

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tiosianat

Tiosianat merupakan senyawa organik maupun anorganik yang mengandung SCN⁻ dan diturunkan dari asam tiosianat, HSCN. Tiosianat anorganik mirip dengan tiosianat dan halida karena sebagian besar garamnya larut dalam air kecuali Pb, Hg, Ag dan Cu (Parker, 1992). Tiosianat sering digunakan dalam bentuk garamnya. Garam-garam tiosianat yang dikenal antara lain: ammonium tiosianat (NH₄SCN), kalium tiosianat (KSCN), natrium tiosianat (NaSCN), merkuri tiosianat (HgSCN₂). Tiosianat dapat membentuk kompleks dengan logam membentuk kompleks logam tiosianat (Moran, 1999). Tiosianat dalam bentuk garam cukup stabil terutama sebagai garam alkali, daripada bentuk asam (HSCN) yang berwujud gas dan tidak berwarna (Ripin and Evans, 2005).

Tiosianat dapat ditemukan di air, tanah, tumbuh-tumbuhan golongan *ruciferae* seperti kubis, lobak, kol, semanggi, tauge, gandum dan rerumputan, serta ditemukan dalam golongan *brasiccae* seperti bayam, kangkung, dan brokoli, dan dalam jaringan tubuh hewan serta manusia. Ion tiosianat (SCN⁻) bersifat goitrogenik, yakni menghambat pengambilan iodium oleh kelenjar tiroid di dalam tubuh yang berguna untuk pembentukan hormon tiroid. Gangguan kelenjar hormon tiroid sering disebut dengan gondok. Pada tingkat yang lebih berat, gangguan pembentukan hormon tiroid dapat menyebabkan pertumbuhan fisik terhambat, mengganggu sistem syaraf pusat, keterlambatan mental, bahkan dapat menjadikan seseorang buta dan tuli (Sri Kardjati dkk, 1985). Hal serupa

disampaikan juga oleh Pudjaatmaka dan Meity (2002) yang menyebutkan bahwa ion-ion tiosianat dapat menyebabkan gangguan penyerapan iodium oleh kelenjar tiroid dan mengikat iodium organik yang berada pada setiap sel sehingga menyebabkan persaingan yang berat antara ion tiosianat dan serum tiroksin yang terikat pada protein. Ion tiosianat yang menghambat transport aktif iodium dalam kelenjar tiroid mengakibatkan hampir semua zat iodium yang masuk ke dalam tubuh melalui makanan akhirnya dibuang melalui urin. Selain sifatnya yang goitrogenik, keracunan tiosianat dapat mengakibatkan menurunnya atau menghilangnya selera makan, mual, lemah, hipotiroidisme, penekanan fungsi sumsum tulang, ikterus dan kematian.

Menurut Picauly (2006), tiosianat organik dapat dibentuk dari sianida oleh enzim glutathione S-transferase yang pada umumnya digunakan sebagai insektisida atau obat pembunuh serangga. Konsentrasi tiosianat sebesar 1mg/dL diketahui dapat menghambat pengambilan iodium (Greer et al., 1966). Selain itu, ion tiosianat juga mampu mengeluarkan atau melepaskan ion dari kelenjar tiroid dengan cara menghambat pengambilan iodium oleh kelenjar tiroid (Vand der Laan, 1974). Tiosianat umumnya digunakan dalam analisa kimia dan dalam industri farmasi sebagai disinfektan, dalam industri plastik, pencetak dan pewarna pada industri tekstil serta pada industri fotografi (Bandman et al., 1993).

Jika kadar tiosianat dalam darah melebihi 1 mg/dL, akan terjadi hambatan pompa iodida (*iodide pump*) pada pengambilan normal iodida sehingga menyebabkan defisiensi iodida. Monitoring tiosianat perlu dikembangkan mengingat dampak negatif tiosianat terhadap kesehatan. Sehingga diperlukan suatu metode praktis, cepat, murah dan akurat untuk kemudahan analisis tiosianat (Setiadi, 1980).

2.2 Sensor Elektrokimia

Sensor adalah alat yang mampu memberikan respon terhadap perubahan parameter fisik maupun kimia yang dapat dirubah menjadi sinyal sehingga dapat diamati dan dibaca oleh alat pembaca digital. Aspek penelitian sensor yang paling penting adalah sensitivitas, selektivitas, dan stabilitas sensor. Sensor dapat diklasifikasikan berdasarkan energi yang ditransfer sebagai energi panas, elektromagnetik, mekanik, dan elektrokimia (Enggin, 2002).

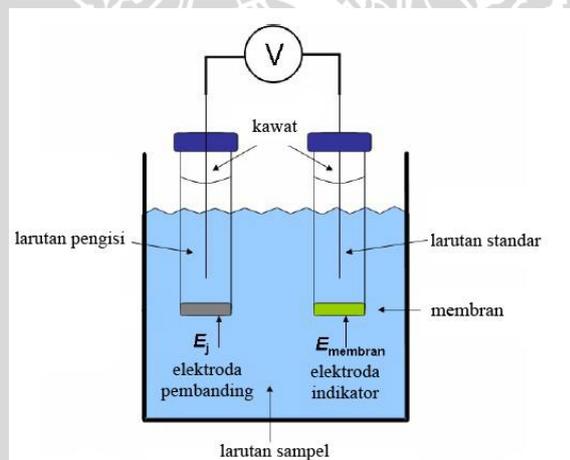
Informasi analitik pada sensor potensiometri diperoleh dengan pengubahan proses pengenalan ke dalam sinyal potensial listrik yang sebanding (dalam bentuk logaritma) dengan konsentrasi atau aktivitas spesi yang dibangkitkan pada peristiwa pengenalan (Ahmad, *et. All.*, 2009). Sensor potensiometri menggunakan tegangan pada arus nol yang mewakili proses kesetimbangan elektrokimia. Tegangan listrik meningkat karena reaksi kimia yang terjadi pada kawat atau pada membran. Sinyal yang diperoleh berasal dari proses pada saat setimbang dan dipengaruhi oleh karakteristik transport massa sehingga menghasilkan pembacaan yang mencerminkan kondisi kesetimbangan yang terjadi. Sinyal yang ditimbulkan adalah gaya/kekuatan elektromotif yang tergantung pada aktivitas analit dan menunjukkan persamaan *Nernst* (Wang, 1996).

Salah satu jenis sensor potensiometri adalah elektroda selektif ion (ESI) yang terdiri atas membran selektif ion sebagai sensor ion. Membran ini diletakkan pada ujung elektroda yang didesain untuk menghasilkan sinyal potensial yang disebabkan karena aktivitas ion target. Pengukurannya didasarkan pada respon

potensial antarmuka atau membran pada permukaan elektroda membran yang disebabkan oleh reaksi pertukaran ion yang selektif (Stetter, *et. All.*, 2003).

2.3 Elektroda Selektif Ion

ESI merupakan suatu sensor elektrokimia yang peka terhadap aktivitas ion larutan yang diukur, ditandai dengan perubahan potensial secara reversibel (Bailey, 1976). ESI digunakan untuk menentukan secara kuantitatif ion-ion, molekul-molekul atau spesi-spesi tertentu, karena elektroda tersebut merupakan sensor elektrokimia yang potensialnya akan berubah secara reversibel terhadap perubahan keaktifan dari spesi-spesi yang diukur (Buchari, 1983). Secara skematis pengukuran suatu larutan dengan menggunakan ESI dapat ditunjukkan pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Rangkaian alat pada pengukuran ESI (Erin *et al.*, 2003)

Prinsip pengukuran ESI adalah potensial yang terukur merupakan selisih antara elektroda pembanding luar ($E_{ref\ ext}$) dan elektroda pembanding dalam ($E_{ref\ int}$) ditambah potensial membran (E_{memb}) dan potensial sambungan cair (E_{ij}). Hubungan keempat ini ditulis sebagai persamaan 2.1.

$$E_{sel} = E_{ref\ ext} - E_{ref\ int} + E_{memb} + E_{ij} \quad (2.1)$$

Membran bersifat selektif terhadap ion tertentu sehingga potensial membran tergantung pada aktivitas ion (persamaan 2.2).

$$E_{\text{memb}} = RT/nF \ln (a_i/a_{i \text{ int}}) \quad (2.2)$$

Jika persamaan 2.2 disubstitusikan ke dalam persamaan 2.1, maka akan diperoleh persamaan 2.3.

$$E_{\text{memb}} = E_{\text{ref ext}} - E_{\text{ref int}} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{sampel}} + \frac{RT}{nF} \ln (1/\alpha_{i \text{ int}}) + E_{ij} \quad (2.3)$$

$E_{\text{ref ext}}$ dan $E_{\text{ref int}}$ bersifat konstan. Kondisi larutan sampel dapat dikontrol sehingga E_{ij} akan konstan, begitu juga dengan konsentrasi potensial di dalam larutan membran, sehingga diperoleh persamaan 2.3 menjadi persamaan 2.4.

$$E_{\text{sel}} = K \pm \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{sampel}} \quad (2.4)$$

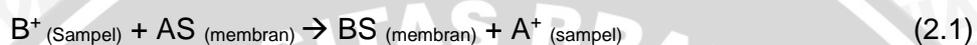
Kadalah konstanta total dari elektroda, n adalah muatan ion, T adalah suhu mutlak larutan (Kelvin), R adalah tetapan gas (8,314 J/Kmol) dan α_i adalah aktivitas larutan ion. Pada larutan encer, aktivitas ion dianggap sama dengan konsentrasi (Nurhayati, 2008)

Pada pengukuran menggunakan ESI, membran selektif ion merupakan komponen yang sangat penting dari sensor potensiometri. Ketika ion-ion melewati batas antara dua fasa (fasa sensor dan fasa sampel), maka perbedaan potensial antara dua fasa tersebut akan terbentuk sehingga kesetimbangan elektrokimia dapat dicapai. Namun, jika hanya satu jenis ion yang bisa tertukar dalam dua fasa tersebut, maka perbedaan potensial antara dua fasa tersebut hanya bergantung pada aktivitas dari ion target dalam fasa sampel. Jika membran memisahkan antara dua larutan dari ion-ion yang berbeda aktivitasnya dan membran hanya *permeable* pada jenis ion tertentu, maka perbedaan potensial (E) sepanjang membran tersebut dapat dinyatakan dalam persamaan 2.5 (Kurniati, 2011).

$$E_{\text{sel}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{\text{oks}}{\text{red}} \quad (2.5)$$

E° adalah potensial elektroda normal (potensial elektroda semua zat dalam reaksi sel dalam keadaan standar), n jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi, sedangkan *oks* dan *red*, masing-masing menyatakan konsentrasi partikel hasil oksidasi dan konsentrasi partikel hasil reduksi.

Mekanisme pertukaran ion pada membran dinyatakan dalam reaksi 2.1 (Bailey, 1976).



Beda potensial yang timbul ditentukan oleh aktivitas (konsentrasi) ion target yang dinyatakan dengan persamaan 2.6 (Bailey, 1976).

$$E = E^\circ \pm \frac{2,303 RT}{nF} \log (\alpha_{x\text{-air}} / \alpha_{x\text{-membran}}) \quad (2.6)$$

E° adalah potensial standar dari elektroda, R adalah tetapan gas (8,314 J/Kmol), T adalah suhu kamar (25° C atau 298 K), n adalah muatan dari analit, F adalah tetapan Faraday (96.485 Cmol⁻¹) dan α_x adalah aktivitas (konsentrasi) larutan ion. Karena α_x dianggap konstan maka yang berpengaruh terhadap E hanya $\alpha_{x\text{-air}}$.

2.4 Elektroda Pemanding

Dalam pengukuran potensial larutan, ESI memerlukan elektroda lain sebagai pembanding atau biasa disebut sebagai elektroda pembanding. Elektroda pembanding adalah sel paro elektrokimia dimana potensialnya telah diketahui, berharga konstan dan *inert* (tidak sensitif) terhadap komposisi larutan yang diukur (Atikah, 1994). Syarat yang harus dipenuhi oleh suatu larutan elektroda pembanding adalah (Atikah, 1994):

- a) Reversibel dan mengikuti persamaan Nernst
- b) Potensialnya berharga tertentu dan konstan dengan waktu

- c) Harus kembali ke harga potensial semulanya setelah terjadi pengaliran arus listrik
- d) Sedikit berpengaruh terhadap pengaruh temperatur
- e) Bersifat sebagai elektroda tidak terpolarisasi ideal
- f) Tidak sensitif terhadap komposisi larutan

Elektroda pembanding yang sering digunakan dalam potensiometri adalah elektroda kalomel jenuh dan elektroda perak-perak klorida (Ag/AgCl),. Elektroda Ag/AgCl merupakan elektroda referensi dengan sistem logam / garam. Elektroda Ag/AgCl banyak digunakan karena mudah dan handal. Elektroda Ag/AgCl memiliki nilai E° sebesar 0.2046 V pada larutan KCl 3,5 M. Elektroda Ag/AgCl dapat dioperasikan pada temperatur lebih dari 100°C. Kelemahannya adalah sensitif terhadap cahaya. Cahaya menyebabkan AgCl berubah menjadi Ag. Selain itu elektroda ini tidak cocok untuk larutan yang mengandung ion ligand seperti ion ammonium dan ion sianida (Bailey, 1976).

Elektroda kalomel jenuh merupakan elektroda referensi yang terdiri dari merkuri klorida (Hg_2Cl_2) yang mengalami kontak dengan larutan merkuri. Komponen ini dikelilingi oleh larutan KCl jenuh. Sebuah kawat platinum dapat digunakan untuk memungkinkan terjadinya kontak ke sirkuit eksternal. Nilai E° elektroda kalomel jenuh sebesar 0,244 V (Erin *et al.*, 2000). Reaksi setengah sel yang terjadi terlihat pada reaksi 2.2.



Potensial elektrodanya dapat dinyatakan pada persamaan 2.7.

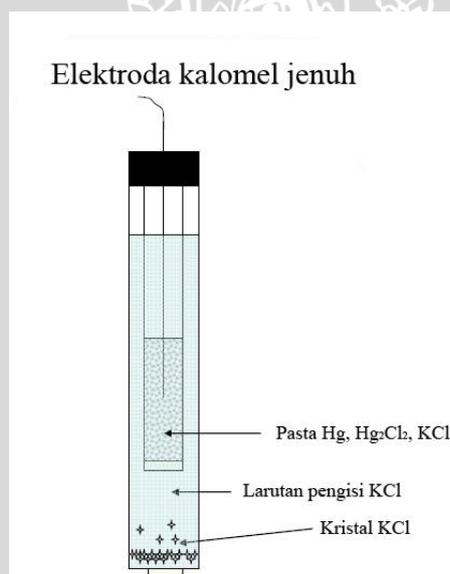
$$E_{Hg/HgCl} = E^{\circ}_{Hg/HgCl} (RT/F) \ln ([HgCl] / ([Hg][Cl]^-)) \quad (2.7)$$

Dimana $E^{\circ}_{Hg/HgCl}$ 0,244 V pada 25°C dengan koefisien temperatur 0,29 mV/°C. karena merkuri dalam bentuk cair dan merkuro klorida dalam bentuk padat maka

$[HgCl] = [Hg] = 1$. Dengan ini maka persamaan 2.7 berubah menjadi persamaan 2.3 (Bailey, 1976).

$$E_{Hg/Hg_2Cl_2} = E^{\circ}_{Hg/Hg_2Cl_2} - (RT/F) \ln [Cl] \quad (2.8)$$

Persamaan ini menunjukkan bahwa potensial elektroda tergantung pada aktifitas ion klorida di dalam larutan pengisi. Elektroda kalomel jenuh sering digunakan karena mudah dan handal. Umumnya elektroda kalomel jenuh mempunyai larutan pengisi yang mengandung garam kalium klorida jenuh. Konsentrasi kalium klorida yang jenuh dapat dilihat pada bagian bawah elektroda yang umumnya didapatkan kalium klorida padat (tidak larut). Elektroda ini bekerja stabil pada suhu 70°C (Nurhayati, 2008).



Gambar 2.2 Gambar bagian elektroda kalomel jenuh

2.5 Membran ESI

Membran adalah bagian yang terpenting dari ESI. Membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan (Lakshminarayanaiah, 1976). Membran yang digunakan

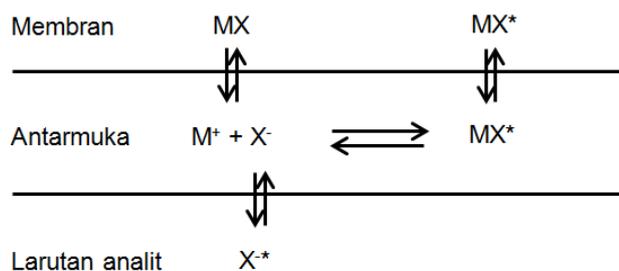
dalam sel elektrokimia dan berfungsi sebagai sensor ion tertentu disebut dengan membran selektif ion (Mulder, 1996).

Berdasarkan jenis membran yang digunakan dalam konstruksinya, ESI dapat digolongkan menjadi 3 bagian, yaitu: elektroda gelas, elektroda membran cair, dan elektroda membran padat. Elektroda gelas terbuat dari tabung gelas inert yang terletak pada bagian bawah dengan formula tertentu. Tabung tersebut diisi dengan buffer elektrolit pada pH dan kekuatan ion yang konstan. Elektroda gelas spesifik terhadap ion hidrogen sampai pada pH 9. Di atas pH 9, elektroda gelas menjadi lebih respon terhadap ion Na^+ (Skoog, *et al*, 1998).

Elektroda membran cair adalah jenis ESI yang tersusun oleh permukaan tipis cairan organik yang diadsorpsikan pada permukaan bahan aktif (material konduktor). Jika permukaan elektroda membran cair hanya terdiri dari pelarut murni yang bersifat inert (seperti CCl_4), maka tidak akan timbul potensial sehingga tidak ada respon terhadap kation maupun anion. Selektifitas elektroda membran cair bergantung kepada struktur carier (yang tidak larut dalam air) dan pelarut yang digunakan. Elektroda membran padat menggunakan garam anorganik yang tidak larut dalam air sebagai bahan membrannya. Elektroda membran padat dapat bersifat homogen maupun heterogen. Pada kedua tipe tersebut, potensial terjadi pada permukaan membran karena proses pertukaran ion (Skoog, *et al*, 1998).

ESI dapat bekerja bila timbul beda potensial pada antarmuka membran-larutan analit. Potensial listrik yang timbul merupakan potensial membran yang memisahkan dua larutan elektrolit yang konsentrasinya berbeda. Saat pengukuran, sisi luar dari membran ESI mengadakan kontak dengan larutan yang mengandung ion yang dianalisis, dan bagian dalamnya mengadakan kontak dengan larutan yang mempunyai aktifitas ion tetap yang mengadakan kontak

dengan elektroda pembanding yang sesuai (Laitenan dan Harris, 1975 dalam Yulianingsih, 2007). Reaksi pertukaran ion pada antarmuka membran-larutan analit dinyatakan pada gambar 2.3.



Gambar 2.3 Mekanisme reaksi pertukaran ion (Bailey, 1976)

Sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan, bahan aktif membran (MX) akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas (M⁺ dan X⁻) pada antarmuka membran-larutan. Hal ini menyebabkan permukaan membran bermuatan positif sehingga anion-anion dari ion yang sejenis (X⁻) dari larutan bermigrasi menuju permukaan membran. Ion-ion (X⁻) tersebut saling menggantikan posisinya untuk berikatan dengan gugus tetap membran (M⁺). Reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran ini akan berlangsung terus menerus hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia ditunjukkan dengan tanda (*) pada bahan aktif dan ion-ion bebas. Kesetimbangan ini akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran-larutan (Bailey, 1976).

Menurut Lakshminarayanaiah (1976), membran selektif ion akan memiliki sensitivitas dan selektivitas yang baik terhadap ion yang disensornya apabila mempunyai sifat antara lain:

- Hidrofobik, tetapan dielektriknya tinggi

- b) Menghantarkan listrik meskipun kecil ($\approx 106 (\Omega\text{cm})^{-1}$) yang ditimbulkan migrasi ion-ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah yang kerapatan muatannya tinggi
- c) Fluks perpindahan kecil sekali, dapat dicapai dengan penggunaan bahan pendukung PVC - pemlastis
- d) Bersifat lentur (fleksibel) sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi, meskipun mobilitas bukan merupakan factor utama yang menentukan selektivitas ESI
- e) Stabil terhadap pH larutan yang mengandung bahan organik dan oksidator

Membran elektroda terdiri dari bahan aktif, bahan pendukung polimer (PVC), pemlastis, dan pelarut yang mampu melarutkan semua bahan sehingga didapatkan membran yang homogen. Sensitivitas dan selektivitas membran dipengaruhi oleh jumlah bahan aktif dan perbandingan berat pemlastis : PVC. Perbandingan berat pemlastis : PVC pada umumnya 2:1 (Vlascici dkk, 2006; Shamsipur dkk, 2007). Komposisi optimum membran dapat diperkirakan dengan mencari harga parameter kelarutan dalam bahan aktif membran (d_e) yang harganya sama dengan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran (d_m), $d_e - d_m = 0$, harga d_m diperoleh dari persamaan 2.9 (Nielsen dan Hansen, 1976).

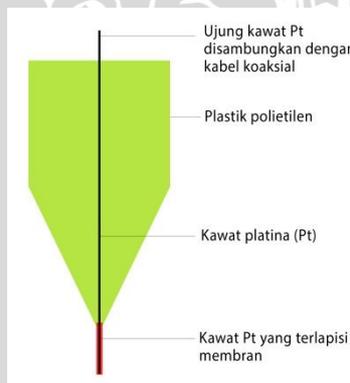
$$d_m = (W_{\text{PVC}} \times d_{\text{PVC}}) + (W_{\text{pemlastis}} \times d_{\text{pemlastis}}) \quad (2.9)$$

W_{PVC} adalah % berat PVC, $W_{\text{pemlastis}}$ adalah % berat pemlastis, d_e adalah parameter kelarutan bahan aktif $(\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$, d_m adalah parameter kelarutan bahan pendukung membran $(\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$, dan d_{PVC} adalah parameter kelarutan PVC $(\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$.

2.6 Konstruksi ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI tipe kawat terlapis merupakan penyederhanaan dari konstruksi ESI tipe tabung. ESI tipe kawat terlapis mengganti sistem pembanding dalam dengan menggunakan konduktor elektronik berupa kawat platina. Elektroda kawat terlapis merupakan sebuah tipe ESI dimana bahan elektroaktif digabungkan dalam membran polimer tipis berpendukung secara langsung pada konduktor logam. Substrat dalam elektroda kawat terlapis biasanya kawat platina, tetapi perak, tembaga dan grafit juga dapat digunakan. Elektroda kawat terlapis dibuat dengan merendam sebuah kawat logam dalam larutan dari campuran logam. (Wygladacs,2005).

Elektroda tipe kawat terlapis menggunakan kawat platina (Pt) sebagai bahan elektroda. Sebagai elektroda pembanding dalamnya digunakan kawat Pt yang merupakan logam inert yang tidak mudah bereaksi dalam berbagai larutan (Lakshminarayanaiah,1976; Bauer,1978).



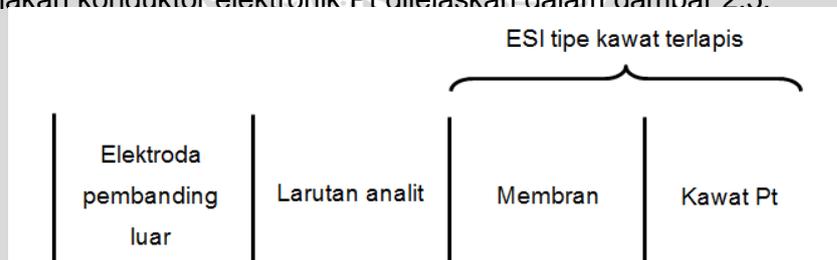
Gambar 2.4 Konstruksi ESI tipe kawat terlapis

Kelebihan ESI tipe kawat terlapis antara lain karakteristik sama dan terkadang lebih baik jika dibandingkan dengan ESI tipe tabung, berukuran kecil (\varnothing 1-2 mm), hanya membutuhkan volume sampel yang sedikit, konstruksinya sederhana sehingga mudah dibuat, harga relatif lebih murah, dapat digunakan

sekali pakai (*disposable*), serta dapat digunakan dalam posisi miring yang sesuai digunakan untuk pengukuran *in vivo* dengan usia pemakaian lebih dari 6 bulan (Atikah, 2005).

Bailey (1976) mengungkapkan bahwa ESI tipe kawat terlapis memiliki kelemahan secara teoritis yaitu sistem redoks yang terjadi pada antarmuka konduktor-membran belum diketahui dan harganya tidak menentu. Selama pengukuran potensiometri menunjukkan harga E° tidak tetap. Beberapa pelarut organik yang digunakan dalam pembuatan membran ESI dapat melarutkan sebagian air, menimbulkan potensial asimetris. Kelemahan ini dapat diatasi dengan pembuatan kurva standar pengukuran sebagai standar pengukuran secara potensiometri yang diukur selama 7 hari pengamatan (Cunningham 1986).

Skema pengukuran ion menggunakan ESI tipe kawat terlapis yang menggunakan konduktor elektronik Pt dielaskan dalam gambar 2.5.

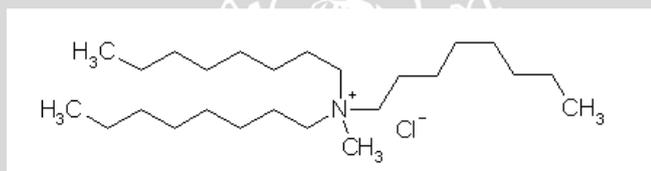


Gambar 2.5 Skema pengukuran sel ESI tipe kawat terlapis (IUPAC, 1997)

2.7 Bahan Aktif Membran

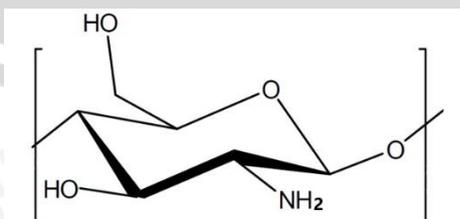
Sebagai bahan aktif membran digunakan senyawa ammonium kwartener alifatik 336-Cl dan kitosan. Aliquat 336-Cl (metil trioktil ammonium klorida) merupakan bahan berkonsistensi kental dengan rumus kimia $C_{25}H_{54}NCl$. Aliquat 336-Cl merupakan garam ammonium kwartener yang tidak larut air, berantai panjang, dan mempunyai berat molekul yang besar. Senyawa ini berfungsi

sebagai cairan penukar ion karena dapat berdisosiasi membentuk senyawa ammonium yang bermuatan positif (+) sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain (Cognis, 2006). Aliquat 336-Cl mempunyai rantai panjang dan bermolekul besar sehingga tidak larut dalam air. Bahan ini banyak digunakan sebagai ekstraksi pelarut secara luas, sehingga mudah diperoleh serta dapat berikatan secara selektif dengan anion. Aliquat 336-Cl mempunyai parameter kelarutan sebesar $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, kelarutannya dalam air adalah sebesar 10g/L, titik didih 132°C , dan densitas 0,884 g/mL (Puspita, 2010). Struktur kimia aliuquat 336-Cl ditunjukkan oleh gambar 2.6.



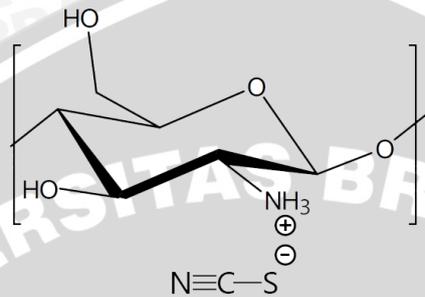
Gambar 2.6 Struktur kimia aliuquat 336-Cl

Kitosan adalah suatu polisakarida yang diperoleh melalui deasetilasi kitin. Meskipun strukturnya mirip kitin, kitosan memiliki sifat yang berbeda. Kitosan tidak dapat larut dalam air tetapi larut dalam pelarut asam dengan pH di bawah nilai pKa (6,3). Untuk melarutkan kitosan dibutuhkan larutan asam yang mengubah gugus NH_2 (tidak larut) menjadi gugus NH_3^+ yang larut dalam air. Asam yang umumnya digunakan adalah asam asetat dengan konsentrasi 1-4% (%) tergantung dari banyaknya polimer kitosan yang digunakan (Ravindra et al., 1997).



Gambar 2.7 Struktur kimia kitosan

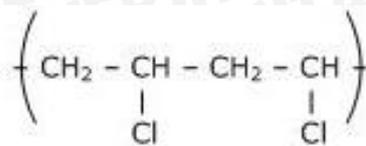
Pada penelitian Ledyastuti (2007), kitosan dapat digunakan untuk mendeteksi ion tiosianat dikarenakan ion tiosianat dari larutan akan terikat pada NH_3^+ dari kitosan melalui ikatan elektrostatik. Interaksi ion antara $-\text{NH}_3^+$ dari kitosan dengan tiosianat ditunjukkan oleh gambar 2.8.



Gambar 2.8 Interaksi ion antara $-\text{NH}_3^+$ dari kitosan dengan tiosianat

2.8 Bahan Pendukung

Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC (Vesely et al., 1978). Fungsi PVC adalah sebagai matriks polimer yang akan membentuk sebuah fasa membran yang tidak larut dalam air, tidak mudah menguap dan larutan organik yang akan melarutkan bahan aktif. Bahan ini merupakan polimer yang memiliki parameter kelarutan sebesar $9,45 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$, secara umum digunakan sebagai matriks pada ESI karena sifatnya yang kaku, tahan terhadap pelarut, dan berpori-pori kecil, mempunyai sifat fisik yang baik, tahan terhadap bahan kimia serta mampu bercampur dengan bahan elektroaktif maupun pelarut (Brandrup et al., 1998). PVC yang didagangkan pada umumnya amorf, ataktik, mempunyai segmen kristalin sindiotaktik, memiliki temperatur transisi gelas (T_g) relatif tinggi ($80 \text{ }^\circ\text{C}$). Derajat kristalinitas dari PVC ini diperlukan agar membran bersifat permeable dan fleksibel. PVC juga menunjukkan stabilitas yang baik terhadap bahan kimia dan air (Kesting, 1985). Struktur kimia PVC ditunjukkan oleh gambar 2.9.

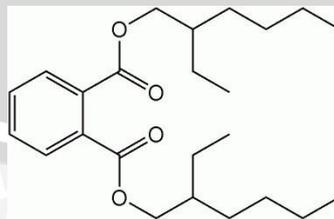


Gambar 2.9 Struktur kimia PVC

Komposisi membran pendukung polimer yang biasa digunakan adalah 30 – 33 % (b/b) PVC dan 60 – 66 % (b/b) pemlastis, umumnya komposisi tersebut menghasilkan sifat fisik dan mobilitas ion analit optimal (Faridbod *et al.*, 2008).

2.9 Bahan Pemlastis

Pemlastis adalah bahan yang ditambahkan pada polimer agar diperoleh sifat-sifat polimer membran mempunyai rantai fleksibel dan membran lebih selektif terhadap ion analit. Bahan ini biasanya berupa pelarut organik dengan titik didih tinggi yang ditambahkan pada polimer kaku untuk meningkatkan fleksibilitasnya. Interaksi yang terjadi antara pemlastis dengan polimer adalah ikatan kovalen. Pemlastis dapat mengurangi suhu transisi-gelas pada membran (Hallstar, 2007). Pemlastis yang digunakan adalah dioktilftalat (DOP) yang merupakan senyawa organik dengan viskositas tinggi (81,4 cp) pada temperature 20°C. Berat molekul DOP sebesar 390,56 g/mol dan tidak larut dalam air (Sax and Lewis, 1978). Gambar struktur DOP ditunjukkan pada gambar 2.10.



Gambar 2.10 Struktur kimia DOP

DOP memiliki nilai parameter kelarutan sebesar $7,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (Vijayendran et al., 2001). Penambahan pemlastis pada polimer dapat mengurangi gesekan antar molekul dan memudahkan gesekan molekul satu dengan yang lain sehingga menyebabkan polimer bersifat lentur. Pemlastis bekerja dengan menyisipkan dirinya di antara cincin-cincin polimer, sehingga membentuk volume bebas polimer yang mengakibatkan penurunan T_g dan meningkatkan fleksibilitasnya (Sophia, 2006). Interaksi yang terjadi antara DOP dan PVC adalah ikatan hidrogen antara gugus $C=O$ ester pada pemlastis dan gugus $CHCl$ pada PVC (Gamaik and Swaminathan, 1996).

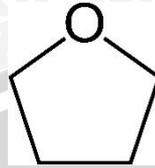
2.10 Pelarut Membran

Pelarut yang digunakan sebagai pelarut membran harus memenuhi persyaratan tertentu, yaitu (Guenther, 1987):

- a) Bersifat selektif
- b) Mempunyai titik didih yang cukup rendah
- c) Bersifat *inert*.
- d) Murah dan mudah didapatkan

Pelarut membran yang digunakan dalam penelitian ini adalah THF (tetrahidrofur). THF memiliki nilai parameter kelarutan sebesar $9,52 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (Derek and Charles, 2002), termasuk dalam molekul eter yang paling polar. Rumus kimia THF adalah $(CH_2)_4O$, memiliki: titik didih 66°C , berat molekul $72,12 \text{ g/mol}$, larut dalam air, densitas $2,5 \text{ g/L}$ dan tetapan dielektrik $7,6$. THF sering digunakan sebagai pelarut dalam pembuatan tinta, polimer dan resin (McGraw-Hill, 2003). Tetrahidrofur dengan rumus molekul C_4H_8O memiliki nama lain: oksida butilen, siklotetrametilen, oksida siklotetrametilen, dietilen oksida 1,4-epoksibutana,

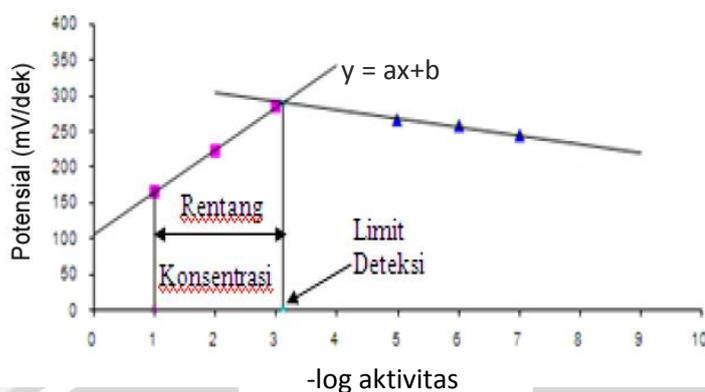
furandin, hidrofuran, oksasiklopentana, oksplen dan THF (Bjerke, 2006). Gambar struktur THF ditunjukkan pada gambar 2.11.



Gambar 2.11 Struktur kimia tetrahidrofuran

2.11 Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi

Faktor Nernst dari suatu ESI ditunjukkan oleh kemiringan (slope) pada garis lurus yang diperoleh dari grafik hubungan antara E (mV) sebagai sumbu y dengan $-\log$ aktivitas SCN^- sebagai sumbu x. Grafik yang diperoleh akan memenuhi persamaan regresi linier $y=ax+b$ merupakan garis lurus pada selang konsentrasi tertentu. Grafik hubungan $-\log$ aktivitas SCN^- dan potensial ditunjukkan oleh gambar 2.10. Slope atau kemiringan (a) yang dihasilkan merupakan harga faktor Nernst, sedangkan b adalah nilai intersep. Harga faktor Nernst suatu ESI untuk anion monovalen SCN^- sebesar $59,2 \pm 10\%$ mV/dekade konsentrasi dan masih dapat digunakan jika harga tersebut mempunyai kedapatulangan (reproduksibilitas) yang cukup baik. Harga faktor Nernst dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu larutan pembanding dalam dan sifat hidrofobitas bahan aktif dalam membran yang menyebabkan bahan aktif terdistribusi dalam membran (fasa non polar) maupun dalam fasa air (polar) (Atikah, 1994).



Gambar 2.12 Grafik hubungan $-\log$ aktivitas SCN^- dan potensial

Kisaran konsentrasi pengukuran merupakan rentang konsentrasi yang masih berada pada daerah linier. Kisaran konsentrasi pengukuran ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari kurva E(mV) terhadap $-\log$ [analit] berupa garis lurus yang memenuhi persamaan Nernst. ESI yang ideal memiliki kisaran konsentrasi yang lebar antara 10^{-6} - 10^{-1} M (Wroblewski, 2005).

2.12 Waktu Perendaman

Waktu perendaman merupakan waktu yang diperlukan untuk mengkondisikan ESI untuk memperoleh harga potensial yang stabil. Adanya gugus NH_3^+ pada kondisi yang cukup dapat menjadikan kitosan sebagai ionofor dalam membran ESI untuk mengikat ion karboksilat dalam larutan *dopping* dengan membentuk asosiasi ion pada saat perendaman (Kurniati, 2011). Kualitas suatu ESI, salah satunya dipengaruhi oleh waktu perendaman yang ditunjukkan oleh harga faktor Nernst. Perendaman berfungsi untuk menjenuhkan membran dengan ion tiosianat yang akan disensor dan memfasilitasi terjadinya reaksi disosiasi sehingga membran dapat merespon ion tiosianat dalam larutan analit dan dapat dengan mudah mencapai kesetimbangan saat proses pertukaran ion (Budi, 2012).

Perendaman digunakan untuk mengoptimalkan kinerja membran ESI. Semakin optimal waktu perendaman yang dilakukan, maka sensitifitas ESI akan semakin meningkat. Perendaman juga dibutuhkan untuk menjenuhkan membran ESI. Kondisi membran yang jenuh dengan larutan uji akan meningkatkan sensitifitas dengan ion yang disensornya, sehingga respon ESI akan berlangsung dengan cepat (Ardiansyah, 2013).

