

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Merkuri (Hg)

Merkuri, ditulis dengan simbol kimia Hg atau *Hydragyrum* yang berarti “perak cair” (*liquid silver*) adalah logam yang sangat berat yang berbentuk cair pada temperatur kamar, berwarna putih - keperakan, memiliki sifat konduktor listrik yang cukup baik, tetapi sebaliknya memiliki sifat konduktor panas yang kurang baik. Merkuri membeku pada temperatur  $-38.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan mendidih pada temperatur  $357\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pada tabel periodika unsur - unsur kimia menempati urutan (NA) 80 dan mempunyai bobot atom (BA 200,59) (Rianto, 2010).

Merkuri dihasilkan dari bijih sinabar (HgS), yang mengandung unsur merkuri antara 0,1 % - 4 %. Merkuri dan senyawa - senyawanya tersebar luas di alam. Mulai dari batuan, air, udara dan bahkan dalam tubuh organisme hidup. Penyebaran merkuri ini, dipengaruhi oleh faktor geologi, fisika, kimia dan biologi (Rianto, 2010).



Gambar 1. Sumber Merkuri (bijih sinabar)

Menurut *International Programme on Chemical Safety* (IPCS) batas tolerir kadar merkuri dalam tubuh manusia meliputi dalam darah  $8\mu\text{ mol/L}$ , rata - rata merkuri dalam urine  $4\mu\text{ g/L}$  dan dalam rambut berkisar antara  $1\text{-}2\mu\text{ g/kg}$ . Kriteria *World Health Organization* (WHO) menyatakan bahwa kadar normal merkuri dalam darah berkisar antara  $5\text{ }\mu\text{g/L}$  –  $10\text{ }\mu\text{g/L}$ , dalam rambut berkisar

antara 1 mg/kg – 2 mg/kg sedangkan dalam urine rata - rata 4 µg/L (Rianto, 2010). Pada peraturan BPOM nomor HK.03.1.23.08.11.07517 tentang persyaratan teknis bahan kosmetik menyebutkan kadar maksimal merkuri (Hg) adalah 0,007% dalam berbagai campuran merkuri atau garam merkuri.

Ion merkuri menyebabkan pengaruh toksik, karena terjadinya proses presipitasi protein menghambat aktivitas enzim dan bertindak sebagai bahan korosif (Broussard, 2002). Diantara dua tahapan pengoksidan,  $Hg^{2+}$  lebih reaktif karena dapat membentuk kompleks dengan ligan organik, terutama golongan sulfhidril. Enzim sulfhidril adalah suatu enzim yang mempunyai gugus -SH pada pusat aktifnya. Enzim sulfhidril merupakan enzim yang sangat diperlukan pada proses metabolisme makhluk hidup; hambatan terhadap aktivitas enzim sulfhidril akan mempengaruhi proses metabolisme, bahkan kadang-kadang dapat berakibat fatal (Budiati, 2004).

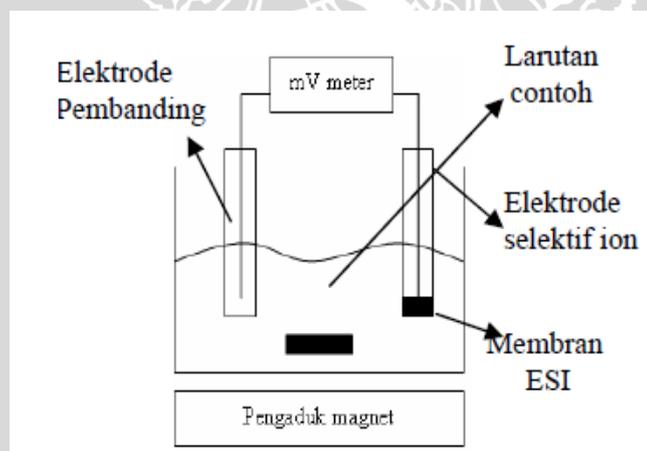
Merkuri yang dicampur dalam kosmetik adalah merkuri organik berupa serbuk putih. Hal ini yang menyebabkan produsen kosmetik senang menambahkan merkuri ke dalam produknya untuk memberi kesan kulit lebih putih bersinar bagi penggunanya. Unsur merkuri yang ada di kosmetik akan diserap melalui kulit, kemudian akan dialirkan melalui darah ke seluruh tubuh dan merkuri akan mengendap di dalam ginjal yang berakibat terjadinya gagal ginjal yang sangat parah. Merkuri dalam pemutih (yang mungkin tidak tercantum pada label) dapat menimbulkan keracunan bila digunakan dalam waktu yang lama (Deviana, 2009).

## 2.2 Potensiometri

Metode potensiometri merupakan teknik analisis elektrokimia berdasarkan hubungan potensial sel dengan konsentrasi atau aktivitas senyawa

kimia dalam suatu sel. Teknik ini juga didasarkan pada fenomena yang terjadi pada reaksi elektroda, yaitu saat arus melewati suatu larutan dan elektroda (Agustiani, 2007).

Pengukuran potensiometri memungkinkan deteksi selektif ion pada banyak zat lainnya. Sistem pengukuran potensiometri terdiri dari dua elektroda, potensiometer dan larutan analit (Gambar 2). Dalam sistem seperti yang digambarkan pada gambar 2, potensi yang diukur misalnya elektroda kalomel, elektroda kalomel berfungsi sebagai elektroda pembanding. Elektroda pembanding adalah elektroda dengan potensi analit independen (atau lainnya) ion dalam larutan dan suhu independen. Potensi elektroda indikator tergantung pada konsentrasi ion analit (dalam hal ini kasus ion hidrogen) (Keemia, 2012).



Gambar 2. Rangkaian Pengukuran dengan ESI

### 2.3 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Metoda elektroda selektif ion merupakan salah satu metode analisis elektrokimia yang dapat digunakan untuk analisis kuantitatif. Menurut Purwanto (2011), penggunaan elektroda selektif ion dalam analisis kimia sangat luas karena sensitifitas dan selektivitasnya tinggi, relatif murah, mudah

pengoperasiannya dan dapat digunakan untuk pengujian anion maupun kation. Dalam keperluan analisis dapat dipergunakan untuk senyawa anorganik, asam amino, bahkan molekul organik. ESI mempunyai kelebihan antara lain selektivitas tinggi sehingga dalam pengukuran tidak perlu melakukan pemisahan terlebih dahulu dan mampu mengukur ion dalam konsentrasi yang cukup rendah. Metode ESI menjadi alternatif pengganti metode analisis yang telah ada karena efisiensi dan kesederhanaan dalam pengukurannya, akan tetapi kelemahan metode ESI ini kestabilannya rendah.

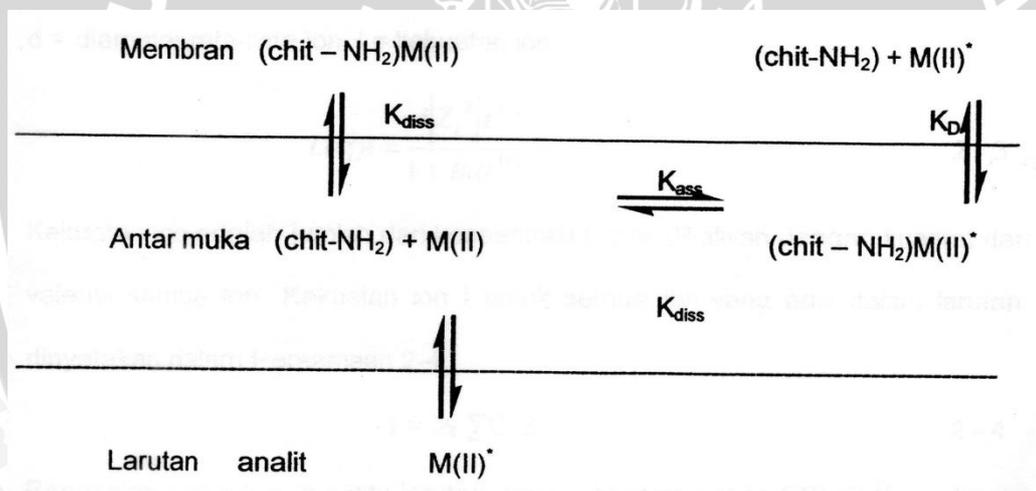
Respon dari suatu elektroda selektif ion adalah potensial, sistem ini adalah sebagai fungsi dari aktivitas ion atau konsentrasi dalam larutan. Bila aktivitas atau konsentrasi naik maka potensial elektroda menjadi lebih positif bila elektrodanya adalah sensor kation, menjadi lebih negatif jika elektroda sensor untuk anion (Purwanto, 2011).

Beberapa sifat yang harus dimiliki oleh membran selektif ion agar elektroda tersebut mempunyai sensitivitas dan selektivitas yang baik terhadap kation dan anion, yaitu tidak larut air, dapat menghantarkan listrik, bereaksi secara selektif dengan ion-ion analat melalui tiga tipe ikatan, yaitu pertukaran ion, kristalisasi, dan kompleksasi (Bailey, 1976).

Wibratha (2007) menjelaskan bahwa sifat homogenitas dan hidrofobisitas memegang peranan penting dalam kinerja ESI. Sifat homogenitas yang tinggi dari suatu ESI akan mempengaruhi sifat dasar ESI meliputi : faktor *Nernst* yang mendekati teoritis (29,5 mV/dekade), limit deteksi yang kecil, rentang konsentrasi linier yang lebar, waktu respon yang cepat dan usia pakai yang lama. Sedangkan sifat hidrofobisitas (tidak larut dalam air) mempengaruhi kinerja ESI yaitu stabilitas membran terhadap pengaruh temperatur larutan

sampel dan selektifitas membran ESI terhadap pengaruh gangguan ion asing sehingga suatu membran ESI akan sensitif dan selektif terhadap faktor lingkungan disekitarnya.

Menurut Rewini (2011) yang mengutip dari Bailey, pada saat pengukuran elektroda kontak dengan larutan analit dan bahan aktif membran sehingga akan terdisosiasi menjadi ion bebas pada antarmuka membran-larutan. Jika kation dapat menembus batas antarmuka dua fasa maka akan terjadi reaksi pertukaran ion pada larutan sampel dengan ion bebas pada sisi aktif membran bermuatan tetap. Reaksi ini berlangsung terus-menerus sampai kesetimbangan elektrokimia tercapai.

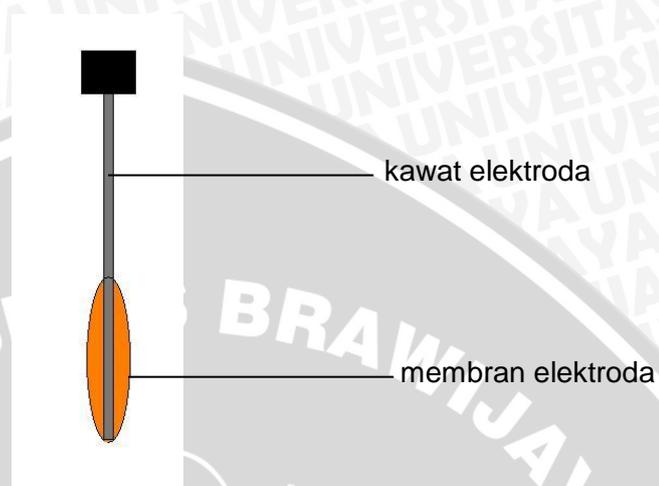


Gambar 3. Mekanisme Pertukaran Ion pada Antarmuka Membran

## 2.4 Elektroda Selektif Ion Tipe Kawat Berlapis

Menurut Wygladacs (2005), elektroda selektif ion kawat berlapis merupakan sebuah tipe ESI dengan penggabungan elektroaktif khusus dalam polimer tipis didukung oleh lapisan film secara langsung pada konduktor logam. Umumnya, konduktor logam yang digunakan dalam ESI tipe kawat berlapis ini adalah kawat platina, perak, tembaga, dan grafit. Cara pembuatan ESI ini, yaitu

dengan merendam sebuah kawat logam dalam larutan yang terbuat dari campuran logam. Berikut gambar dari ESI tipe kawat berlapis oleh Wygladacs:



Gambar 4. ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI tipe kawat terlapis mempunyai kelebihan, antara lain: memiliki karakteristik yang sama dan kadang-kadang lebih baik jika dibandingkan dengan ESI tabung, konstruksinya sederhana dan mudah dibuat sehingga harga relatif lebih murah (Wygladacs, 2005). Sedangkan kelemahan dari ESI tipe kawat terlapis ini adalah secara teoritis sistem redoks yang terjadi pada antar muka membran belum diketahui dan harganya tidak menentu sehingga selama pengukuran potensiometri menunjukkan harga potensial yang tidak tetap (Bailey, 1976).

## 2.5 Prinsip Penggunaan ESI

Menurut Rahmat (2007) yang mengutip dari Strobel, ESI terdiri atas sebuah membran dan satu elektroda pembanding yang tercelup pada larutan dalam membran ( $a_i$  int). Elektroda dicelupkan dalam larutan contoh yang mengandung analat dengan aktivitas ion ( $a_j$ ). Sedangkan elektroda pembanding

luar adalah bagian membran yang langsung berinteraksi dengan larutan contoh ( $a_i \text{ ext}$ ). Kedua elektroda ini merupakan penyusun setengah reaksi sel elektrokimia. Potensial yang terukur merupakan selisih potensial antara elektroda pembanding luar ( $E_{\text{ref ext}}$ ) dengan elektroda pembanding dalam ( $E_{\text{ref int}}$ ) ditambah potensial membran ( $E_{\text{memb}}$ ) dan potensial sambungan cair ( $E_{1j}$ ).  $E_{1j}$  adalah potensial pada pertemuan antara  $E_{\text{ref ext}}$  dengan larutan contoh. Hubungan tersebut dapat ditulis:

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{ref ext}} - E_{\text{ref int}} + E_{\text{memb}} + E_{1j} \quad (1)$$

Membran yang dipakai bersifat selektif terhadap ion tertentu ( $i$ ) sehingga potensial yang dihasilkan antara kedua sisi membran akan bergantung pada  $a_i$  pada kedua sisi.

$$E_{\text{memb}} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_i \text{ ext}}{a_i \text{ int}} \right) \quad (2)$$

$n$  = elektron yang terlibat dalam proses oksidasi dan reduksi

Bila persamaan (2) diatas disubstitusikan ke persamaan (1) maka akan menghasilkan persamaan (3):

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{ref ext}} - E_{\text{ref int}} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{1}{a_i \text{ int}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln (a_i \text{ ext}) + E_{1j} \quad (3)$$

Potensial setengah sel kedua elektroda pembanding bersifat konstan. Kondisi larutan contoh dapat dikontrol sehingga  $E_{1j}$  akan konstan demikian juga kondisi larutan di dalam membran. Persamaan diatas dapat disederhanakan lagi menjadi:

$$E_{\text{sel}} = K + \frac{RT}{nF} \ln a_i \text{ sampel} \quad (4)$$

Keterangan:

$K$  = Ketetapan

$R$  = Konstanta molar gas (8.314 J/K mol)

$T$  = Suhu (K)

$a_i$  = Aktivitas ion

$n$  = Muatan ion

## 2.6 Komposisi Membran ESI

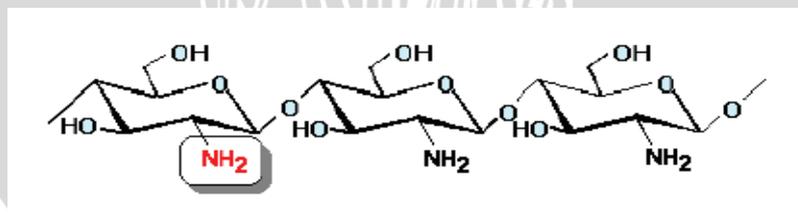
Membran adalah bagian terpenting dari ESI. Berbagai definisi membran telah dikemukakan. Menurut Gea (2005) yang mengutip dari Laksminaranaiah, membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan. Sejumlah persyaratan telah ditetapkan bagi pemilihan bahan polimer yang dapat didop untuk digunakan sebagai membran elektroda pada baterai, peralatan elektronik, sensor, elektroda tennodifikasi, generator tennoelektrik dan elektrokimia vakum tinggi.

### 2.6.1 Kitosan

Kitosan adalah padatan amorf putih yang tidak larut dalam alkali asam mineral kecuali pada keadaan tertentu. Keterlarutan kitosan yang paling baik ialah dalam larutan asam asetat 2%, asam format 10%, dan asam sitrat 10%. Kitosan tidak dapat larut dalam asam piruvat, asam laktat dan asam-asam anorganik pada pH tertentu, walaupun setelah dipanaskan dan diaduk dengan waktu yang agak lama. Kelarutan kitosan dalam larutan asam format ataupun asam asetat dapat membedakan kitosan dan kitin karena kitin tidak dapat melarut dalam keadaan asam tersebut (Meriatna, 2008).

Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin melalui proses reaksi kimia menggunakan basa natrium hidroksida atau reaksi enzimatik menggunakan enzim kitin *deacetylase*. Kitosan merupakan biopolimer yang resisten terhadap tekanan mekanik. Unsur-unsur yang menyusun kitosan hampir sama dengan unsur-unsur yang menyusun kitin yaitu C, H, N, O dan unsur-unsur lainnya. Kitosan adalah turunan kitin yang diisolasi dari kulit kepiting, udang, rajungan, dan kulit serangga lainnya. Kitosan merupakan kopolimer alam berbentuk lembaran tipis, tidak berbau, terdiri dari dua jenis polimer, yaitu poli (2-Deoksi-2-asetilamin-2-Glukosa) dan poli (2-Deoksi-2-Aminoglukosa) (Savitri, 2010).

Keberadaan gugus amida dalam kitin dan gugus amina dalam kitosan telah menjadikan kitin dan kitosan sebagai adsorben yang mampu mengikat logam berat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kitosan dapat mengikat logam berat 4 sampai 5 kali lebih besar dari kitin. Hal ini terkait dengan adanya gugus amina terbuka sepanjang rantai kitosan sehingga kitosan lebih mudah berinteraksi dengan larutan berpelarut air (lebih hidrofilik) dari pada kitin (Herwanto, 2006).



Gambar 5. Struktur Kitosan

Menurut Meriatna (2008) yang mengutip dari Sandford dan Hutchins, menyatakan sifat kationik, biologi dan sifat larutan kitosan adalah sebagai berikut:

1. Sifat 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  $\text{NH}_3^+$  berinteraksi dengan muatan negatif dari koloid.
- c. Mengikat ion-ion logam (Fe, Cu, Cd, Hg, Pb, Cr, Ni, Pu, dan U).

2. Sifat biologi:

- a. Dapat terdegradasi alami
- b. Polimer alami
- c. Nontoksik

3. Sifat kimia:

- a. Linear poliamin (poli D-glukosamin) yang memiliki gugus amino baik untuk reaksi kimia dan pembentukan garam dengan asam.
- b. Gugus amino yang reaktif
- c. Gugus hidroksil yang reaktif ( $\text{C}_3\text{-OH}$ ,  $\text{C}_6\text{-OH}$ ) yang dapat membentuk senyawa turunannya.

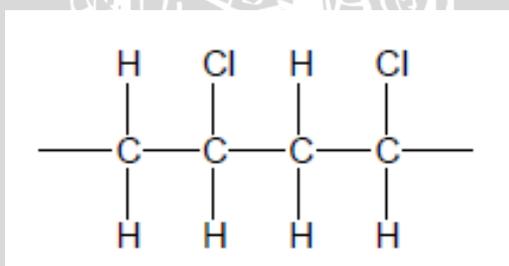
4. Sifat larutan kitosan (Kationik amin,  $\text{NH}_3^+$ ):

- a. Larut dalam larutan asam
- b. Berbentuk larutan kental
- c. Berbentuk gel
- d. Larut dalam campuran alkohol-air.

Menurut Gao (2000), merkuri teradsorpsi pada *cross-linked* kitosan pada pH dari 3 sampai 6, sedangkan logam mulia lainnya, seperti Au, Pd dan Pt, teradsorpsi kuat pada pH < 5.

### 2.6.2 Polyvinylchloride (PVC)

*Polyvinylchloride* (PVC) merupakan salah satu bahan pendukung membran. *Polyvinylchloride* merupakan hasil polimerisasi monomer vinil klorida dengan bantuan katalis (Mujiarto, 2005). Pemilihan membran PVC dikarenakan PVC memiliki beberapa keunggulan sebagai polimer, seperti tidak mudah rusak oleh kelembaban, kaku, tahan terhadap pelarut, berpori kecil (mikroporus), tidak berpengaruh pada korosi, kelenturan yang baik, stabilitas panas yang baik, stabilitas yang baik terhadap bahan kimia dan air, kekuatan struktural yang sempurna, tahan panas, dan tahan terhadap cuaca (Rahmat, 2007).



Gambar 6. Rumus Struktur PVC

### 2.6.3 Dioctylphthalate (DOP)

Penambahan *dioctylphthalate* (DOP) berfungsi sebagai zat pemlastis (plasticizer). Menurut Wibrata (2007) yang mengutip dari Vesely, plasticizer yang baik digunakan untuk membran ESI yakni harus

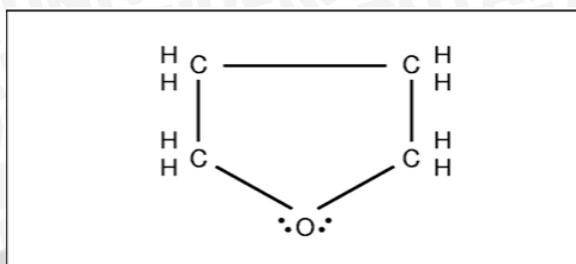
dapat mempertahankan selektivitas dari membran serta tidak mudah menguap. *Diocetylphthalate* mempunyai sifat-sifat seperti rantai hidrokarbon panjang, tidak larut dalam air, tidak mudah menguap dan memiliki tetapan dielektrik yang rendah. Karena alasan inilah maka plasticizer yang digunakan adalah DOP.



Gambar 7. Rumus Struktur DOP

#### 2.6.4 Tetrahidrofuran (THF)

Seperti yang telah dijelaskan oleh Cattral (1997), PVC larut dalam tetrahidrofuran. Tetrahidrofuran merupakan senyawa organik heterosiklik yang mempunyai rumus  $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ . Karakteristik yang paling terkenal dari tetrahidrofuran adalah daya pelarut yang tinggi untuk berbagai bahan sintesis dan alami. Tetrahidrofuran memiliki struktur molekul yang menguntungkan pembentukan kompleks koordinasi dan solvasi kation dan selektivitas reaksi kimia. Tetrahidrofuran yang paling sering digunakan untuk reaksi yang melibatkan logam, garam-garam anorganik, atau organometalik.



Gambar 8. Molekul THF

## 2.7 Karakterisasi ESI berdasarkan Faktor *Nernst*

Walter Nernst (1864-1941) merupakan salah seorang yang memprakarsai dasar-dasar kesetimbangan elektrokimia dan potensial elektroda. Persamaan Nernst digunakan untuk perhitungan semua potensial setengah sel, yaitu pada fenomena yang terjadi selama reaksi setengah sel oksidasi reduksi (Skoog 1980 dalam Agustiani 2007).

Berdasarkan jurnal yang ditulis oleh Rahmat (2007), parameter ESI berdasarkan Faktor *Nernst* dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti: komposisi membran, koefisien selektivitas, pH, dan tipe elektroda. Beberapa sumber lain juga mengatakan faktor-faktor lain seperti ion asing, waktu perendaman, waktu respon, temperatur, limit deteksi, rentang pengukuran dan usia pakai.

### 2.7.1 pH

Perubahan pH dapat menjadi pengganggu dalam pengukuran ESI. Sehingga diperlukan rentang pH optimal agar ESI dapat berfungsi tanpa adanya gangguan ion lain. Berdasarkan kutipan Zulkarnain (2011), pH sangat rendah sangat dihindari dalam pengukuran karena dapat menurunkan kinerja ESI. Pada ESI kation, ion hidrogen dapat membentuk

kompleks dengan bahan zat aktif sedangkan pada pH alkali bila konsentrasi ion hidroksida sangat tinggi dapat menjadi ion pengganggu. Karena hal-hal tersebut diatas maka perlu ditentukan kisaran pH optimal agar terhindar dari gangguan ion hidroksida.

Untuk mencapai pH seperti yang diinginkan, sampel ditambahkan dengan larutan bufer. Pada penelitian ini bufer yang digunakan adalah bufer fosfat. Asam fosfat mengandung lebih dari satu atom hidrogen terionisasi yang dikenal sebagai asam poliprotik atau multiprotik. Asam fosfat akan terdisosiasi menjadi spesi-spesi yang berbeda tergantung pada pH (Wibratha, 2007).

### 2.7.2 Temperatur

Seperti yang tertulis dalam buku diktat, rumus dari persamaan Nernst yaitu :

$$\text{Faktor Nernst} = 2,303 \text{ RT/nF} \quad (5)$$

Keterangan:

R = konstanta gas ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

T = temperatur (K)

n = muatan ion

F = tetapan Faraday (96500 F)

Perhatikan bahwa persamaan Nernst dapat dikategorikan sebagai persamaan linear dalam bentuk:  $y = mx + b$ , di mana, m adalah kemiringan garis dan b adalah *y-intercept*. Variabel independen (x) dalam persamaan *Nernst* adalah istilah log, sedangkan variabel dependen (y) adalah potensi total. Kemiringan garis adalah istilah  $RT / nF$  dan untuk reaksi yang diberikan (n) diisi dengan T (suhu). Jadi, kemiringan garis

(slope) adalah sebanding dengan suhu (Hliwa, 1998). Berdasarkan uraian tersebut maka dapat disimpulkan bahwa diperlukan temperatur optimal agar ESI dapat bekerja dengan baik.

Kecenderungan perubahan kinerja elektroda terhadap temperatur memberikan sifat Nernstian yakni dalam rentang temperatur (10 – 50 °C). Perubahan 1 °C suhu sampel menyebabkan kesalahan > 4%. Perubahan 10 °C pada temperatur sampel mengubah faktor Nernst 1 mV/dekade konsentrasi (Rewini, 2011). Temperatur juga berpengaruh terhadap aktivitas ion pada proses pertukaran ion pada antarmuka membran-larutan, dimana semakin tinggi temperatur maka aktivitas ion semakin meningkat (Wibratha, 2007).

## 2.8 Validasi Metode Analisis

Validasi metode analisis adalah suatu tahapan yang harus dilakukan dalam penelitian untuk menyatakan bahwa prosedur yang digunakan memenuhi syarat sebagai metode analisis. Validasi biasanya diperuntukkan untuk metode analisa yang baru dibuat dan dikembangkan. Menurut USP (United States Pharmacopeia) ada 8 parameter dalam validasi metode analisis, yaitu presisi, akurasi, batas deteksi, batas kuantifikasi, spesifisitas atau sensitifitas, linieritas, rentang, dan ketahanan (Huber, 2010). Parameter validasi dapat menunjukkan kualitas ESI dan layak tidaknya ESI digunakan sebagai alat pengukuran (Kurniati, 2011). Tidak semua parameter harus dilakukan, beberapa parameter yang digunakan untuk validasi ESI adalah:

### 2.8.1 Ketelitian (*accuracy*)

Suatu metode dikatakan teliti jika prosedur analisis yang dilakukan memiliki nilai rata-rata hasil pengukuran mendekati nilai sebenarnya (*true value*) dari beberapa jumlah yang diukur (Gandjar dan Rohman, 2009). Akurasi diperoleh dengan membandingkan nilai terukur dan nilai sebenarnya atau standart (*standard reference material*, SRM). Hasil yang didapat merupakan faktor *recovery* atau perolehan kembali (Huber, 2010). *Recovery* dinyatakan sebagai rasio antara hasil yang diperoleh dengan hasil yang sebenarnya. Suatu metode dikatakan teliti jika nilai *recovery* 80-120%. Biasanya semakin kompleks tahap penyiapan sampel dan tingkat kesulitan metode analisis, *recovery* yang diperbolehkan semakin rendah dan rentangnya semakin lebar (Gandjar dan Rohman, 2009).

### 2.8.2 Ketepatan (*precise*)

Presisi atau ketepatan merupakan ukuran keterulangan metode. metode dikatakan tepat jika dalam satu seri pengukuran mempunyai selisih yang sangat kecil antara satu nilai dengan nilai yang lain. Parameter resisi mencakup simpangan baku (*standard deviation*, SD), simpangan baku relatif (*standard deviation relative*, RSD) atau koefisien variasi (*Coefficient of Variation*, CV), dan kisaran kepercayaan. Presisi sering dikarakteristikan dengan SD atau CV. Semakin kecil nilai SD dan CV dari seluruh hasil pengukuran, maka metode yang digunakan semakin tepat (Gandjar dan Rohman, 2009).