphate and organic phosphate. Each compound is present in the form of dissolved, suspended or bound in the cells of organisms in the water. Phosphate compounds in waste water may come from sewage population, industry and agriculture. Phosphate is one of the compounds needed by bacteria or plants, if phosphate levels are very low (below 0.01 ppm), then the plant growth will be affected, if the levels of phosphate and other nutrients is high, then the growth of plants and algae is difficult to control, while the threshold value limit (NAB) are allowed is 0.2 ppm (pp. No. 82 of 2001).

Control and monitoring of phosphate to be very important, given the importance of phosphate for plants. Determination of phosphate is usually done by spectrophotometric method using ascorbic acid,  $\text{SnCl}_2$ , or by vanadomolibdat. (Greenberg, 1992). However, these methods require complex analysis stage, a lot of reagents and expensive and can not be used for analysis of the field (in situ). This obstacle can be overcome by the potentiometric method using ion selective electrode (ISE) for the stages of analysis is simple, rapid and relatively inexpensive and can be used for field analysis (Covington, 2006).

In this research, additional optimization of dopant solution  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : 5, 10 and 15 mL in order to get the Nernst factor of 50-60 mV / decade. The basic characteristics of the ISE studied included: Nernst factor, the range of concentration, detection limits, response time, and life time. The produced ISE has basic characteristic of Nernst factor of 59,05 mV / decade, wide linear working range concentration  $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$  M, the detection limit of 73.92 ppm

**Keywords: ion selective electrodes, dopants,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Phosphate**

**1. Judul Penelitian : Pengaruh Penambahan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Pada Pembuatan Elektroda Selektif Ion Fosfat sebagai Pengganti Metode Spektrofotometri Dalam Penentuan Fosfat**

**2. Ketua Peneliti**

- a. Nama Lengkap : Hendri Iyabu, S.Pd, M.Si
- b. Jenis Kelamin : Laki-laki
- c. NIP : 19800901200501002
- d. Jabatan Struktural :
- e. Jabatan fungsional : Lektor
- f. Fakultas/Jurusan : MIPA/Kimia
- g. Pusat Penelitian : Lemlit Universitas Negeri Gorontalo
- h. Alamat : Jl. Jend. Sudirman No. 6 Kota Gorontalo
- i. Telpon/Faks : (0435) 827038
- j. Alamat Rumah : Jl. Jend. Sudirman No. 22 Kota Gorontalo
- k. Telpon/Faks/E-mail : (0435) 823293

**3. Jangka Waktu Penelitian : 6 bulan**

**4. Pembiayaan**

**Jumlah biaya yang diajukan : Rp 8.750.000**

**Gorontalo, 15 September 2012**

**Mengetahui,  
Dekan FMIPA UNG**

**Ketua Peneliti,**

**Prof. Dr. Hj. Evi Hulukati, M.Pd  
NIP. 196005301986032001**

**Hendri Iyabu, S.Pd, M.Si  
NIP. 198001092005011002**

**Menyetujui,  
Ketua Lembaga Penelitian**

**Dr. Fitriyane Lihawa, M.Si  
NIP. 196912091993032001**

## **Kata Pengantar**

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya yang telah memberikan kekuatan lahir bathin kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan penelitian ini. Laporan ini disusun untuk memenuhi kewajiban peneliti terhadap lembaga dan sebagai bentuk pertanggung jawaban peneliti.

Peneliti sadar dalam tulisan ini terdapat banyak kekurangan, untuk itu saran dan kritik yang membangun, peneliti sangat harapkan. Semoga laporan penelitian ini dapat menambah referensi bagi para peneliti lain khususnya pada bidang potensiometri.

**Gorontalo, 2012**

**Penulis**

## DAFTAR ISI

	Halaman
Abstrak .....	i
Abstract .....	ii
Lembar Pengesahan .....	iii
Kata Pengantar .....	iv
DAFTAR ISI .....	v
DAFTAR TABEL .....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR LAMPIRAN .....	ix
<b>BAB I. PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	1
1.3 Tujuan Penelitian .....	2
1.4 Manfaat Penelitian .....	2
<b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Potensiometri .....	3
2.2 Elektroda Pembanding.....	3
2.3 Elektroda Indikator .....	4
2.4 Elektroda Membran .....	4
2.5 Fosfat .....	7
2.6 Kitosan.....	7
2.7 Hipotesis .....	9
<b>BAB III. METODE PENELITIAN</b>	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian .....	10
3.2 Alat .....	10
3.3 Bahan .....	10
3.4 Prosedur Kerja.....	10
3.3.1 Persiapan kitosan .....	10
3.3.2 Pembuatan Membran Elektroda .....	10
3.3.3 Pembuatan elektroda kerja .....	10
3.3.4 Pembuatan elektroda pembanding Ag/AgCl.....	11
3.5 Karakterisasi ESI-fosfat Tipe Kawat Terlapis .....	12
3.5.1 Faktor Nernst, kisaran konsentrasi linear dan batas deteksi.....	12
3.5.2 Waktu respon .....	12.
3.5.3 Usia pemakaian.....	12
3.6 Uji Validasi .....	12
3.6.1 Pembuatan kurva baku metode potensiometri.....	13
3.6.2 Pembuatan kurva baku metode potensiometri.....	13
3.6.3 Penentuan kadar fosfat dengan metode spektrofometri	13
3.7 Analisis Data.....	13
3.7.1 Uji akurasi dan presisi .....	13
3.7.2 Uji t.....	14
<b>BAB IV. Hasil dan Pembahasan</b>	

4.1 Pembuatan ESI Fosfat .....	16
4.1.1 Komposisi membran .....	16
4.1.2 Optimasi penambahan larutan dopan .....	18
4.2 Karakterisasi ESI Fosfat.....	19
4.2.1 Bilangan <i>Nernst</i> , kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi....	19
4.2.2 Waktu respon.....	21
4.2.3 Usia pemakaian.....	23
4.2.4 Penerapan ESI fosfat tipe kawat terlapis untuk penentuan kadar fosfat dalam sampel air .....	26
 <b>BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
5.1 Kesimpulan.....	28
5.2 Saran .....	28
 <b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	 29
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>32</b>

## DAFTAR TABEL

**Halaman**

<b>Tabel 1</b>	<b>Harga Potensial ESI Fosfat untuk Penentuan Faktor Nernst ..</b>	<b>20</b>
<b>Tabel 2</b>	<b>Perbandingan Metode Spektrofotometri dan Potensiometri....</b>	<b>26</b>
<b>Tabel 3</b>	<b>Data Potensial Sel Pada Berbagai Komposisi Membran .....</b>	<b>36</b>
<b>Tabel 4</b>	<b>Data potensial Sel Penentuan Bilangan Nernst, Kisaran Konsentrasi dan Limit Deteksi .....</b>	<b>37</b>
<b>Tabel 5</b>	<b>Data Potensial Sel Penentuan Waktu Respon.....</b>	<b>38</b>
<b>Tabel 6</b>	<b>Data Potensial Sel Bilangan Nernst dan K selama 13 Hari .....</b>	<b>39</b>
<b>Tabel 7</b>	<b>Perhitungan untuk Menentukan Persamaan Nernst sebagai Fungsi Waktu .....</b>	<b>40</b>
<b>Tabel 8</b>	<b>Perhitungan Kurva Baku dan Konsentrasi <math>H_2PO_4^-</math> dengan Metode Spektrofotometri .....</b>	<b>40</b>
<b>Tabel 9</b>	<b>Pengukuran Sampel Air secara Spektrofotometri .....</b>	<b>41</b>
<b>Tabel 10</b>	<b>Pengukuran Kurva Baku <math>H_2PO_4^-</math> dengan Metode Potensiometri .....</b>	<b>42</b>
<b>Tabel 11</b>	<b>Pengukuran Sampel Air secara Potensimetri.....</b>	<b>42</b>
<b>Tabel 12</b>	<b>Data Penentuan Fosfat secara Spektrofotometri .....</b>	<b>43</b>
<b>Tabel 13</b>	<b>Data Penentuan Fosfat secara potensiometri.....</b>	<b>43</b>

## DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 1	Konstruksi ESI Tipe Kawat Terlapis .....	5
Gambar 2	Mekanisme Pertukaran Ion pada Membran .....	6
Gambar 3	Skema sel ESI tipe kawat terlapis .....	7
Gambar 4	Distribusi Fosfat sebagai Fungsi pH .....	7
Gambar 5	Struktur Kitin dan Kitosan .....	9
Gambar 6	Konstruksi ESI Fosfat .....	11
Gambar 7	ESI Fosfat .....	16
Gambar 8	Mekanisme Pertukaran Ion pada Membran ESI Fosfat .....	18
Gambar 9	Pengaruh Penambahan dopan terhadap harga bilangan Nernst .....	18
Gambar 10	Kurva Hubungan Potensial (mV) terhadap $-\log [H_2PO_4^-]$ Untuk Penentuan Rentang Konsentrasi Linier dan Batas Deteksi .....	20
Gambar 11	Grafik Hubungan Potensial (mV) terhadap Waktu (detik) Untuk Penentuan Waktu Respon .....	22
Gambar 12	Kurva Hubungan Bilangan Nernst terhadap Waktu .....	24
Gambar 13	Grafik Hubungan Nilai Tetapan ( $K$ ) terhadap Fungsi Waktu	25
Gambar 14	Konstruksi ESI dalam Pengukuran .....	36
Gambar 15	Kurva Baku Metode Spektrofotometri .....	40
Gambar 16	Kurva Baku Metode Potensiometri .....	42

## DAFTAR LAMPIRAN

	<b>Halaman</b>
<b>Lampiran 1</b> Perhitungan dan Pembuatan Larutan.....	<b>32</b>
<b>Lampiran 2</b> Data Hasil Penelitian .....	<b>36</b>

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang Masalah**

Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, sistem pengukuran dan instrumentasi memiliki peran penting dalam kehidupan manusia. Salah satu elemen penting dari sistem tersebut adalah sensor dan transduser.

Elektroda selektif ion (ESI) merupakan salah satu contoh dari sensor yang berfungsi untuk mendeteksi ion-ion tertentu dalam suatu larutan. Penggunaan ESI untuk analisis mencakup berbagai bidang dari analisis ion-ion anorganik yang sederhana bermolekul kecil, asam amino sampai pada molekul organik yang kompleks, selain itu ESI juga digunakan dalam bidang kimia analisis, pengukuran biomedis, mengontrol polusi, geologi, oseanografi, pertambangan serta kontrol industri dan lingkungan (Bailey, 1976).

Salah satu tujuan dari pembuatan ESI-fosfat diharapkan dapat membantu masyarakat dalam mendeteksi kehadiran fosfat diperairan, karena mengingat Bila kadar fosfat sangat rendah lebih kecil dari 0.001mg/l, pertumbuhan tanaman dan ganggang akan terhalang ini disebut oligotrop, dan bila Fosfat tinggi, pertumbuhannya tidak terbatas, sehingga dapat menghabiskan Oksigen. Fosfat merupakan salah satu parameter untuk mendeteksi pencemaran air. ESI fosfat juga diharapkan dapat membantu petani dalam mendeteksi peredaran pupuk palsu, mengingat tingginya permintaan pupuk yang berbanding lurus dengan banyaknya peredaran pupuk palsu, misalnya di Provinsi Jawa Timur, Jawa Tengah, Sumatera Utara, Banten, Jawa Barat, Nusa Tenggara. Hasil penelitian Dr Diah Setyorini, periset Balai Penelitian Tanah pada tahun 2008 dalam majalah trubus mengatakan *"kadar pupuk yang tidak sesuai dengan label di kemasan mencapai 42%. Unsur yang dipalsukan berupa nitrogen hingga 55%, fosfor 51%, dan kalium 63%. Hal ini menyebabkan produksi tanaman melorot walau petani telah memberikan pupuk sesuai dosis anjuran"*,

### **1.2 Rumusan Masalah**

Berdasarkan uraian latar belakang di atas, yang menjadi rumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana karakter ESI fosfat yang dibuat dengan penambahan larutan dopan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  yang ditambahkan sebanyak 5, 10, dan 20 tetes

### **1.3 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan Elektroda Selektif Ion (ESI) fosfat yang memiliki karakteristik pengukuran yang baik dan dapat digunakan untuk penentuan fosfat menggantikan metode spektrofotometri.

### **1.4 Manfaat Penelitian**

Keluaran dari penelitian ini diharapkan dapat

- a) Menghasilkan ESI fosfat tipe kawat terlapis baru yang dapat digunakan sebagai alternatif yang cepat dan sederhana untuk penentuan kadar fosfat.
- b) Membantu masyarakat dan petani untuk mengetahui keberadaan fosfat diperairan.

## BAB II

### STUDI PUSTAKA

#### 2.1 Potensiometri

Potensiometri adalah salah satu teknik analisis yang telah lama dikenal, perkembangan metoda potensiometri termasuk sangat pesat, hal ini disebabkan oleh kesesuaian dengan kebutuhan analisis relatif cepat, murah serta hasil analisis yang akurat. Potensiometri merupakan metode analitik yang didasarkan pada pengukuran potensial larutan analit sebagai penentu konsentrasi analit. Persamaan sel dapat dituliskan sebagai persamaan 1 (Harvey, 2000).

$$E_{sel} = E_{katoda} - E_{anoda} \quad (1)$$

Potensial suatu elektrode tidak dapat diukur tersendiri tetapi dengan mengabungkan elektroda pembanding yang memiliki nilai tetap selama pengukuran (Rivai, 1995). 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 (Wang, 2001).

Pada potensiometri katoda berfungsi sebagai elektroda indikator ( $E_{ind}$ ), reaksi yang terjadi adalah reaksi oksidasi sedangkan anoda berfungsi sebagai elektroda pembanding ( $E_{ref}$ ) reaksi yang terjadi adalah oksidasi. Adanya perbedaan konsentrasi dan mobilitas ion-ion dalam larutan sel elektrokimia menimbulkan adanya potensial *liquid junction* ( $E_{lj}$ ) pada batas antamuka larutan, sehingga persamaan potensial sel menjadi persamaan 2 (Harvey, 2000).

$$E_{sel} = E_{ind} - E_{ref} + E_{lj} \quad (2)$$

#### 2.2 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, akan tetapi elektroda ini memiliki banyak kekurangan antara lain potensial elektroda mudah diganggu oleh beberapa senyawa, diperlukan gas hidrogen yang sangat murni dan dipertahankan dalam keadaan baku (Rivai, 1995). Elektroda kalomel jenuh dan Ag/AgCl merupakan elektroda pembanding yang sering digunakan dalam potensiometri.

### 2.3 Elektroda Indikator

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 3 (Harvey, 2000).



Sehingga potensial sel dapat dinyatakan dengan persamaan 4

$$E = E^0_{\text{Cu}^+ / \text{Cu}} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4)$$

Kita substitusi persamaan 4 ke dalam persamaan 2, sehingga menjadi persamaan 5

$$E_{\text{sel}} = +0,3419 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - + 0,244 + E_{ij} \quad (5)$$

Potensial sel untuk logam jenis pertama, secara umum dapat kita lihat pada persamaan 6.

$$E_{\text{sel}} = K + \frac{0,05912}{n} \log [M^{n+}] \quad (6)$$

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/AgCl. Persamaan reaksinya dapat ditulis sebagai persamaan 7 (Skoog, 1988).



Potensial sel dapat ditentukan dengan persamaan 8 (Skoog, 1988).

$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{AgX} / \text{Ag}} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad (8)$$

Jika kita ingin menentukan konsentrasi [Ag] pada persamaan 8, kita dapat menghitung dengan persamaan 9 (Harvey, 2000).

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}_{\text{AgX}}}{[\text{X}^-]} \quad (9)$$

### 2.4 Elektroda Membran

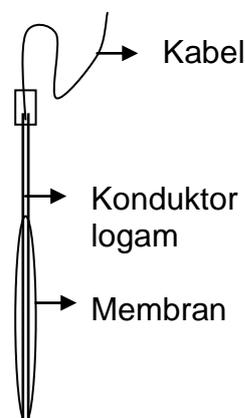
Elektroda kawat berlapis merupakan elektroda yang sedang dikembangkan dewasa ini, elektroda ini banyak digunakan karena membutuhkan sedikit larutan analit, tidak mahal, dan mudah disiapkan (Wang, 2001).

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 antarmuka membran bagian dalam dengan larutan yang terisi elektroda membran ( $E_2$ ). Perbedaan potensial tersebut dapat dihubungkan dengan konsentrasi ion-ion di dalam dan di luar larutan melalui persamaan 23 (adaptasi persamaan Skoog, 1988).

$$E_b = E_1 - E_2 \quad (10)$$

Jika larutan yang sama dan elektroda referens 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 yang kecil, potensial ini disebut potensial asimetri ( $E_{asy}$ ).

ESI fosfat yang dibuat dengan tipe EKT (Elektroda kawat terlapis) bermembran Aliquat-336  $H_2PO_4$  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. Kekurangan dari penelitian ini adalah rendahnya faktor selektivitas, karena menurut deret Hofmeister, fosfat berada paling belakang sesudah perklorat, tiosianat, iodida, nitrat, bromida, klorida, dan asetat (Liu, 1996; Wang, 2001; Umezawa, 2002). 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 (Wygladacs, 2005). Konstruksi ESI tipe kawat terlapis secara sederhana ditunjukkan oleh Gambar 1 (Wygladacs, 2005).



Gambar 1. Konstruksi ESI tipe kawat terlapis

Kelebihan ESI tipe kawat terlapis antara lain: karakteristik sama dan kadang-kadang lebih baik jika dibandingkan dengan ESI tipe tabung, konstruksinya sederhana, mudah dibuat,

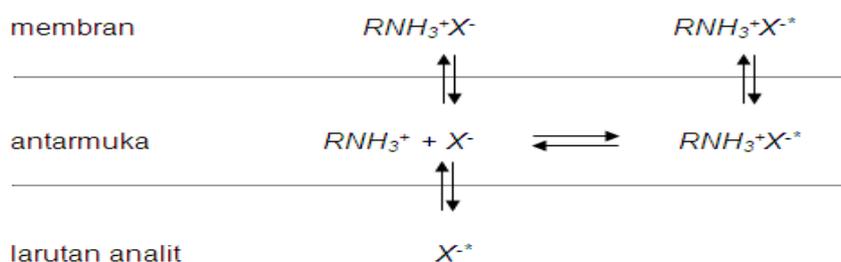
dan harga relatif lebih murah (Wygładacs, 2005). Namun ESI ini juga memiliki kelemahan secara teoritis yaitu sistem redoks yang terjadi pada antarmuka konduktor membran belum diketahui dan harganya tidak menentu sehingga selama pengukuran potensiometri menunjukkan harga  $E^{\circ}$  tidak tetap (Bailey, 1976).

Membran yang melapisi kawat platina pada ESI tipe kawat terlapis terdiri dari ionofor, bahan polimer pendukung (PVC), dan plasticizer DOP. Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC.

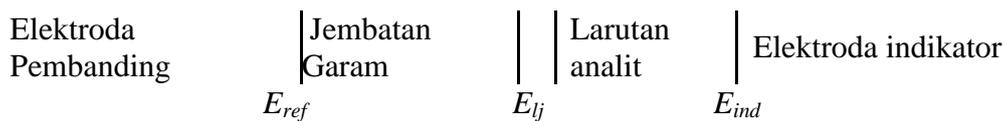
Ionofor atau "pembawa ion" adalah komponen paling penting dari pengindera membran polimer dalam hal selektivitas dan kepekaannya karena fenomena pada tingkat molekular yang dideteksi dengan elektroda selektif ion adalah pengikatan antara ionofor dan ion sasaran, ionofor yang biasa digunakan antara lain crown eter dan amonium kuartener misalnya Aliquot-336. Sedangkan dalam penelitian ini akan digunakan kitosan sebagai ionofor karena dapat membentuk kompleks yang tidak larut dalam air dengan polielektrolit anion yang dapat digunakan untuk pembuatan butiran, gel, kapsul, dan membran (Faridbod et al,2008; Kaban, 2009). Jin (2002) menyatakan bahwa gugus  $NH_2$  pada kitosan dapat dirubah menjadi  $NH_3^+$  dengan penambahan asam, sebagaimana persamaan reaksi 11.



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 ( $RNH_3^+X^-$ ) mula-mula terdisosiasi menjadi kation  $RNH_3^+$  dan anion  $X^-$  pada antar muka membran larutan sampel, diikuti dengan reaksi pertukaran ion antara ion  $X^-$  dalam membran dengan  $X^-$  dalam larutan membentuk asosiasi garam  $RNH_3^+X^-$ , garam asosiasi yang terbentuk akan terekstraksi ke dalam membran. Hal ini berlangsung terus-menerus hingga tercapai kesetimbangan (Bailey,1976). Reaksi pertukaran ion yang mekanismenya dapat dinyatakan pada Gambar 2, sedangkan sekma sel ESI tipe kawat terlapis ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 2. Mekanisme pertukaran ion pada membran ESI



Gambar 3 Skema sel ESI tipe kawat berlapis

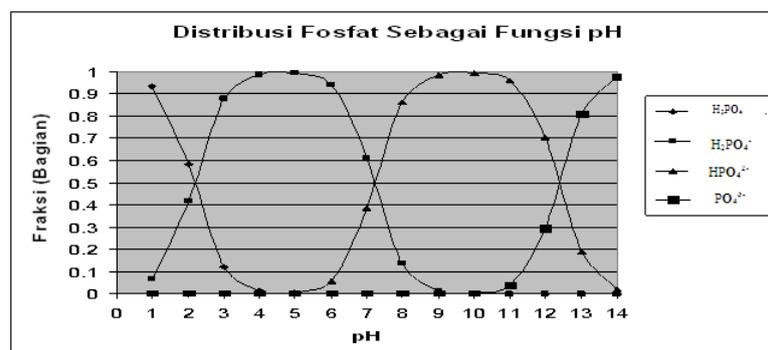
Potensial elektroda dapat dihasilkan karena adanya perbedaan kesetimbangan pada sisi membran internal dan sisi membran eksternal. Pada saat ESI dimasukan ke dalam larutan analit, maka akan terbentuk kesetimbangan yang baru pada sisi membran eksternal sebagai akibat perubahan konsentrasi analit. Potensial batas ( $E_b$ ) yang dihasilkan dapat mewakili potensial yang dihasilkan oleh elektroda indikator ( $E_{ind}$ ), dapat dinyatakan dengan persamaan 12.

$$E_{ind} = E_b + E_{asy} \quad (12)$$

## 2.5 Fosfat

Sejak campuran fosfat secara luas digunakan dalam pupuk dan deterjen, umumnya ditemukan fosfat untuk pupuk TSP (triple superfosfat) di persawahan/agrikultur, maka ditemukan limbah cair fosfat dengan konsentrasi tinggi diwaduk - laut. Fosfat dapat mengganggu pertumbuhan tanaman dan ganggang di waduk. Bila kadar fosfat sangat rendah lebih kecil dari 0.001mg/l, pertumbuhan tanaman dan ganggang akan terhambat hal ini disebut oligotrop, dan bila fosfat tinggi, pertumbuhannya tidak terbatas, sehingga dapat menghabiskan Oksigen di dalam air waduk (Alaerts, 1984).

Fosfat dalam perairan berada dalam bentuk  $HPO_4^{2-}$  dan  $H_2PO_4^-$ , pada kisaran pH 5 sampai dengan pH 9, untuk  $PO_4^{3-}$  pH di atas 10, sebagaimana Gambar 4 berikut ini:



Gambar 4. Distribusi Fosfat Sebagai Fungsi pH

## 2.6 Kitosan

Kitosan ditemukan pertama sekali oleh C. Rouget pada tahun 1859 dengan cara merefluks kitin dengan kalium hidroksida pekat. Perkembangan penggunaan kitin dan kitosan

meningkat pada tahun 1940-an, dan semakin berkembang pada tahun 1970-an, sejak saat itu, penelitian tentang kitosan telah berkembang dengan pesat melalui usaha pelopor seperti Muzzarelli (Kaban, 2009).

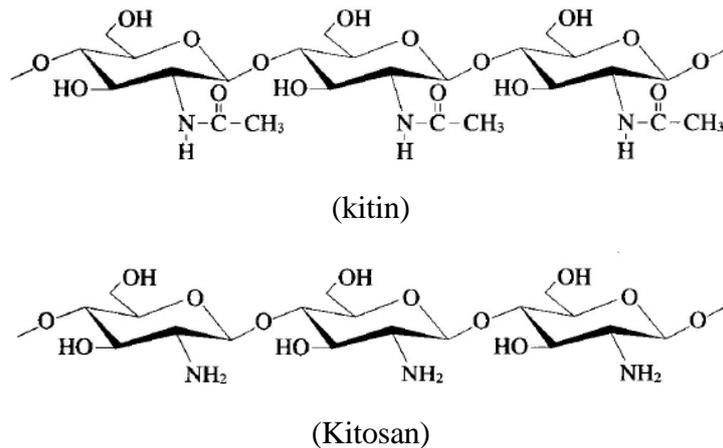
Perkembangan aplikasi baru dari kitosan disebabkan karena polisakarida ini bukan hanya terdapat secara melimpah di alam, akan tetapi juga bersifat tidak beracun dan dapat terurai di alam (biodegradable). Tidak seperti minyak bumi dan batubara, kitosan merupakan bahan yang diperbarukan (renewable). Penggunaan kitosan dalam aplikasi farmasi dan kesehatan berkembang pada pertengahan 1980-an. Melihat sifat hidrofilik, reaktifitas kimia, kesanggupan membentuk film dan sifat mekanik yang baik, maka kitosan merupakan bahan yang baik untuk digunakan dalam berbagai bidang aplikasi.

Kitosan larut dalam pelarut asam dengan pH di bawah 6,0. Pelarut yang umum digunakan untuk melarutkan kitosan adalah asam asetat 1%, dengan pH sekitar 4,0. Pada pH di atas 7,0 stabilitas kelarutan kitosan sangat terbatas. Pada pH tinggi, cenderung terjadi pengendapan dan larutan kitosan membentuk kompleks polielektrolit dengan hidrokoloid anionik menghasilkan gel. Karena adanya gugus amino, kitosan merupakan polielektrolit kationik (pKa 6,5), hal yang sangat jarang terjadi secara alami. Karena sifatnya yang basa ini, maka kitosan:

- a. Dapat larut dalam media asam encer membentuk larutan yang kental, sehingga dapat digunakan untuk pembuatan gel dalam beberapa variasi konfigurasi seperti butiran, membran, pelapis, kapsul, serat dan spons.
- b. Membentuk kompleks yang tidak larut dalam air dengan polielektrolit anion yang dapat digunakan untuk pembuatan butiran, gel, kapsul, dan membran.
- c. Dapat digunakan sebagai pengkhelat ion logam berat di mana gelnya menyediakan sistem proteksi terhadap efek destruksi dari ion.

Perbedaan antara kitin dan kitosan dapat pula dibedakan berdasarkan kandungan nitrogennya, bila nitrogen kurang dari 7% maka polimer disebut kitin dan apabila kandungan kandungan total nitrogennya lebih dari 7% maka disebut kitosan (Roberts, dalam Meriatna, 2008)

Kitosan memiliki gugus hidroksil dan amin yang dapat memberi jembatan hidrogen secara intermolekuler atau intramolekuler. Dengan demikian terbentuk jaringan hidrogen yang kuat, membuat kitosan tidak larut dalam air. Gugus fungsi dari kitosan (gugus hidroksil primer pada C-6, gugus hidrosil sekunder pada C-3 dan gugus amino pada posisi C-2) membuatnya mudah dimodifikasi secara kimia. Perbedaan gugus fungsi dari kitin dan kitosan ditunjukkan oleh Gambar 5.



Gambar 5. Struktur kitin dan kitosan

Pada gambar 5 terlihat bahwa kitin mengandung gugus asetamida ( $\text{NH-COCH}_3$ ), dan kitosan ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ )<sub>n</sub> atau disebut sebagai (1,4)-2-Amino-2-Deoksi- $\beta$ -D-glukosa, mengandung gugus amino ( $\text{NH}_2$ ).

Membran kitosan lebih mudah diperoleh dibandingkan dengan membran kitin, karena kelarutannya yang tinggi terhadap asam asetat 1%, sehingga memudahkan mendapatkan membrannya setelah pelarutnya diuapkan. Namun karena ketahanan sobeknya yang rendah, maka perlu ditambahkan matriks pendukung seperti PVC, PVA atau polieter.

Untuk meningkatkan konduktivitas membran kitosan, dapat dilakukan dengan penambahan sejumlah tertentu pemlastis, dengan tujuan agar kelenturan dan kelembutan membran meningkat sehingga rantai-rantai polimer bergerak bebas (Mills dalam Nasution). Peningkatan konduktivitas dapat pula dilakukan dengan cara membran kitosan didop atau diprakondisikan dengan logam tertentu (Hassan dan Arof dalam Nasution).

## 2.7 Hipotesis

Kitosan dapat dijadikan sebagai membran ESI dalam penentuan fosfat, dimana karakter ESI yang dihasilkan dipengaruhi oleh komposisi membran dan waktu perendaman, selain itu keberadaan ion asing dapat pula mempengaruhi kinerja ESI fosfat

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

#### **3.1 Waktu dan Tempat**

Penelitian ini dilakukan an di laboratorium Kimia Universitas Negeri Gorontalo dari bulan Mei – Oktober 2012.

#### **3.2 Alat**

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah voltmeter/ pH meter, elektroda pembanding Ag/AgCl, elektroda indikator, alat pengaduk magnetik dan batang pengaduk magnetik, stopwatch untuk menentukan waktu respon ESI, Neraca analitik digital untuk menimbang massa bahan, peralatan gelas yang umum digunakan di laboratorium,

#### **3.3 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: tabung ukuran 2 ml sebagai badan elektroda, kawat platina, kawat Ag,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sebagai bahan pembuatan larutan induk  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , kitosan, polivinilklorida (PVC), dioctylphthalate (DOP), tetrahidrofuran (THF),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  3%,  $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  67%,  $\text{AgNO}_3$ , KCl.

#### **3.4 Prosedur Kerja**

##### **3.4.1 Persiapan kitosan**

Padatan kitosan sebanyak 0,4 gr ditambah dengan 20 mL asam asetat 3%, ditambahkan 5 tetes  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1M, diaduk selama 24 jam dengan pengaduk magnet.

##### **3.4.2 Pembuatan membran elektroda.**

Kitosan cair yang telah dihasilkan, kemudian ditambahkan dengan DOP dan PVC dengan perbandingan 7:3:1 setelah ditimbang campuran membran dimasukan ke dalam gelas kimia kemudian ditambahkan THF dengan perbandingan 1:3 <sup>b/v</sup>. campuran yang sudah ada kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 2-3 jam sampai diperoleh larutan homogen dengan kekentalan tertentu yang ditandai dengan tidak adanya gelembung udara

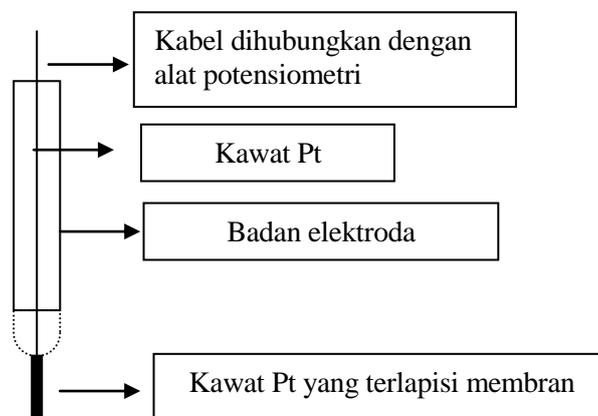
##### **3.4.3 Pembuatan elektroda**

Pengkostruksian ESI fosfat dilakukan dengan cara menghubungkan salah satu kabel dan kawat platina dengan diameter 0,5 mm dan panjang 5 cm yang dibiarkan terbuka pada

bagian bawah (akan dilapisi membran). Rangkaian ini kemudian dimasukkan ke dalam badan elektroda. Sedangkan ujung lain dari kabel dihubungkan dengan konektor ESI sebagai penghubung ke multi meter digital

Larutan membran yang telah dibuat, dilapiskan pada bagian ujung kawat platina hingga ketebalan  $\pm 0,1 - 0,2$  mm. Selanjutnya membran dikeringkan di udara terbuka selama 30 menit yang dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu  $50^{\circ}\text{C}$  selama 12 jam, kemudian ESI didinginkan pada suhu ruang selama 15 menit.

Skema konstruksi ESI fosfat tipe kawat terlapisi dengan menggunakan Pt sebagai konduktor ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6 Konstruksi ESI Fosfat

#### 3.4.4 Pembuatan elektroda pembanding Ag/AgCl

Elektroda pembanding Ag/AgCl dibuat dengan cara menimbang agar-agar sebanyak 0,4 gr, ditambahkan ke dalam 5 mL larutan KCl jenuh dan dipanaskan hingga mendidih. Kemudian larutan tersebut dimasukan ke dalam tabung kaca dengan diameter  $\pm 1$ mm dan panjang 2 cm (bagian bawahnya dilubangi) hingga 0,5 cm, lalu didinginkan hingga padat. Kemudian ditambahkan 1 tetes  $\text{AgNO}_3$  dan larutan KCl 1M hingga  $\frac{3}{4}$  tabung.

Kawat Ag sepanjang 4 cm diampelas dan dicuci dengan akuades, kemudian dimasukan ke dalam tabung kaca di atas. Selanjutnya tabung kaca ditutup rapat dengan karet penutup dan di hubungkan dengan kabel.

### **3.5 Karakterisasi ESI-fosfat<sup>-</sup> tipe kawat terlapis.**

#### **3.5.1 Faktor Nernst, kisaran konsentrasi linear, dan batas deteksi.**

Cara penentuan faktor Nernst adalah dengan menyiapkan sederet variasi konsentrasi larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , dan  $10^{-1}$  M, dengan mengencerkan larutan induk  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1M, selanjutnya diukur harga potensialnya dengan multi meter digital. Data hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara  $E$  (mV) terhadap  $-\log [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Grafik yang diperoleh merupakan garis lurus pada selang konsentrasi tertentu. Slope yang dihasilkan merupakan harga faktor Nernst, sedangkan grafik yang berupa garis lurus menunjukkan daerah rentang konsentrasi linear. Batas deteksi dari ESI didapatkan dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dengan garis melengkung dari kurva hubungan antara  $E$  (mV) terhadap  $-\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Selanjutnya perpotongan kedua garis singgung tersebut ditarik ke bawah hingga diperoleh garis yang tegak lurus terhadap sumbu x, dari garis tersebut dapat diketahui konsentrasi limit deteksi dari ESI

#### **3.5.2 Waktu respon**

Penentuan waktu respon ESI dilakukan dengan pengukuran potensial terhadap sederetan variasi konsentrasi larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  antara  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , dan  $10^{-1}$  M, dengan setiap konsentrasi diukur potensialnya selang 10 detik selama 3 menit sehingga diperoleh potensial tetap mencapai 90% dari nilai akhir perubahan dari konsentrasi rendah ke konsentrasi tinggi

#### **3.5.3 Usia pemakaian**

Penentuan usia pemakaian ESI dilakukan dengan pengukuran potensial sederetan variasi konsentrasi larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , dan  $10^{-1}$  M selama 7 hari berturut-turut dan selanjutnya dilakukan pengukuran tiap selang waktu 1 minggu hingga faktor Nernst yang diperoleh mulai menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis.

### **3.6 Uji Validasi**

Uji validasi dilakukan dengan cara membandingkan hasil pengukuran dengan menggunakan potensiometri dan spektrofotometri pada sampel buatan dan alami.

### 3.6.1 Pembuatan kurva baku larutan $\text{KH}_2\text{PO}_4$

Kurva baku dibuat dari pengukuran potensial larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pada rentang konsentrasi linear yang telah ditentukan sebelumnya yaitu  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$ . Kemudian dibuat kurva hubungan antara  $-\log [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dengan potensial yang terukur.

### 3.6.2 Penentuan kadar fosfat dalam sampel dengan Metode potensiometri

Larutan sampel dimasukkan dalam botol film sebanyak 20 mL, kemudian dilakukan pengukuran potensial terhadap sampel tersebut. Potensial yang didapat dari pengukuran tersebut diekstrapolasikan ke sumbu x pada kurva baku yang telah dibuat sehingga dapat diketahui kadar  $\text{PO}_4$ .

### 3.6.3 Penentuan kadar fosfat dengan metode spektrofotometri

Ambil  $\pm 35$  ml sampel yang mengandung 0,05 sampai 1 mg P, masukan ke dalam labu ukur 50 mL, tambahkan 10 mL reagen vanadat-molibdat dan encerkan sampai tanda batas. Baca pada panjang gelombang 400-490. Untuk blangko digunakan 35 mL air suling untuk menggantikan sampel (Greenberg, 1992).

## 3.7 Analisis Data

### 3.7.1 Uji akurasi dan presisi

Akurasi menyatakan seberapa dekat hasil percobaan dengan hasil sebenarnya. Perbedaan antara hasil yang diperoleh dari hasil sebenarnya kemudian dibagi dengan hasil sebenarnya, disebut sebagai persen kesalahan relatif (Harvey, 2000)

$$\% \text{ Kesalahan} = \frac{\text{Hasil yang di peroleh} - \text{Hasil sebenarnya}}{\text{Hasil sebenarnya}} \times 100$$

Untuk mengetahui ketelitian dari data-data yang telah diperoleh dapat dihitung menggunakan standar deviasi dan relative standar deviasi dengan rumus :

$$\begin{aligned} \text{Sd} &= \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ &= \sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2)}{N-1}} \end{aligned}$$

$$RSD = \frac{Sd}{\bar{X}} \times 100\%$$

dimana:

- $Sd$  = standar deviasi
- $N$  = pengulangan yang dilakukan
- $x_i$  = nilai hasil yang diperoleh
- $\bar{x}$  = rata-rata nilai
- $RSD$  = relative standar deviasi

### 3.7.2 Uji t

Uji t (keberartian) dilakukan untuk mengetahui apakah metode potensiometri (ESI) dan metode spektrofotometri memberikan hasil yang tidak beda nyata. Hipotesis nol ( $H_0$ ) menyatakan bahwa kedua metoda memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata. Untuk mengetahui apakah  $H_0$  diterima atau ditolak, maka dilakukan uji t sesuai dengan persamaan (Miler dan Miler, 1991)

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Keterangan: n = Jumlah pengulangan

$s_1$  = standar deviasi metode ke-1

$s_2$  = standar deviasi metode ke-2

$\bar{x}_1$  = nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode ke-1

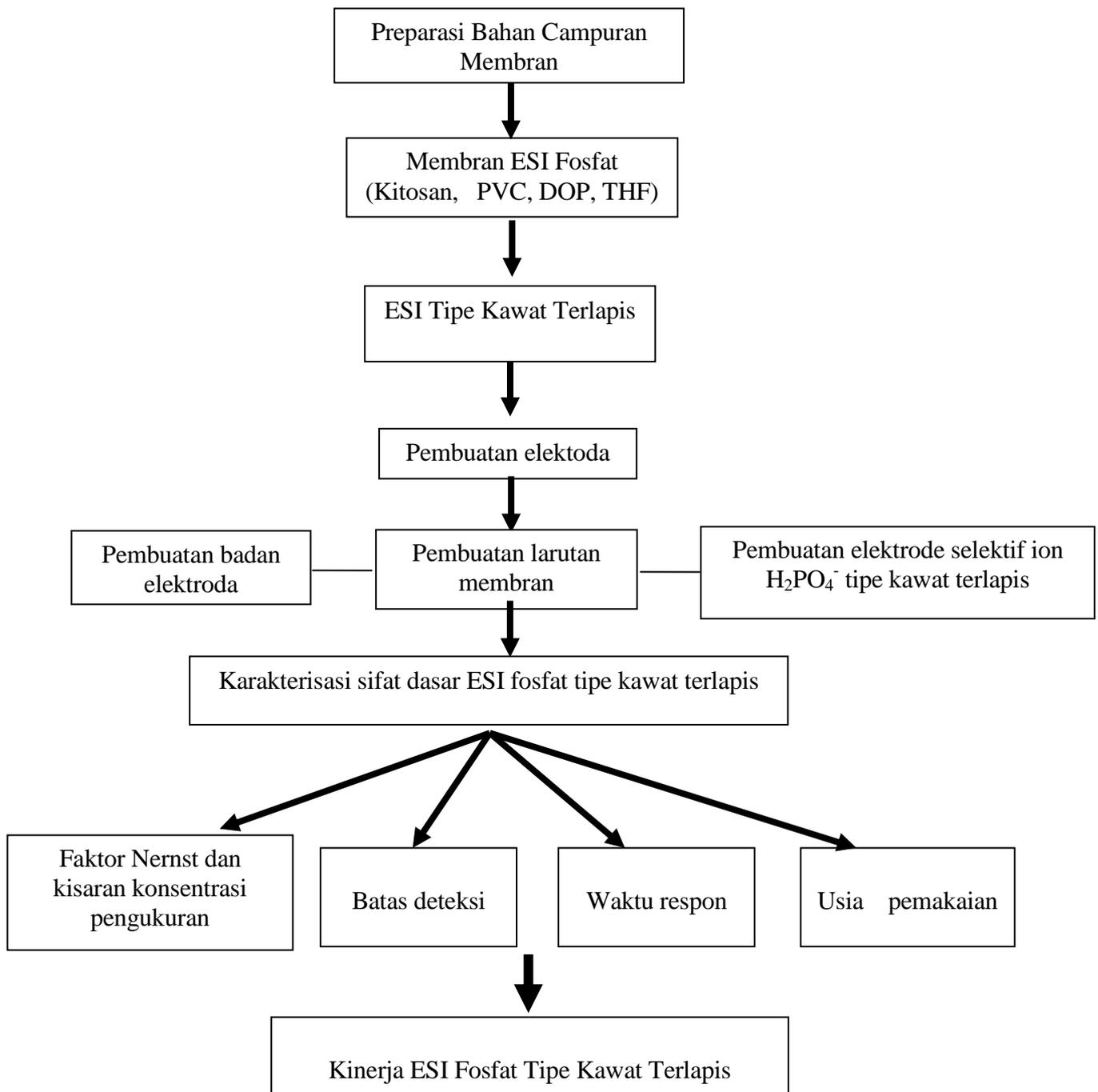
$\bar{x}_2$  = nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode ke-2

$H_0$  = kedua rata-rata yang dihasilkan oleh metode potensiometri (ESI) dan metode spektrofotometri adalah sama

Kesimpulan :  $H_0$  diterima jika  $t_{hitung} < t_{tabel}$

$H_0$  ditolak jika  $t_{hitung} > t_{tabel}$

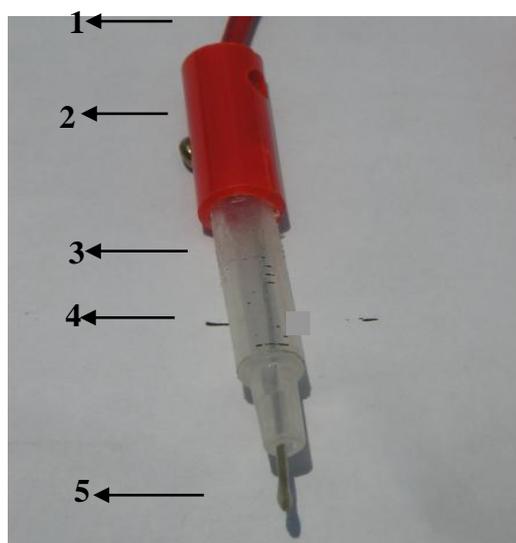
## DIAGRAM ALIR PENELITIAN



## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Pembuatan ESI Fosfat

ESI fosfat dibuat sesuai dengan metode 3.3.3 yaitu dengan melapisi kawat Pt dengan kitosan yang mengandung  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Adapun ESI fosfat hasil rancangan dapat dilihat pada Gambar 7 berikut ini:



**Gambar 7.** ESI fosfat

Keterangan:1). Kabel, 2). banana jack, 3). kawat Pt, 4). badan elektroda, 5). Membran ESI fosfat.

ESI fosfat yang dibuat dapat memberikan perubahan harga potensial untuk setiap perubahan konsentrasi fosfat yang diukur, namun konsentrasi fosfat yang memenuhi bilangan Nernst hanya berkisar pada rentang konsentrasi  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  M, dengan bilangan Nernst  $59,05 \pm 2,49$  mV/dekade.

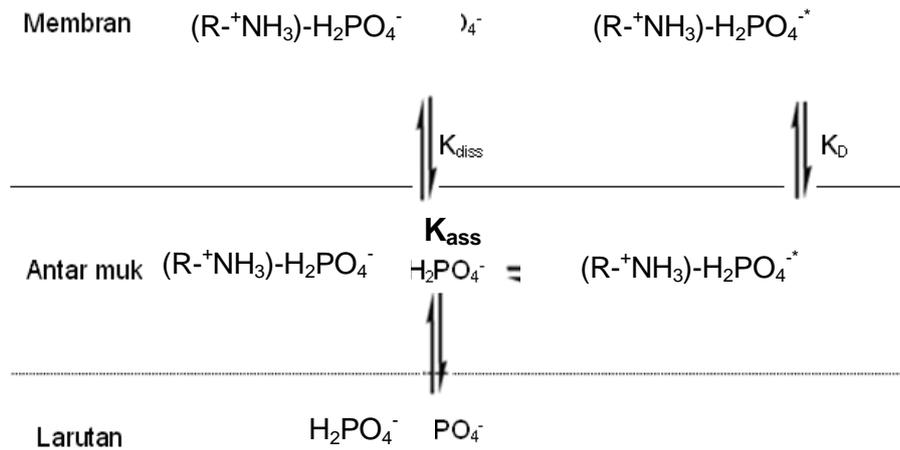
#### 4.1.1 Komposisi Membran

Komposisi membran merupakan salah satu faktor yang menentukan karakteristik optimum sensor ESI, dalam penelitian ini membran dibuat dengan komposisi (% b/b) 1 : 4 : 5

yang terdiri dari bahan aktif kitosan, bahan pendukung PVC dan DOP sebagai pendukung, dan memberikan harga bilangan Nernst sebesar 59 mV/dekade, hal ini disebabkan karena jumlah kitosan yang digunakan sedikit, sehingga tidak terbentuk misel pada antar molekul kitosan dan pertukaran/mobilitas  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  tidak terhambat. Penggunaan kitosan yang sedikit dapat menghindari terjadinya *swelling* pada kitosan, karena ketika membran mengalami *swelling* maka mobilitas rantai polimer bertambah sehingga memudahkan penetrasi pelarut. Ion-ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  yang terikat dalam fasa membran akan berdifusi meninggalkan membran dan memberi peluang bagi molekul-molekul air atau ion-ion lain untuk mengisi volume bebas polimer. Hal ini akan mempengaruhi respon potensial sensor ESI fosfat yang ditunjukkan oleh harga bilangan Nernst.

Secara teoritis, harga ini memenuhi harga bilangan Nernst untuk anion monovalen dalam pengukuran yaitu sebesar 50 - 60 mV/dekade untuk ion monovalen (Wroblewski, 2005), namun rentang pengukuran yang dihasilkan masih kecil, hal ini mungkin disebabkan karena komposisi kitosan yang digunakan sedikit, sehingga kapasitas tukar anion (KTA) juga kecil.

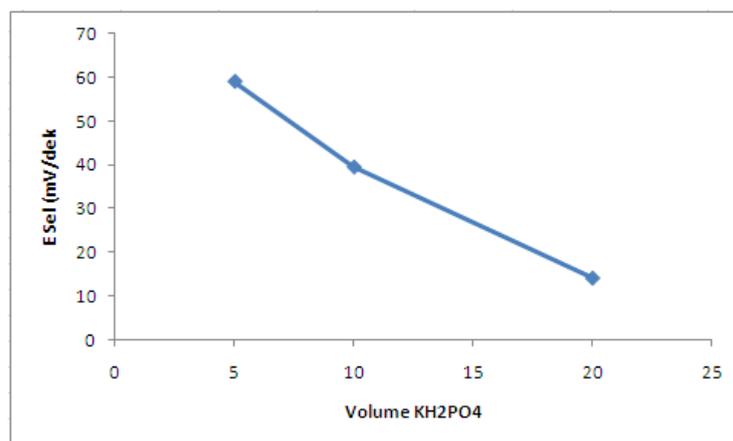
Secara umum, mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran berbahan aktif kitosan  $(\text{R}-\text{NH}_2)\text{X}^+$  terjadi melalui proses sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 8. Pada gambar tersebut terlihat bahwa pada saat pengukuran larutan analit dengan ESI fosfat berbasis kitosan, sisi-sisi luar membran bersentuhan langsung dengan larutan analit, yang menyebabkan sisi aktif membran  $(\text{R}-\text{NH}_3^+)\text{H}_2\text{PO}_4^-$  akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas  $(\text{R}-\text{NH}_3^+)$  dan  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  pada antarmuka membran-larutan. Pada keadaan ini membran bermuatan positif karena adanya gugus ionik bermuatan tetap yaitu  $\text{R}-\text{NH}_3^+$ . Karena membran yang bermuatan positif inilah, menyebabkan ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  yang berada di dalam larutan masuk ke dalam membran dan ion kontra ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) yang semula terikat pada membran akan berdifusi ke dalam larutan. Reaksi pertukaran ion kontra berlangsung sampai ion kontra tergantikan oleh ion fosfat dari larutan.



**Gambar 8** Mekanisme Pertukaran Ion pada Membran ESI Fosfat

#### 4.1.2 Optimasi Penambahan Larutan Dopan

Penambahan dopan pada membran merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi terhadap kualitas elektroda yang dihasilkan. Untuk menghasilkan elektroda yang selektif, sehingga membran dapat merespon ion fosfat dalam larutan analit. Terikatnya dopan  $H_2PO_4^-$  ke dalam kitosan sebagai polimer aktif bisa terikat pada gugus amina atau gugus asetilamida. Pengaruh penambahan dopan terhadap harga bilangan Nernst disajikan dalam Gambar 9.



**Gambar 9** Pengaruh penambahan dopan terhadap harga bilangan Nernst

Untuk penambahan 5 tetes dopan, memberikan harga bilangan Nernst yang mendekati bilangan Nernst ideal untuk ion monovalen yakni sebesar 59,2 mV/dekade, hal ini menjelaskan

bahwa ion fosfat yang ada dalam larutan sudah berinteraksi secara sempurna dengan kitosan, dan membran sudah jenuh dengan ion fosfat, sedangkan pada penambahan 10 dan 20 tetes memberikan harga bilangan Nernst di bawah, hal ini dikarenakan dalam elektrode terkandung larutan dopan yang banyak sehingga menyebabkan semakin banyak air yang masuk ke dalam membran, yang menyebabkan membran *swelling* (Ledyastuti, 2007), hal ini disebabkan karena hidrogel kitosan dapat menyimpan air 10-20 % dimana sebagian air tersebut terikat kuat pada polimer kitosan dan sisanya hadir sebagai air bebas yang menghambat proses pertukaran ion oleh karena gugus aktif kitosan dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air (Dutta *et al*, 2006).

Semakin banyak air yang masuk ke dalam membran dan melebihi kebutuhan membran untuk proses disosiasi, maka akan menyebabkan pori-pori membran menjadi besar sehingga terjadi pengembangan membran dan menyebabkan sensitivitas berkurang, selain itu dapat pula menyebabkan sulitnya pertukaran ion karena terhalang oleh adanya air.

## **4.2 Karakterisasi ESI Fosfat**

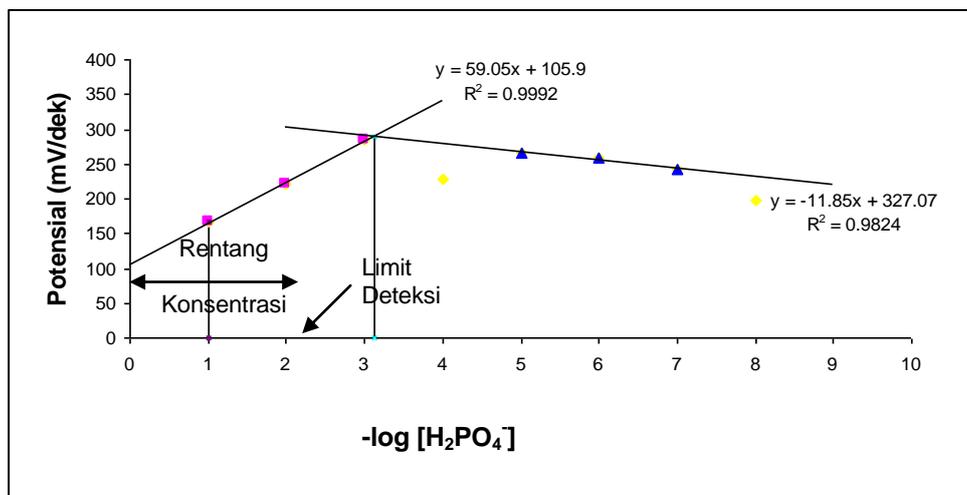
### **4.2.1 Bilangan Nernst, kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi**

Bilangan Nernst dapat diketahui dengan melihat kemiringan dari grafik yang diperoleh. Suatu ESI dikatakan baik jika ESI tersebut memiliki bilangan Nernst yang mendekati teoritis, limit deteksi yang rendah, dan memiliki rentang konsentrasi linier yang lebar. Bilangan Nernst merupakan nilai sensitivitas alat ukur potensiometri yang ditunjukkan oleh kemiringan dari persamaan garis hubungan antara  $-\log [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dan potensial sel pada daerah linier. Berdasarkan data pada Tabel 1, dapat dikatakan bahwa ESI fosfat yang telah dibuat bersifat Nernstian, karena menghasilkan harga bilangan Nernst sebesar 59,05 mV/dekade, secara teoritis, harga ini memenuhi harga bilangan Nernst untuk anion monovalen dalam pengukuran yaitu sebesar 50 - 60 mV/dekade untuk ion monovalen (Wroblewski, 2005).

**Tabel 1** Harga Potensial ESI Fosfat untuk Penentuan Bilangan Nernst.

H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	p[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Potensial Elektroda (mV/dekade)			
		1	2	3	Rata-rata
10 <sup>-3</sup>	3	283,8	283,7	284,5	284
10 <sup>-2</sup>	2	220,4	222,5	223,4	222,1
10 <sup>-1</sup>	1	165,8	163,5	168,3	165,9
Bilangan Nernst		59	60,1	58,1	59,05
Kisaran Konsentrasi		10 <sup>-3</sup> M sampai 10 <sup>-1</sup> M atau 96,99-9699 ppm			
R <sup>2</sup>		0,9981	0,9999	0,9979	0,9992
Batas Deteksi		7,621 x 10 <sup>-4</sup> atau 73,92 ppm			
Bilangan Nernst rata-rata			59,05		

Penentuan harga bilangan Nernst suatu ESI sangat dibutuhkan untuk menentukan kelayakan elektroda yang digunakan dalam suatu analisis, sedangkan kisaran konsentrasi linier yang dihasilkan ESI fosfat ini berkisar antara 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-1</sup> M, hasil pengukuran potensial ESI fosfat bermembran kitosan yang meliputi bilangan Nernst, kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi ditunjukkan pada Tabel 1 dan Gambar 10. Karakteristik ESI fosfat dapat diperoleh dari kurva hubungan antara -log [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] terhadap potensial sel yang terukur.



**Gambar 10** Kurva Hubungan Potensial (mV) terhadap -log [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] untuk Penentuan Rentang Konsentrasi Linier dan batas Deteksi

Kurva hubungan antara  $-\log [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  terhadap potensial sel menunjukkan terjadinya kenaikan potensial sel pada kisaran  $-\log [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  1 sampai 3,12 yang sesuai dengan persamaan 2.36 dimana penurunan aktivitas akan meningkatkan potensial sel sehingga daerah tersebut dikatakan sebagai daerah linier. Sedangkan pada kisaran  $-\log [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  3,12 hingga 8 menunjukkan penurunan harga potensial sel yang tidak sesuai dengan dengan persamaan 2.36, sehingga daerah ini disebut sebagai daerah non-linier.

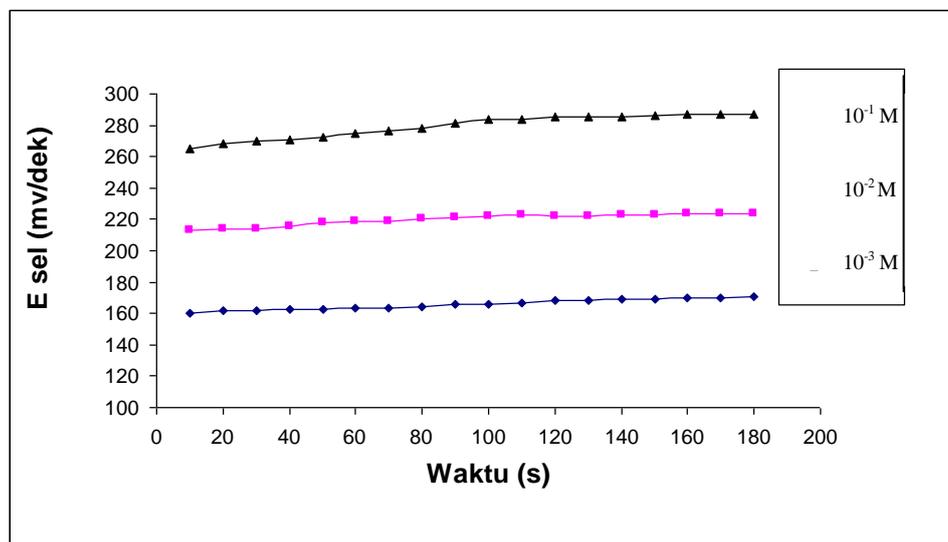
Berdasarkan rekomendasi IUPAC, batas deteksi diartikan sebagai bagian perpotongan dari dua bagian linier ekstrapolasi pada kurva kalibrasi selektif ion. Dalam prakteknya, batas deteksi kira-kira  $10^{-5} - 10^{-6}$  M diukur untuk kebanyakan ESI (Faridbod, 2008). Batas deteksi ESI fosfat dalam penelitian ini diperoleh dari perpotongan antara garis lurus pada rentang konsentrasi pengukuran ( $y = 59,05x + 105,9$ ) dan garis pada bagian kurva diluar kisaran konsentrasi pengukuran ( $y = -11,85x + 327,07$ ). Titik perpotongan kedua garis tersebut diekstrapolasikan ke sumbu x sehingga diperoleh konsentrasi batas deteksi ESI fosfat sebesar  $7,621 \times 10^{-4}$  M atau setara dengan 73,92 ppm.

#### **4.2.2 Waktu Respon**

Waktu respon merupakan waktu yang dibutuhkan untuk tercapainya kesetimbangan antara ion fosfat dalam larutan dengan membran pada setiap pengukuran larutan fosfat hingga masing-masing larutan fosfat menunjukkan harga potensial sel yang konstan. Kesetimbangan ini terjadi pada antarmuka larutan dengan membran, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 11. Dalam proses reaksi tersebut terjadi pertukaran antara ion fosfat dalam larutan dengan ion fosfat yang berada pada antarmuka membran, sampai jumlah ion fosfat pada antarmuka sama dengan ion fosfat dalam larutan analit. Pada saat pertukaran ion mencapai kesetimbangan maka harga potensial yang dihasilkan akan konstan.

Penentuan waktu respon dilakukan dengan membuat kurva hubungan antara waktu pengukuran terhadap potensial. Dalam penelitian ini waktu respon dari ESI fosfat dibuat pada rentang konsentrasi linier  $10^{-1} - 10^{-3}$  M yang dapat dilihat pada Gambar 11 dan Tabel L.2.4.2 dari data tersebut dapat diketahui bahwa waktu respon ESI fosfat untuk konsentrasi  $10^{-1}-10^{-3}$  M adalah 100 detik.

Berdasarkan data pada Tabel L.2.4.2 dapat pula dilihat bahwa semakin pekat konsentrasi larutan, waktu responnya akan semakin cepat yakni 80 detik pada konsentrasi  $10^{-1}$  M, 90 detik untuk konsentrasi  $10^{-2}$  M, dan 100 detik pada konsentrasi  $10^{-3}$  M. Hal ini disebabkan karena pada konsentrasi larutan yang lebih pekat mengandung ion fosfat yang lebih banyak, akibatnya mobilitas ion-ion dalam larutan juga meningkat dibanding pada larutan dengan konsentrasi rendah. Sehingga waktu yang dibutuhkan oleh membran untuk mencapai kesetimbanganpun lebih cepat.



**Gambar 11** Grafik Hubungan Potensial (mV) terhadap Waktu (detik) untuk Penentuan Waktu Respon

Waktu respon dapat pula dipengaruhi oleh pengadukan, hal ini menyebabkan sebagian peneliti menganjurkan agar larutan analit perlu diaduk pelan-pelan dengan pengaduk magnetik pada 50 – 100 rpm selama pencelupan elektroda, dengan hati-hati untuk memastikan bahwa

tidak ada pertukaran panas antara pengaduk dan larutan, serta pengadukan dilakukan dengan kecepatan yang sama. Perbedaan yang besar pada pembacaan mV dapat terjadi jika kecepatan diubah-ubah. Untuk pembacaan dalam pengukuran, beberapa peneliti lebih suka membaca pengukuran sementara mengaduk sedangkan yang lain menganjurkan lebih baik menghentikan pengadukan dan membaca pada larutan yang tenang, tapi cara ini dapat memperlama waktu pengukuran karena dalam larutan yang teraduk, perlu beberapa menit sebelum pembacaan mV stabil sedangkan dalam larutan yang tenang, akan lebih lama lagi.

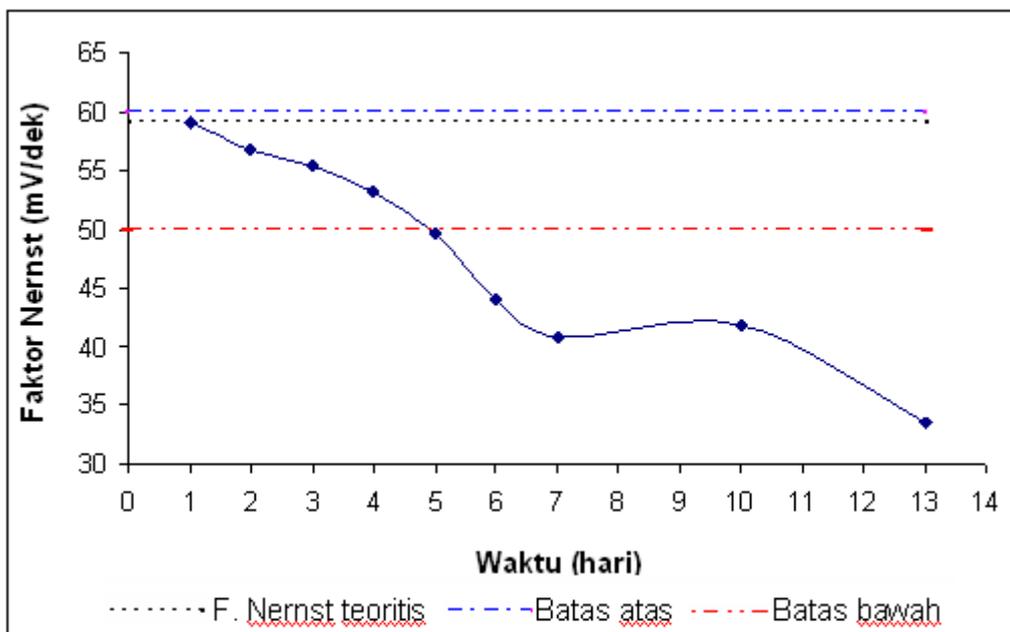
Sebagian peneliti beranggapan lebih baik mencatat semua pembacaan yang muncul pada waktu tertentu setelah dimulainya pencelupan. Biasanya, pembacaan mV berubah dengan cepat pada 10 atau 20 detik pertama, karena membran ESI belum mencapai keseimbangan dengan larutan. Dengan selalu mengambil pembacaan setelah, satu atau dua menit (tergantung sistem elektroda yang digunakan). Alternatif lain adalah dengan mengamati pergeseran pembacaan ketika elektroda mengalami kesetimbang setelah dicelupkan lalu mengambil pembacaan pada titik ketika arah pergeseran secara jelas berbalik arah (Rundle, 2000).

#### **4.2.3 Usia Pemakaian**

Usia pemakaian merupakan suatu karakteristik ESI yang digunakan untuk mengetahui berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan. Hal tersebut dapat dilihat dari harga bilangan Nernst yang dihasilkan. Makin jauh harga bilangan Nernst menyimpang dari harga bilangan Nernst teoritis maka ESI tersebut sudah tidak bisa digunakan. Pada Gambar 12 menunjukkan bahwa ESI fosfat memberikan harga bilangan Nernst yang masih dalam rentang teoritis (50 – 60 mV/dekade) hanya sampai hari ke-4 dimana bilangan Nernst yang dihasilkan sebesar 53,2 mV/dekade. Akan tetapi ESI masih dapat digunakan sampai hari ke-7 walaupun bilangan Nernst yang dihasilkan rendah, yakni sebesar 40.8 mV/dekade, namun ESI fosfat masih memiliki harga koefisien korelasi yang besar yaitu  $R^2 = 0,9997$ , sebagaimana di tunjukkan

Tabel L.2.5, hal ini menunjukkan bahwa potensial yang terukur masih memiliki hubungan yang linier dengan  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , walaupun sensitivitasnya berkurang.

Perubahan harga bilangan Nernst yang cenderung menurun menunjukkan bahwa sensitifitas ESI fosfat juga menurun. Hal ini disebabkan oleh karena salah satu komponen penyusun membran yaitu kitosan mengalami degradasi secara perlahan-lahan. Kitosan merupakan salah satu polimer yang dapat mengalami *swelling* (Dutta, 2006; Ledyastuti, 2007).

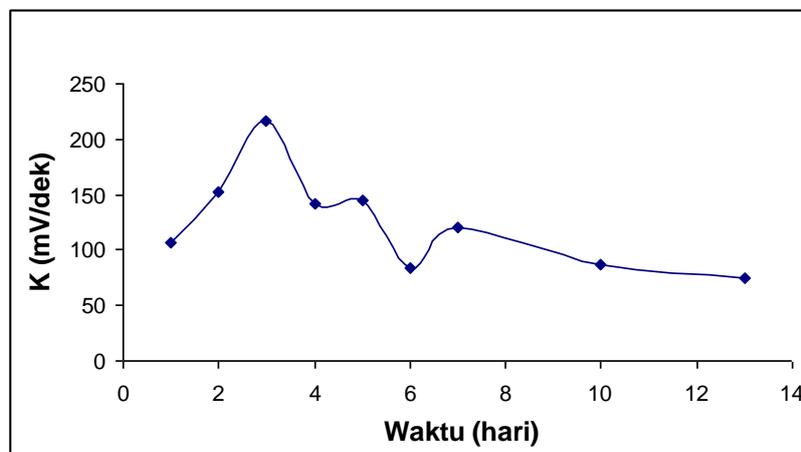


**Gambar 12** Kurva Hubungan Bilangan Nernst terhadap Waktu (hari)

Sifat *swelling* kitosan disebabkan karena air yang berasal dari dari analit masuk ke dalam membran setelah pemakaian berulang kali dan waktu kontak dengan air yang lama, hal ini dapat mempengaruhi stabilitas membran, dimana air yang masuk ke dalam membran mengisi ruang kosong dalam rantai polimer kitosan dan terjebak di dalamnya. Masuknya air ke dalam membran juga menyebabkan molekul-molekul dan ion-ion yang tidak diinginkan

ikut masuk dan mengisi volume bebas membran, sehingga menurunkan homogenitas membran dan sensitivitas (harga bilangan Nernst ) ESI fosfat.

Untuk mengamati kestabilan ESI fosfat yang dibuat dapat pula dilihat dari perubahan harga K, berdasarkan Gambar 13 dapat dilihat bahwa kenaikan harga K yang merupakan gabungan dari potensial asimetris dan potensial *liquid junction* (Mulyasuryani, 2007) terjadi dari hari pertama hingga hari ketiga, kenaikan ini disebabkan oleh pemakaian sensor yang berulang untuk pengukuran.



**Gambar 13** Grafik Hubungan Nilai Tetapan (K) terhadap Fungsi Waktu

Setelah hari ke-3 sampai hari ke-13 potensial (K) yang dihasilkan mengalami penurunan berturut-turut sebesar 9,83 %, 16,02 %, 25,34 %, 30,85 %, 28,98 %, dan 43,22 %,,. Hal ini dapat diasumsikan bahwa membran terlalu lama kontak dengan air sehingga terjadi pelepasan elektroaktif kitosan ke dalam larutan, semakin banyak air yang masuk ke dalam membran dan melebihi kebutuhan membran untuk proses disosiasi, maka akan menyebabkan pori-pori membran menjadi besar sehingga terjadi penggembungan membran. Molekul air tersebut akan terjebak dan bergerak mengisi volume bebas yang tersedia, sehingga menyebabkan sulitnya pertukaran ion karena terhalang oleh adanya air, yang pada akhirnya menurunkan sensitivitas membran (Dutta, 2006).

Faktor lain yang dapat mempengaruhi waktu hidup ESI adalah bagaimana penggunaan dan penyimpanannya. Khusus ESI yang bermembran biasanya disimpan dalam larutan encer yang mengandung ion utama dari elektroda yang digunakan (Bailey, 1976).

#### 4.2.4 Penerapan ESI fosfat tipe kawat terlapis untuk penentuan kadar fosfat dalam sampel air

Untuk mengetahui akurasi dan presisi masing-masing metode maka dilakukan pengukuran kadar fosfat yang terkandung dalam sampel menggunakan kedua metode tersebut. Hasil perhitungan kedua metode dapat dilihat pada *Tabel 2.14.1. dan Tabel 2.14.2* dalam lampiran. Berdasarkan data pada tabel tersebut dapat dilihat bahwa untuk akurasi metode spektrofotometri sebesar 94,15 % dan 90,75 %, sedangkan akurasi untuk metode potensiometri sebesar 87,47 % dan 91,33 %. Presisi untuk metode spektrofotometri masing-masing diperoleh 99,87 % dan 98,94 %, sedangkan untuk metode potensiometri diperoleh % presisi sebesar 99,82 % dan 98,50 %.

Untuk mengetahui apakah kedua metode tersebut memberikan hasil yang sama (tidak berbeda nyata) atau tidak. Hasil perbandingan penentuan fosfat dengan spektrofotometri dan potensiometri ditunjukkan pada Tabel 2 (Uji t dengan tingkat kepercayaan 95 %).

**Tabel 2** Perbandingan Metode Spektrofotometri dan Potensiometri

[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] (M)	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dari spektrofotometri	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dari potensiometri	t <sub>hitung</sub>	t <sub>tabel</sub>
0,05	0,053	0,056	-0,057	3,182
0,005	0,0052	0,0054	3,25 x 10 <sup>-4</sup>	

Data pada Tabel 2 menyatakan bahwa harga t<sub>hitung</sub> < t<sub>tabel</sub>, hal ini menunjukkan bahwa metode potensiometri menggunakan ESI memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan

metode spektrofotometri. Hal ini dapat disimpulkan bahwa metode potensiometri dapat menggantikan metode spektrofotometri. Namun ESI yang dihasilkan masih perlu ditingkatkan kinerjanya mengingat besarnya gangguan ion asing terhadap ESI fosfat yang dihasilkan, selain itu limit deteksi yang dihasilkan masih rendah yakni hanya sebesar 73,92 ppm, nilai ini masih jauh dari nilai ambang batas (NAB) yang diperbolehkan untuk fosfat yakni sebesar 0,2 ppm (PP. No 82 tahun 2001).

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Komposisi optimum ESI fosfat yang diperoleh pada komposisi perbandingan (b/b) kitosan:DOP:PVC sebesar 1:5:4 dalam pelarut THF dengan perbandingan 1:3 (b/b), Dan waktu perendaman optimum untuk ESI fosfat adalah 60 menit.
2. ESI fosfat dengan komposisi membran kitosan:DOP:PVC (1:5:4) dan penambahan larutan dopan sebanyak 5 tetes memiliki karakteristik: bilangan Nernst  $59,05 \pm 2,49$  mV pada pH 5 (buffer asetat), kisaran konsentrasi pengukuran  $10^{-3} - 10^{-1}$  M dengan limit deteksi sebesar  $7,62 \times 10^{-4}$  M atau setara dengan 73,92 ppm. Waktu respon 100 detik dan memiliki usia pemakaian selama 7 hari.

#### **5.2 Saran**

Untuk memperbaiki kinerja ESI fosfat, perlu dilakukan penelitian lanjutan dengan merubah gugus aktif amina primer pada kitosan menjadi amina sekunder.

## DAFTAR PUSTAKA

- Atikah. 1994. *Pembuatan dan karakterisasi ESI nitrat tipe kawat terlapis*. Tesis Pasca Sarjana. ITB. Bandung
- Bailey, P.L. 1976. *Analysis with Ion Selective Electrodes*, Heyden & Sons Ltd, London.
- Covington, A. K. 2006. *Introduction: Basic Electrode Types, Classification, and Selectivity Consideration. Ion Selective Electrode Methodology*. Volume 1, CRC Press. Boca Raton. hal 1–3.
- Dutta P K, Singh A dan Narvi S.S. and Pandey D. 2005. *External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde*. Department of Chemistry, Motilal Nehru National Institute of Technology, Allahabad
- 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
- Effendi, Hefni. 2003. *Telaah Kualitas Air*. Kanisius. Yogyakarta.
- Evans, A., 1991. *Potentiometric and Ion Selective Electrodes*. John Willey & Sons. New York. 51.
- 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.
- Greenberg, A.E. *et al.* 1992. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* . 18<sup>th</sup> ed. American Public Health Association.
- Harvey, David. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Higer Education. USA
- Jarvie, H.P., Paul J.A., Colin, N. 2002. *Review of Robust Measurement of Phosporus In River Water: Sampling, Storage, Fractionation And Sensitivity*. Hydrology and Earth System Sciences, 6 (1), 113-132.
- Jin, Li. Renbi Bai. 2002. Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. *J. Langmuir*. 18 : 9765-9770

- Koshiishi, I.; Imanari, T. 2001 *Study Of The Coloured Substances In Molybdenum Blue Using High-Performance Liquid Chromatography*. journal of Chromatography Volume 358, 1986, Pages 195-200
- Laksminarayanaiah, N., 1976. *Membran Electrodes*, Academic Press, New York.
- Liu, Dong. 1996. *Polymeric Membran Phosphate Sensitive Electrode Based on Binuclear Organotin Compound*. *Analytica Chimica Acta* 338 (1997)
- Ledyastuti, Mia. 2007. *Sintesis dan Karakterisasi Membran Berbasis Kitosan dalam Aplikasi Fuel Cell*. Tesis ITB, Bandung
- Marhamah, 2008. *Biodegradasi Plastisiser Poligliserol Asetat (PGA) dan DIoktil Ftalat (DOP) dalam Matriks Polivinil Klorida (PVC) dan Toksisitasnya terhadap Pertumbuhan Mikrob*. Tesis Universitas Sumatera Utara
- Meriatna. 2008. *Penggunaan Kitosan untuk Menurunkan Kadar Logam Krom (Cr) dan Nikel (Ni) dalam Limbah Cair Industri Pelapisan Logam*. Tesis Universitas Sumatera Utara
- Miller, JC. dan J.N Miller. 1991. *Statistika untuk Kimia Analitik*. Penerbit ITB. Bandung
- Monk, Paul M.S. 2001. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. John Willey and Sons. New York
- Mulder, M. 1996, *Basic Principles of Membran Technology*, Kluwer Academic Publisher.
- Mulyasuryani, A., Fardiyah, Q., Sugiri, R. 2007. *The Preparation of Iodate Selective Electrode Using Silver Iodate as the Active Agent in a Chitosan Support*. *Indo. J. Chem*, (3) 284-288.
- Murphy, J., Riley, J.P. *Single-Solution Method For the Determination of Soluble Phosphate in Sea Water*. *J. mar.biol Ass.U.K.* (37),9-14
- Nasution, A. Sari. 2000. *Optimasi Konsentrasi  $Cu^{2+}$  sebagai Dopan Pada Pembuatan Membran Elektroda Selektif Ion Cu dari Kitosan*. Tesis Universitas Sumatera Utara.
- Nekoei, M., Majid, M., Kobra, Z. 2008. *Simultaneous Kinetic Detemination of Phosphate and Silicate by Spectrophotometric H-Point Standar Addition Method*. *Journal of the Chinese Chemical Society*. (55) .362-368.
- Panggabean, A.S. 2001. *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Elektroda Selektif Ion  $Cd^{2+}$ -Kitosan sebagai Sensor Kimia*. Tesis. Universitas Sumatera Utara.
- Rundle, C. C. 2000. *A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements*. www.Nico2000.net. Tanggal akses 25 April 2010.

- Sitohang, Kristian. 2008. *Karakterisasi Sifat Fisik dan Kimia Plastisiser 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.
- Spivakov, B. YA. 1999. *Phosphorus Speciation in Water and Sediments*. Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 11, pp. 2161-2176,
- Stark, D Thimothy, Chou, Hangseok, Diebel W Ptrick. *Plasticizer Molecular Weight And Plasticizer Retention In Pvc Geomembranes*. 57<sup>TH</sup> Canadian Geotechnical Conference
- Steed, J.W. dan J.L Atwood, 2009. *Supramolecular Chemistry*. Jhon Wiley & son, Ltd., UK. P. 226
- 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>.
- Winata, I Nyoman Adi., Siswoyo., Mulyono, Tri. 2000. *Perbandingan Kandungan P dan N Total dalam Air Sungai di Lingkungan Perkebunan dan Persawahan*. Jurnal ILMU DASAR, Vol. 1 No.I 24-28.
- Wroblewski, W. 2005. *Ion Selective Electrodes*. <http://www.csrg.ch.edu.pl>. diakses 15 Maret 2010.
- Wygladacs, K. 2005. *Solid-State Sensors*. Warsaw University of Technology, Departement of Analytical Chemistry. Poland. <http://csrg.ch.pw.edu.pl>. diakses 20 Maret 2010.
- Yoon, Y. M, Richard, Lueptow. 2005. *Reverse Osmosis Membrane Rejection for Ersatz Space Mission Wastewaters*. Water Research 39 (2005) 3298-3308

## **Lampiran 1**

### **Perhitungan dan Pembuatan Larutan**

#### **L 1.1 Pembuatan larutan asam asetat 3%**

Larutan asam asetat 3% (v/v) dibuat dengan cara memipet asam asetat glasial sebanyak 3 mL ke dalam labu ukur 100 mL kemudian diencerkan sampai tanda batas.

#### **L 1.2 Pelarutan kitosan**

Ditimbang padatan kitosan sebanyak 0,4 g kemudian ditambahkan dengan 20 mL asam asetat 3%. Selanjutnya distirer selama 1 malam.

#### **L 1.3 Pembuatan larutan $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1M 25 mL**

$$\begin{aligned}\text{Mr KH}_2\text{PO}_4 &= 136,09 \\ \text{Volume} &= 25 \text{ mL} = 0,025 \text{ L} \\ \text{Mol KH}_2\text{PO}_4 &= 1 \text{ mol/L} \times 0,025 \text{ L} \\ &= 0,025 \text{ mol} \\ \text{Massa} &= \text{mol} \times \text{Mr} \\ &= 0,025 \text{ mol} \times 136,09 \text{ g/mol} \\ &= 3,40225 \text{ g}\end{aligned}$$

Jadi  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  yang ditimbang sebanyak 3,40225 g, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan sampai tanda batas.

#### **L 1.4 Pembuatan 5 mL larutan KCl jenuh**

Kelarutan KCl dalam air adalah 34 g/100 mL ( $25^\circ\text{C}$ ), sehingga untuk membuat 5 mL larutan KCl jenuh dibutuhkan sebanyak:

$$\text{Massa KCl} = \frac{34 \text{ gr}}{100 \text{ mL}} \times 5 \text{ mL} = 1,7 \text{ g}$$

#### **L 1.5 Pembuatan larutan KCl 1 M 100 mL**

$$\begin{aligned}\text{Mr KCl} &= 74,551 \text{ g/mol} \\ \text{V KCl} &= 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L} \\ \text{Mol KCl} &= 1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L} \\ &= 0,1 \text{ mol} \\ \text{Massa KCl} &= 74,551 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ L} \times 1 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$= 7,4551 \text{ g}$$

Jadi KCl ditimbang sebanyak 7,4551 g, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan sampai tanda batas.

**L 1.6 Contoh Pembuatan larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sebanyak 25 mL  $1 \times 10^{-1}$  M dari larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 M**

$$V = \frac{25 \text{ mL} \times 10^{-1} \text{ M}}{1} = 2,5 \text{ mL}$$

Dipipet sebanyak 2,5 mL larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 M ke dalam beaker gelas lalu dikondisikan pada pH 5 (buffer asetat) kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan sampai tanda batas. Hal yang sama dilakukan pada pembuatan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $10^{-2} - 10^{-8}$  M.

**L 1.7 Pembuatan larutan  $\text{NO}_3^-$  0,1M**

$$\begin{aligned} \text{Mol NO}_3^- &= 0,1 \text{ mol/L} \times 0,05 \text{ L} \\ &= 0,005 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NaNO}_3 &= \text{mol NaNO}_3 \times \text{Mr NaNO}_3 \\ &= 0,005 \text{ mol} \times 85 \text{ g/mol} \\ &= 0,425 \text{ g} \end{aligned}$$

Jadi berat  $\text{NaNO}_3$  yang ditimbang sebanyak 0,425 g, untuk membuat 25 mL larutan  $\text{NaNO}_3$   $1 \times 10^{-3}$  M dari larutan  $\text{NaNO}_3$  0,1 M:

$$V = \frac{25 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ M}}{0,1} = 0,25 \text{ mL}$$

Dipipet sebanyak 0,25 mL larutan  $\text{NaNO}_3$  0,1 M dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan aquades hingga tanda batas.

**L 1.8 Pembuatan larutan  $\text{Cl}^-$  0,1 M 500 mL**

$$\begin{aligned} \text{Mol NO}_3^- &= 0,1 \text{ mol/L} \times 0,05 \text{ L} \\ &= 0,005 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa NaNO}_3 &= \text{mol NaCl} \times \text{Mr NaCl} \\ &= 0,005 \text{ mol} \times 58,443 \text{ g/mol} \\ &= 0,292 \text{ g} \end{aligned}$$

Untuk membuat 25 mL larutan NaCl  $1 \times 10^{-3}$  M dari larutan NaCl 0,1M:

$$V = \frac{25 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ M}}{0,1} = 0,25 \text{ mL}$$

Dipipet sebanyak 0,25 mL larutan NaNO<sub>3</sub> 0,1 M dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan aquades hingga tanda batas.

### L 1.9 Pembuatan larutan induk H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 1000 ppm 100 mL dari KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{PO}_4^- &= \text{ppm H}_2\text{PO}_4^- \times \text{volume H}_2\text{PO}_4^- \\ &= 1000 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L} \\ &= 100 \text{ mg} \\ &= 0,1 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol H}_2\text{PO}_4^- &= \frac{\text{massa H}_2\text{PO}_4^-}{\text{Mr H}_2\text{PO}_4^-} \\ &= \frac{0,1 \text{ g}}{97 \text{ g/mol}} \\ &= 0,001 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa KH}_2\text{PO}_4 &= \text{Mol H}_2\text{PO}_4^- \times \text{Mr KH}_2\text{PO}_4 \\ &= 0,001 \text{ mol} \times 136,09 \text{ g/mol} \\ &= 0,136 \text{ g} \end{aligned}$$

Jadi di timbang sebanyak 0,136 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> dan dilarutkan dengan akuades dalam labu ukur 500 mL sampai tanda batas.

### L 1.10 Pembuatan larutan kerja H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 100 ppm 100 mL dari H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 1000 ppm

$$V = \frac{100 \text{ mL} \times 100 \text{ ppm}}{1000 \text{ ppm}} = 10 \text{ mL}$$

Dipipet sebanyak 10 mL larutan H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 1000 ppm dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100mL dan ditambahkan aquades hingga tanda batas.

### L 1.11 Pembuatan larutan (2,5, 5, 7,5, 10 dan 12,5) ppm H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> sebanyak 100 mL dari larutan H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 100 ppm

Untuk larutan 2,5 ppm

$$V_1 = \frac{100 \text{ mL} \times 2,5 \text{ ppm}}{100 \text{ ppm}} = 2,5 \text{ mL}$$

Dipipet sebanyak 2,5 mL larutan  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  100 ppm dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100mL dan ditambahkan aquades hingga tanda batas. Hal serupa dilakukan untuk larutan (5, 7,5, 10 dan 12,5) ppm.

#### **L 1.12 Asam askorbat 0.1 M 100 mL**

$$\begin{aligned}\text{Massa asam askorbat} &= M \times \text{Mr} \times L \\ &= 0,1 \times 174,11 \times 0,1 \\ &= 1,7411 \text{ g}\end{aligned}$$

#### **L 1.13 Pembuatan larutan $\text{H}_2\text{SO}_4$ 5 M 100 mL**

$$\begin{aligned}[\text{H}_2\text{SO}_4] &= \frac{1,84 \text{ kg/L}}{98 \text{ g/mol}} \times \frac{96}{100} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\ &= 18,02 \text{ M}\end{aligned}$$

Jadi untuk membuat 100 mL larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 M dari 18,02 M

$$V_1 = \frac{100 \text{ mL} \times 5 \text{ M}}{18,02 \text{ M}} = 27,75 \text{ mL}$$

Jadi dipipet sekitar 27,75 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18,02 M kemudian dimasukkan ke dalam beaker gelas yang terisi air secukupnya (sekitar 50 mL) lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan samapai tanda batas dengan akuades.

#### **L 1.14 Pembuatan Amonium molibdat**

20 g  $[\text{NH}_4]_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ditambahkan 100 mL akuades kemudian diaduk lalu tambahkan 20 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL dan diencerkan sampai tanda batas dengan akuades.

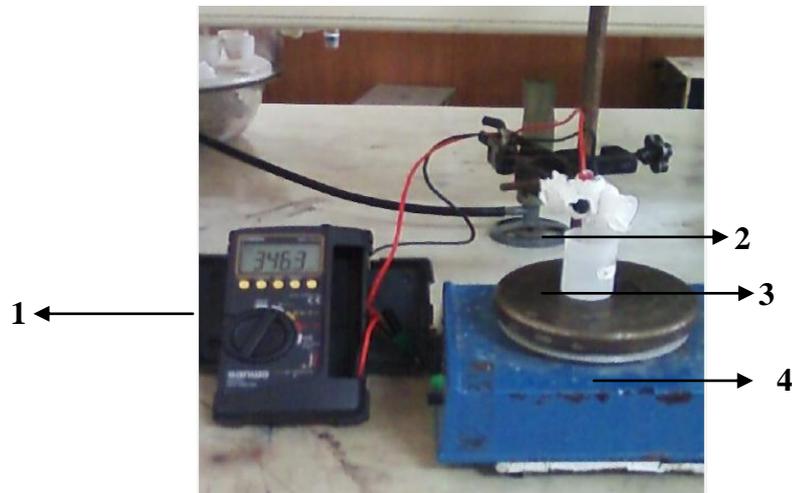
#### **L 1.15 Pembuatan reagen campuran**

50 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 M ditambahkan 15 mL  $[\text{NH}_4]_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ditambahkan 30 asam askorbat 0,1 M

## Lampiran 2

### DATA HASIL PENELITIAN

#### L 2.1 Konstruksi ESI Fosfat Dalam Pengukuran



**Gambar 14** Konstruksi ESI dalam Pengukuran

Keterangan: 1). Multi meter digital, 2).ESI fosfat dan Elektroda pembanding,  
3). Analit yang akan diukur, 4). Pengaduk magnet

#### L 2.2 Penentuan komposisi optimum membran ESI fosfat

**Tabel 3** Data Potensial Sel Pada Berbagai Komposisi Membran

Komposisi Membran	Potensial Elektroda (mV)		
	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$
A	106,2	123,6	112,2
B	109,6	167,7	205,8
C	78,2	138	167,7
D	165,8	220,4	283,8

### L 2.3 Karakterisasi ESI fosfat

**Tabel 4** Data Potensial Sel Penentuan Bilangan Nernst, Kisaran Konsentrasi dan Limit Deteksi

H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	p[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Potensial Elektroda (mv/dek)			
		1	2	3	Rata-rata
10 <sup>-8</sup>	8	212,8	227,3	150	196,7
10 <sup>-7</sup>	7	251,4	272,6	250,6	243,2
10 <sup>-6</sup>	6	266	295,6	211,8	257,8
10 <sup>-5</sup>	5	279,4	276,3	245,1	266,9
10 <sup>-4</sup>	4	223,4	234,8	227,3	228,5
10 <sup>-3</sup>	3	283,8	283,7	284,5	284
10 <sup>-2</sup>	2	220,4	222,5	223,4	222,1
10 <sup>-1</sup>	1	165,8	163,5	168,3	165,9
Faktor Nernst		59	60,1	58,1	59,05
Kisaran Konsentrasi		10 <sup>-3</sup> M sampai 10 <sup>-1</sup> M atau 96,99-9699 ppm			
R <sup>2</sup>		0,9981	0,9999	0,9979	0,9992
Batas Deteksi		7,621 x 10 <sup>-4</sup> atau 73,92 ppm			
Nernst rata-rata		59,05			

**Tabel 5** Data Potensial Sel Penentuan Waktu Respon

Waktu (s)	Rata-rata pengukuran waktu respon							
	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$
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

## L 2.4 Penentuan usia pemakaian

**Tabel 6** Data Potensial Sel Bilangan Nernst dan K Selama 13 Hari

Hari	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]			Bilangan Nernst (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	0,9887
7	158,5	200,6	240,1	40,8	118,13	0,9997
10	131,1	160	215	41,9	84,933	0,9684
13	111,4	130,9	178,5	33,5	73,167	0,9448

## L 2.5 Perhitungan untuk menentukan persamaan tetapan potensial (E<sup>0</sup>) sebagai fungsi waktu (s)

Awal + 6 Hari

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

## L 2.6 Contoh perhitungan untuk menentukan Persamaan Nernst sebagai fungsi waktu (t)

Awal +1 hari

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

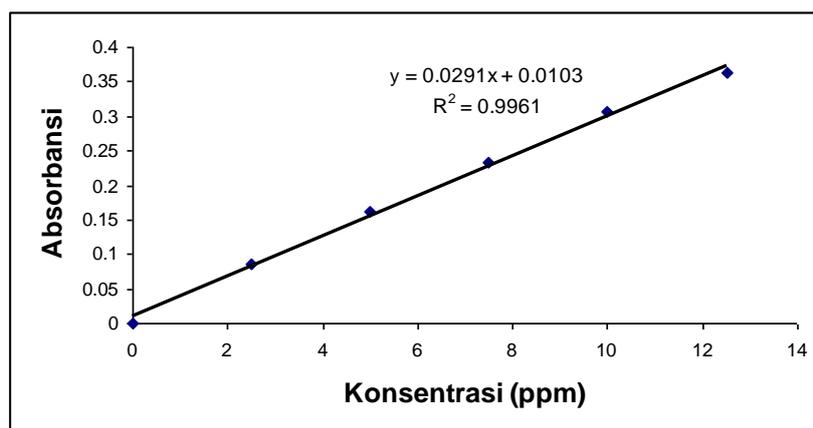
= 2,3 mV/hari

**Tabel 7** Perhitungan untuk Menentukan Persamaan Nernst sebagai Fungsi Waktu

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

**L 2.7** Perhitungan Kurva Baku dan Konsentrasi  $H_2PO_4^-$  dengan Metode Spektrofotometri

Konsentrasi (X)	Absorbansi (Y)	$X^2$	$Y^2$	XY
0	0	0	0	0
2,5	0,0870	6,25	0,007569	0,2175
5	0,1627	25	0,026471	0,8135
7,5	0,2329	56,25	0,054242	1,74675
10	0,3077	100	0,094679	3,077
12,5	0,3627	156,25	0,131551	4,53375



**Gambar 15** Kurva Baku Metode Spektrofotometri

Pembuatan larutan 0,05M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> untuk sampel buatan sebanyak 1000 mL

$$\begin{aligned}g &= v \times M \times Mr \\&= 0,1 \text{ L} \times 0,05 \text{ Mol/L} \times 136,09 \text{ g/Mol} \\&= 6,8045 \text{ g} \\&= 6804,5 \text{ mg}\end{aligned}$$

Untuk mengetahui berapa ppm H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> yang terkandung di dalam larutan tersebut dapat dihitung dengan cara:

$$\begin{aligned}\text{ppm H}_2\text{PO}_4^- &= 97/136,09 \times 6805 \\&= 4850,36 \text{ ppm}\end{aligned}$$

**Tabel 9** Pengukuran Sampel Air secara Spektrofotometri

Konsentrasi (M)	Konsentrasi ulangan 1	Konsentrasi ulangan 2	Konsentrasi ulangan 3	Rata-rata
0,05	0,0529	0,0535	0,0523	0,0529
0,005	0,0055	0,0054	0,0055	0,00547

**Contoh perhitungan konsentrasi H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> dengan metode spektrofotometri**

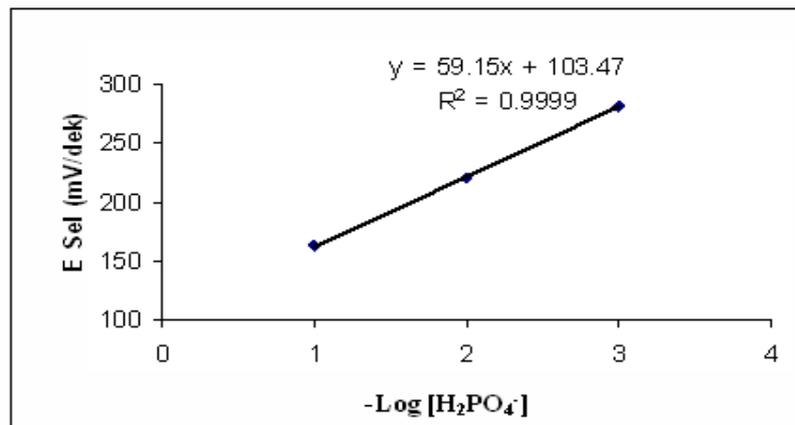
Untuk konsentrasi 0,05 M

$$\begin{aligned}\text{ppm contoh} &= \text{ppm contoh} \times 1000 \\&= 5,3439 \times 1000 \\&= 5343,9 \text{ ppm contoh}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{M PO}_4 \text{ sebenarnya} &= 5343,9/4850,36 \times 0,05 \\&= 0,055091753 \\&= 0,055088 \text{ M}\end{aligned}$$

**Tabel 10** Pengukuran Kurva Baku  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dengan Metode Potensiometri

Konsentrasi	Ulangan1	Ulangan2	Ulangan3	rata-rata
0,1	163,6	163,3	161,8	162,9
0,01	220,4	221	222,2	221,2
0,001	280	282,3	281,3	281,2

**Gambar 16** Kurva Baku Metode Potensiometri**Tabel 11** Pengukuran Sampel Air secara Potensiometri

Konsentrasi (M)	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 2	Rata-rata
0,05	0,0574	0,0562	0,0552	0,056
0,005	0,0054	0,0055	0,0054	0,0054

$$\text{kadar fosfat dalam sampel 1} = \frac{177,4 - 103,47}{59,15} = 1,249873204$$

$$\text{jadi kadar} = 0,05625 \text{ M}$$

$$\text{kadar fosfat dalam sampel 2} = \frac{237,5 - 103,47}{59,15} = 2,265934066$$

$$\text{jadi kadar} = 0,005421 \text{ M}$$

## L 2.11 Data penentuan Fosfat secara spektrofotometri dan potensiometri

**Tabel 12** Data Penentuan Fosfat secara spektrofotometri

[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Konsentrasi	Rata-rata		SD	RSD	% Kesalahan	% Presisi
	Hasil Pengukuran	Konsentrasi Hasil Pengukuran					
0,05	0,0529	0,0529		0,0006	1,043	5,85	99,87
	0,0535						
	0,0523						
0,005	0,0055	0,0054		0,000057	1,019	9,25	98,94
	0,0054						
	0,0055						

**Tabel 13** Data Penentuan Fosfat secara potensiometri

[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Konsentrasi	Rata-rata		SD	RSD	% Kesalahan	% Presisi
	Hasil Pengukuran	Konsentrasi Hasil Pengukuran					
0,05	0,057	0,0560		0,001	1,96	12,53	99,82
	0,056						
	0,055						
0,005	0,0054	0,0054		0,000058	1,06	8,67	98,50
	0,0055						
	0,0054						

## L 2.13 Perhitungan Uji t

### L 2.13.1 Perhitungan Uji t Untuk 0,05

$$s^2 = \frac{|(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2|}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$s^2 = \frac{|(3-1) \times 0,00056 + (3-1) \times 0,001|}{3+3-2}$$

$$s^2 = \frac{0,0031}{4}$$

$$s^2 = 0,00078$$

$$s = 0,028$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$t = \frac{0,055 - 0,0563}{0,028 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = \frac{-1,3 \times 10^{-3}}{0,023}$$

$$t = -0,057$$

### ***L 2.13.2 Perhitungan Uji t Untuk 0,005***

$$s^2 = \frac{|(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2|}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$s^2 = \frac{|(3-1) \times 1,02 + (3-1) \times 1,06|}{3+3-2}$$

$$s^2 = \frac{4,16}{4}$$

$$s^2 = 1,04$$

$$s = 1,02$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$t = \frac{0,0057 - 0,0054}{1,02 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = \frac{0,0003}{0,922}$$

$$t = 3,25 \times 10^{-4}$$

