

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Elektroda Selektif Ion

Elektroda Selektif Ion merupakan suatu alat yang digunakan untuk menentukan secara kuantitatif dari ion-ion, molekul-molekul atau spesi-spesi tertentu, karena elektroda tersebut adalah elektrokimia yang akan berubah secara reversible terhadap perubahan keaktifan dari spesi-spesi yang diukur (Buchan, 1983). Pada dasarnya cara analisis dengan menggunakan ESI adalah menentukan potensial dari larutan yang akan diukur sehingga penentuan dengan cara ini termasuk dalam metode potensiometri (Morf, 1981). ESI tersusun atas membran yang akan merespon lebih selektif terhadap jenis ion yang ditentukan dan dengan larutan yang memiliki aktifitas penuh dari ion yang terhubung dengan electrode pembanding yang sesuai (Laitinen dan Harris, 1975).

Membran adalah bagian terpenting dari ESI. Membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa (dalam hal ini ion) dari kedua fasa yang dipisahkan. Sifat yang harus dimiliki membran selektif ion agar ESI memiliki sensitifitas dan selektifitas yang baik terhadap ion yang disensornya adalah (Atikah, 1994):

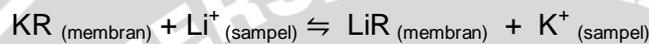
1. Bersifat hidrofobik dan mempunyai tetapan dielektrik tinggi
2. Menghantarkan listrik meskipun kecil $\approx 10^6 (\Omega\text{cm})^{-1}$ yang ditimbulkan migrasi ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah yang memiliki kerapatan muatan tinggi
3. Dapat bereaksi dengan ion analit
4. Bersifat lentur (fleksibel) sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi, walaupun mobilitas bukan merupakan faktor utama yang menentukan selektifitas.

Bila ion-ion bisa melalui batas antara dua fasa (fasa sensor dan fasa sampel) maka kesetimbangan elektrokimia akan bisa dicapai, dimana perbedaan potensial antara kedua fase tersebut akan terbentuk. Bila hanya satu jenis ion yang bisa bertukar dalam dua fasa tersebut, maka perbedaan potensial antara dua fasa hanya bergantung pada aktifitas dari ion target dalam fasa tersebut. Bila membran memisahkan antara dua larutan dari ion-ion yang berbeda aktifitasnya (a_1 dan a_2) dan membran hanya permeable untuk jenis ion tertentu maka perbedaan potensial (E) sepanjang membran tersebut dapat dinyatakan dalam persamaan Nernst (Kurniati, 2011). Sejumlah persyaratan telah ditetapkan telah ditetapkan sebagai petunjuk bagi pemilihan bahan polimer yang dapat didop untuk digunakan sebagai membran elektroda pada baterai, peralatan elektronik, sensor, elektroda ternodifikasi, dan sebagainya. Polimer yang baik digunakan dalam ion induk adalah:

1. Polimer yang mempunyai gugus yang mampu menyumbangkan elektron guna membentuk ikatan koordinasi dengan kation garam dopan. Interaksi dapat terjadi jika polimer memiliki pasangan elektron bebas yang disediakan atom nitrogen, oksigen, sulfur, klor.

2. Polimer yang mempunyai rantai fleksibel sehingga atom dopan dapat dengan mudah terikat dengan polimer aktif.
3. Polimer yang memiliki densitas energy kohesi yang tinggi dan suhu transisi gelas (T_g) yang rendah (Gray, 1991).

Mekanisme pertukaran ion pada membran dinyatakan pada mekanisme berikut ini (Gross *et al.*, 2008):



Hubungan yang timbul antara perbedaan konsentrasi ionik (aktifitas) dan elektroda pembanding dinyatakan sebagai berikut (Rundle, 2012):

$$E = E^o \pm \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_{x-air}}{a_{x-membran}}$$

E adalah total potensial (mV) yang berada pada elektroda *sensing* dan elektroda pembanding, E^o adalah potensial yang dimiliki oleh elektroda pembanding yang sifatnya konstan, 2,303 adalah faktor konversi dari logaritma, R adalah tetapan gas (8.314 joules/degree/mol), T adalah suhu mutlak, n adalah muatan dari analit, F adalah Konstanta Faraday (96,500 coulombs), α_x adalah aktifitas ion, yang dianggap stabil adalah α_x -membran. Pengukuran pada ESI berdasarkan pada aktifitas ionnya karena aktifitas ion dipengaruhi kekuatan ion dalam larutan. Pada larutan encer, aktifitas ion biasanya sebanding dengan konsentrasi ion karena total kekuatan ion dalam larutan sama dengan satu, maka persamaan Nernst dapat ditulis sebagai (Kurniati, 2011):

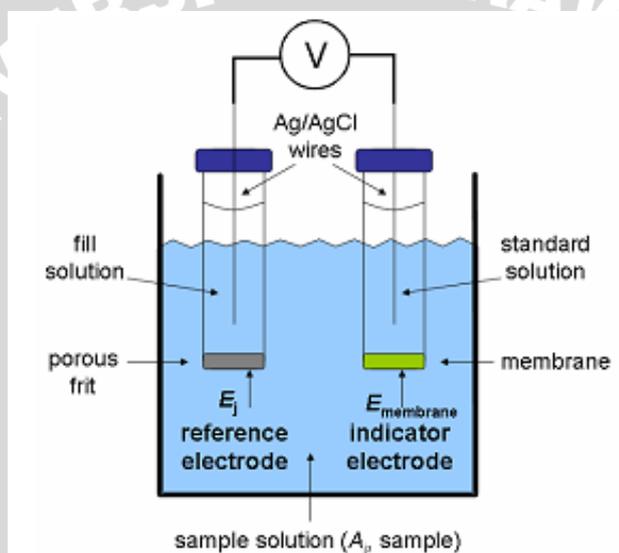
$$E = E^o \pm \frac{2,303RT}{nF} \log a$$

E adalah total potensial (mV) yang berada pada elektroda *sensing* dan elektroda pembanding, E^o adalah potensial yang dimiliki oleh elektroda pembanding yang

repository.ub.ac.id

sifatnya konstan, 2,303 adalah faktor konversi dari logaritma, R adalah tetapan gas (8.314 joules/degree/mol), T adalah suhu mutlak, n adalah muatan dari analit, F adalah Konstanta Faraday, (96,500 coulombs), α adalah aktifitas dari ion target.

ESI tersusun dari membran selektif ion, elektroda pembanding yang tersusun atas elektroda pembanding internal dan eksternal yang ditunjukkan pada gambar di bawah ini:



Gambar 2.1 Bentuk ESI

Ukuran yang dimiliki ESI bermacam-macam, tetapi ada suatu kesamaan. Kesamaan itu adalah semua ESI terdiri dari tabung silinder, umumnya terbuat dari plastik, mempunyai diameter antara 5 sampai 15 mm dan panjang antara 5 sampai 10 cm. Semua ESI telah diatur sedemikian rupa agar hanya satu ujung yang akan kontak dengan larutan analit, sedangkan ujung satunya dihubungkan dengan kabel yang terbung dengan voltmeter (Rundle, 2012). Saat ini ada empat jenis ESI yang sering digunakan, yaitu:

1. Membran Kaca
2. Membran padat/solid
3. Membran cair (membran polimer)
4. Membran Gas

2.2 Membran ESI

Dalam penelitian ini, tipe membran yang akan digunakan adalah jenis membran polimer. Membran jenis ini terbuat dari polimer seperti polyvinylchloride (PVC), *plasticizer*/pemlastis dan bahan aktif. Kemampuan merespon pada elektroda jenis ini sangat selektif dan telah menggantikan banyak elektroda bermembran cair. Bahan aktif atau ionofor adalah bagian yang sangat penting dalam rangkaian ESI. Peranan dari bahan aktif saat terjadi proses pertukaran ion. Bahan aktif yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan yang ditambahkan dengan aliquat untuk meningkatkan rentang konsentrasi (Gross *et al.*, 2008).

Menurut Kurniati (2011), persyaratan dari suatu polimer agar bisa didop dan digunakan sebagai komposisi membran ESI adalah polimer harus mempunyai susunan yang mampu menyumbang elektron agar dapat terbentuk ikatan koordinasi dengan ion dopan. Ikatan koordinasi tersebut terjadi jika polimer mempunyai pasangan elektron bebas yang disediakan oleh atom Cl, N atau O. Selain itu, polimer perlu memiliki rantai fleksibel sehingga atom dapat dengan mudah terikat protein aktif.

PVC mempunyai tingkat kekerasan yang tinggi yang akan meningkat seiring bertambahnya berat molekul, tetapi menurun seiring dengan meningkatnya suhu. PVC mempunyai bentuk padatan berwujud bubuk berwarna putih.

Temperatur transisi gelas (T_g) yang dimiliki PVC cukup tinggi, 81°C sehingga *plasticizer* diperlukan untuk menurunkan T_g sehingga akan membentuk membran yang lentur. Mekanisme *plasticizer* dalam membuat T_g PVC menurun sehingga menjadi lentur dengan memisahkan molekulnya sehingga akan menambahkan volume bebas dan membuat PVC menjadi lebih lembut (Wilkes, 2005).

Aliquat 336-Cl (metiltrioktilamonium klorida) adalah garam ammonium kuartener asimetris yang memiliki sifat tidak larut air, memiliki rantai panjang sehingga berat molekulnya besar. Struktur ammonium memiliki muatan positif sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain. Hal ini memungkinkan terjadinya transport anion secara selektif menembus antarmuka analit dengan membran ketika aliquat 336 digunakan sebagai bahan aktif membran (Ardiansyah, 2013).

DOP adalah *plasticizer* yang akan digunakan sebagai pemlastis DOP. DOP memenuhi syarat sebagai pemlastis yaitu tidak larut dalam air, tidak mudah menguap, dapat menurunkan T_g membran sehingga menghasilkan membran yang fleksibel (Kurniati, 2011). DOP adalah senyawa yang berwujud cairan berminyak yang tidak berbau, viskositasnya pada 20°C adalah 82 ± 2 centipoise (cP), mempunyai berat molekul 390 g/mol, tidak larut dalam air, mempunyai rumus molekul $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (KLJ, tanpa tahun).

THF (tetrahidrofuran) adalah suatu larutan eter yang paling polar, dan umumnya digunakan sebagai pelarut reagen polar. Mempunyai titik didih 66°C pada 1 atm. THF berperan dalam reaksi kimia organik seperti pada reaksi Oksimerkurium, membantu pelarutan alkena dalam air. Sifat yang dimiliki THF adalah: cairan dengan viskositas rendah, mampu bercampur (*miscible*) dengan

air pada suhu ruang, berbau khas eter. Fungsi THF dalam dalam pembuatan membran ESI adalah untuk membuat homogen komponen penyusun membran. Pembuatannya dilakukan dengan menguapkan THF dari campuran PVC dan bahan elektroaktif yang ditambahkan dengan *plasticizer* (DOP). Rumus kimia THF adalah $(\text{CH}_2)_4\text{O}$. Kepolaran yang dimiliki THF adalah sedang dan mampu untuk melarutkan berbagai macam senyawa polar maupun nonpolar. Tetapan dielektrik yang dimiliki oleh THF adalah 7,6 (Atikah, 1994).

2.3 Badan Elektroda

Kawat Pt digunakan sebagai pengganti elektroda pembanding dalam ESI tipe tabung. Kawat Pt digunakan karena bersifat inert, mempunyai harga konduktifitas yang baik dan tahan terhadap suhu tinggi. Kawat Pt inilah yang digunakan sebagai ESI tipe kawat terlapis. Konektor yang digunakan pada ESI adalah kabel RG 58. Kabel ini akan disambungkan kawat tembaga kemudian akan disambungkan dengan kawat Pt. Hal tersebut dilakukan agar diperoleh nilai hambatan (R) yang tepat dan harga Nernst yang baik.

2.4 Karakterisasi ESI

Parameter yang dimiliki dari karakterisasi ESI antara lain: batas deteksi, waktu respon, usia pemakaian, waktu prakondisi, faktor Nernst dan kisaran konsentrasi.

2.4.1 Batas Deteksi

Batas deteksi berfungsi sebagai penunjuk batas konsentrasi terendah yang mampu direpson oleh elektroda. Menurut IUPAC, batas deteksi dapat

dinyatakan sebagai batas terkecil konsentrasi yang dapat dideteksi secara kuantitatif oleh sensor berkisar antara 10^{-5} - 10^{-6} . Batas deteksi diperoleh dengan membuat garis singgung pada fungsi garis lurus dan garis melengkung pada kurva $E_{sel} \text{ (mV) vs } -\log(\text{COO}^-)$. Perpotongan dari kedua garis tersebut kemudian diekstrapolasikan ke sumbu x sehingga batas deteksi dari ESI dapat diketahui (Bailey, 1976).

2.4.2 Waktu Respon

Waktu respon dari Elektroda didefinisikan oleh IUPAC sebagai waktu yang dibutuhkan oleh elektroda untuk merespon potensial sel. Waktu respon yang muncul sangat dipengaruhi oleh kecepatan pengadukan, prakondisi awal dan akhir dari larutan ion akan semakin mempercepat waktu respon yang dihasilkan (Bailey, 1976).

2.4.3 Usia Pemakaian

Usia pemakaian menunjukkan sampai berapa lama ESI yang digunakan tetap menjaga karakteristik yang dimiliki oleh ESI saat dinyatakan bersifat baik dan Nernstian. Layak atau tidaknya ESI tersebut tetap digunakan adalah saat digunakan dalam pengukuran, penyimpangan faktor Nernst yang dihasilkannya tidak terlalu besar dibandingkan dengan harga karakteristik ESI yang Nernstian (Bailey, 1976).

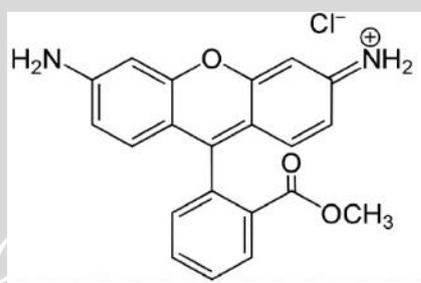
2.4.4 Waktu Prakondisi

Adalah waktu yang dibutuhkan untuk memprakondisikan ESI agar diperoleh harga potensial yang stabil. Ionofor membran yang digunakan adalah kitosan. Adanya gugus NH_3^+ menjadikan kitosan sebagai ionofor dalam membran ESI untuk mengikat ion karboksilat dalam larutan doping dengan cara membentuk asosiasi ion saat prakondisi (Kurniati, 2011).

2.5 Rhodamin B

Rhodamin B adalah pewarna buatan yang umumnya digunakan pada industri tekstil dan kertas. Berbentuk padatan berwarna merah dan berfluoresensi dengan kuat. Rhodamin B larut dalam air, HCl, NaOH, alcohol. Rhodamin B memiliki rumus molekul $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ dengan berat molekul 479. Nama lain yang dimilikinya adalah Rhodamin 123 Basic Violet10; (9-(o-carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-3H-xanthen-3-ylidene)diethylammonium chloride (MSDS, tanpa tahun). Rhodamin B sering disalahgunakan sebagai pewarna makanan. Dalam survey BPOM di Denpasar, makanan pasar seperti kolak, jeli, sirup dan krupuk positif mengandung Rhodamin (Hasanudin, 2012). Hal ini sering dilanggar oleh masyarakat tentang penggunaan Rhodamin B dalam makanan, padahal Pemerintah Indonesia melalui Peraturan Menteri Kesehatan (Permenkes) No.239/Menkes/Per/V/85 menetapkan 30 lebih zat pewarna berbahaya. Rhodamin B termasuk salah satu zat pewarna yang dinyatakan sebagai zat pewarna berbahaya dan dilarang digunakan pada produk pangan (Djarismawati, 2004). Hasil analisis dengan metode destruksi dan spektrofotometri didapatkan informasi bahwa sifat racun dalam Rhodamin B tidak hanya disebabkan oleh senyawa organiknya saja, tetapi juga disebabkan oleh senyawa anorganiknya. Apabila Rhodamin B terkontaminasi oleh senyawa anorganik lainnya seperti

arsenik dan timbal, membuat pewarna ini semakin berbahaya jika dicampur dalam makanan (Kurniati, 2011). Struktur kimia rhodamin B yang memiliki unsur N^+ bersifat karsinogenik. Walaupun memiliki toksisitas yang rendah, namun pengonsumsiannya rhodamin B dalam jumlah yang besar maupun berulang-ulang menyebabkan sifat kumulatif yaitu iritasi saluran pernapasan, iritasi kulit, iritasi pada mata, iritasi pada saluran pencernaan, keracunan dan gangguan hati. (Wirasto, 2008).



Gambar 2.2 Struktur Rhodamin B

2.6 Kitosan

Kitosan adalah turunan kitin yang telah dideasetilasi menggunakan asam kuat. Kitosan akan mengalami protonasi pada gugus amino di glukosamin pada keadaan asam atau dibawah pKa-nya (pKa 6,3), mengubah gugus amino menjadi RNH_3^+ yang akan berfungsi sebagai penukar ion. Adanya ion positif pada kitosan ini menyebabkan kitosan dapat menyerap zat warna yang memiliki ion negatif (Yahaya *et al.*, 2008). Kitosan memiliki gugus amino (NH_2) yang lebih banyak dari kitin sehingga lebih nukleofilik dan bersifat basa. Pelarut yang baik untuk kitosan adalah asam format, asam asetat dan asam glutamat. Kelarutannya akan menurun seiring dengan bertambahnya berat molekul (Kurniati, 2011).