

BAB VI

PEMBAHASAN

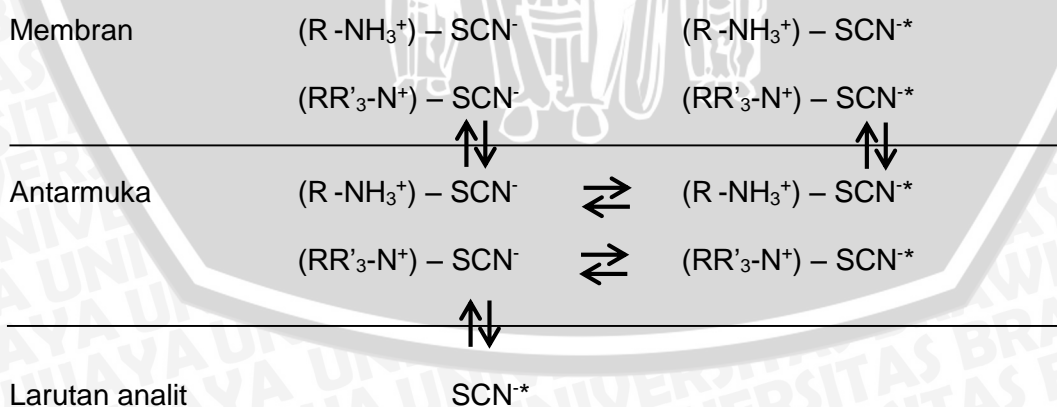
6.1 Elektroda Sensor Potensiometri Tiosianat Tipe Kawat Terlapis

Pada penelitian ini digunakan elektroda sensor potensiometri tiosianat tipe kawat terlapis yang terdiri dari konektor penghubung ke potensiometer pada bagian atas, plastik polietilen pada bagian bawah elektroda, dan kawat platina yang terbuka, yang pada bagian bawah dilapisi membran. Tipe elektroda ini memiliki bentuk yang ringan dan mudah dibuat.

6.2 Pembuatan Membran Elektroda Sensor Potensiometri Tiosianat

Pada penelitian sebelumnya oleh Fritanti (2009) telah dibuat ESI tiosianat dengan komponen bahan aktif penyusun membran aliquat 336, dan oleh Budi (2012) dibuat ESI Tiosianat dengan komponen bahan aktif penyusun kitosan. Pada penelitian kali ini, membran dibuat dengan menggunakan dua bahan aktif penyusun membran, pertama adalah pembuatan aliquat 336-tiosianat sehingga terjadi penggantian Cl^- dan SCN^- seperti pada persamaan 4.1, yang kedua adalah pembuatan kitosan cair dari kitosan serbuk yang dilarutkan dalam asam asetat 3% (v/v), dan yang ketiga adalah persiapan membran dengan mencampur aliquat 336-tiosianat, kitosan, PVC, dan pemlastis DOP dengan berat total 1 g di atas pengaduk magnetik. Keunggulan aliquat 336 dan kitosan sebagai carrier membran karena memiliki aktifitas penukar ion dan berdisosiasi membentuk senyawa amonium bermuatan positif sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain.

Mekanisme pertukaran ion tiosianat (SCN^-) pada antar muka membran dengan larutan yang terjadi pada ESI tiosianat didasarkan pada reaksi pertukaran ion. Diawali dari sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan analit menyebabkan sisi aktif membran kitosan (R-NH_3^+)– SCN^- mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas (R-NH_3^+) dan SCN^- , serta membran aliquat 336 ($\text{RR}'_3\text{-N}^+$)– SCN^- mengalami disosiasi menjadi ($\text{RR}'_3\text{-N}^+$) dan SCN^- pada antar muka membran. Keadaan ini mengakibatkan membran bermuatan positif karena adanya gugus ionik bermuatan tetap yaitu (R-NH_3^+) dan ($\text{RR}'_3\text{-N}^+$). Hal ini menyebabkan ion-ion SCN^- dari larutan analit, ditunjukkan dengan tanda (*) akan bermigrasi menuju ke lapisan antarmuka dan akan berikatan dengan gugus tetap membran (R-NH_3^+) dan ($\text{RR}'_3\text{-N}^+$) menggantikan posisi ion SCN^- . Reaksi pertukaran ini akan berlangsung terus menerus hingga mencapai kesetimbangan kimia dan menghasilkan beda potensial pada lapisan antar muka yang ditentukan oleh besarnya aktivitas ion SCN^- yang berasal dari dalam larutan analit. Mekanisme pertukaran ion (SCN^-) pada antarmuka membran dengan larutan ditunjukkan pada gambar 6.1.



Gambar 6.1 Mekanisme pertukaran ion SCN^- pada antarmuka membran-larutan

Keunggulan kitosan sebagai carrier karena kitosan memiliki pasangan elektron bebas gugus amin ($-NH_2$). NH_2 akan terprotonasi menjadi NH_3^+ sehingga dapat berfungsi sebagai penukar anion. Kitosan yang digunakan adalah kitosan cair. Kitosan cair dibuat dengan cara melarutkan kitosan serbuk dengan larutan asam asetat 3% (v/v). Penggunaan asam asetat 3% (v/v) dikarenakan kitosan bersifat basa kuat, sehingga diperlukan sejumlah asam untuk membentuk polimer kationik. Selain itu, protonasi gugus amin terjadi pada pH rendah sehingga kitosan akan mudah larut dalam larutan asam (Dunn *et al.*, 1997).

Bahan lain yang digunakan adalah polimer PVC dan pemlastis DOP. Penggunaan PVC ini bertujuan untuk mendapatkan membran yang kuat dan tidak mudah terdegradasi. PVC memiliki sifat hidrofobik dan mempunyai kemampuan menyerap air sangat kecil yaitu kurang dari 0,1 % (Enggin, 2002), oleh karena itu penambahan PVC akan meningkatkan kekuatan mekanik membran. Penggunaan DOP karena DOP memiliki sifat non volatil sebagai pemlastis bahan elektroaktif dan dapat menurunkan temperatur transisi gelas (T_g) dari PVC yang relatif tinggi yaitu $81^\circ C$, dengan penambahan DOP diharapkan dapat menghasilkan membran yang lentur dan tidak kaku. Kelenturan membran ini akan menyebabkan pergerakan ion-ion tiosianat semakin mudah untuk pertukaran ion pada antar muka dan akan meningkatkan konduktivitas membran, serta mempermudah tercapainya proses kesetimbangan.

6.3 Optimasi Komposisi Membran

Pada penelitian ini dibuat 3 perbandingan komposisi membran dengan menggunakan dua macam bahan aktif penyusun membran yaitu kitosan serta aliat 336-SCN⁻, bahan pendukung PVC, DOP, dan THF dengan perbandingan

1:3 (b/v) sebagai pelarut. Penggunaan dua macam bahan aktif penyusun membran menghasilkan kapasitas tukar ion yang baik, sehingga meningkatkan kemampuan membran dalam proses pertukaran ion. Selain itu kombinasi dua macam bahan aktif penyusun membran akan meningkatkan kecepatan pertukaran ion pada antarmuka sehingga konduktifitas dan sensitifitas membran meningkat, yang ditandai dengan nilai faktor *Nernst* mendekati teoritis. Sesuai dengan tabel 5.1, komposisi yang mendekati nilai faktor *Nernst* teoritis terdapat pada komposisi membran A, yaitu perbandingan kitosan : aliquid-SCN⁻ : PVC : DOP (3 : 0,5 : 36,5 : 60) dengan nilai faktor *Nernst* sebesar 59,29 mv/dekade konsentrasi, yang mendekati nilai faktor *Nernst* teoritis sebesar 59,2 mv/dekade konsentrasi. Sedangkan komposisi membran B dan C memiliki nilai faktor *Nernst* lebih rendah dari membran A yaitu masing-masing sebesar 60,49 dan 62,9 mv/dekade konsentrasi.

Komposisi membran B memiliki perbandingan kitosan : aliquid-SCN⁻ : PVC : DOP (4 : 0,5 : 35,5 : 60) menghasilkan faktor *Nernst* sebesar 60,49 mv/dekade konsentrasi dengan rentang konsentrasi 10^{-5} - 10^{-1} M. Nilai faktor *Nernst* yang dihasilkan berada dalam rentang faktor *Nernst* teoritis, namun lebih rendah daripada membran A. Nilai R^2 yang dihasilkan membran B sebesar 0,975, menandakan korelasi hubungan beda potensial (mV) dengan $-\log$ aktivitas SCN⁻ cukup tinggi.

Komposisi membran C memiliki perbandingan kitosan : aliquid-SCN⁻ : PVC : DOP (5 : 0,5 : 36 : 58,5) menghasilkan faktor *Nernst* sebesar 62,9 mv/dekade konsentrasi dengan rentang konsentrasi 10^{-5} - 10^{-1} M. Nilai faktor *Nernst* yang dihasilkan berada dalam rentang faktor *Nernst* teoritis, namun lebih rendah daripada membran A. Nilai R^2 yang dihasilkan membran C sebesar 0,991

menandakan korelasi hubungan beda potensial (mV) dengan $-\log$ aktivitas SCN⁻ kuat, artinya peningkatan beda potensial berkaitan dengan peningkatan $-\log$ aktivitas SCN⁻. Semakin besar aktivitas ion, maka potensial yang didapat akan semakin besar pula. Nilai faktor *Nernst* membran C paling jauh dari nilai faktor *Nernst* teoritis, membran C memiliki komposisi jumlah kitosan paling banyak, menurut Feerzet (2004), jumlah kitosan sebagai bahan aktif penyusun membran yang terlalu banyak akan menjadikan membran kurang hidrofobik, sehingga mudah mengalami *swelling* dengan adanya pelarut air. *Swelling* terjadi karena air yang masuk ke dalam membran akan menempati ruang bebas polimer kitosan sehingga menyebabkan permeabilitas membran meningkat dan selektivitas membran menurun.

Komposisi membran A memiliki perbandingan kitosan : aliquat-SCN⁻ : PVC : DOP (3 : 0,5 : 36,5 : 60) menghasilkan faktor *Nernst* sebesar 59,29 mv/dekade konsentrasi, paling mendekati nilai faktor *Nernst* teoritis, dengan rentang konsentrasi 10^{-5} - 10^{-1} M. Nilai faktor *Nernst* membran A paling mendekati nilai faktor *Nernst* teoritis, hal ini berarti kapasitas penukar anion membran sudah cukup besar untuk mengikat ion tiosianat. Pada membran A digunakan PVC dengan jumlah lebih besar, sehingga dapat meningkatkan kestabilan mekanik dan meningkatkan konduktivitas membran serta menghasilkan respon yang lebih baik. Jumlah kitosan yang digunakan pada membran A juga tidak terlalu banyak, sehingga menghasilkan membran yang hidrofobik dan lentur sehingga memudahkan pergerakan ion tiosianat yang ada dalam membran dan memudahkan tercapainya kesetimbangan pertukaran ion tiosianat pada lapisan antar muka membran-larutan analit. Nilai R^2 yang dihasilkan membran A sebesar 0,990, memiliki tingkat korelasi yang baik yang menunjukkan semakin besar

aktivitas ion tiosianat, maka beda potensial yang dihasilkan akan semakin besar. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada komposisi membran A dengan perbandingan kitosan : aliquid-SCN⁻ : PVC : DOP (3 : 0,5 : 36,5 : 60) menghasilkan komposisi membran yang paling optimal dengan nilai faktor *Nernst* sebesar 59,29 mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi 10^{-5} - 10^{-1} M dan R^2 sebesar 0,990.

Perbandingan komposisi bahan penyusun membran yang berbeda akan menghasilkan hasil yang berbeda pula, karena diskomposisi elektrik yang berbeda. Penggunaan bahan pendukung juga akan meningkatkan efektifitas membran yang dipakai. Penggunaan bahan dengan perbandingan yang kurang tepat akan mempengaruhi karakteristik membran, seperti kelenturan dan konduktivitas membran yang akan mempengaruhi respon suatu sensor potensiometri terhadap ion-ion dalam larutan analit yang diukur. Penggunaan komposisi yang tepat akan menghasilkan membran yang hidrofobik, homogen, dan memiliki tetapan dielektrik tinggi.

6.4 Optimasi Waktu Perendaman

Kualitas suatu sensor potensiometri, salah satunya dipengaruhi oleh waktu perendaman, yang ditunjukkan oleh nilai faktor *Nernst*. Fungsi perendaman adalah untuk mengurangi resistensi pada membran yang ditandai dengan meningkatnya konduktivitas membran. Membran membutuhkan air untuk berdisosiasi menjadi bentuk ionnya. Lamanya waktu perendaman akan menentukan seberapa optimal proses disosiasi suatu membran menjadi ion-ionnya pada antar muka membran seperti pada gambar 6.1. Selain itu, perendaman juga berfungsi untuk menjenuhkan membran dengan ion tiosianat, yang artinya jumlah ion tiosianat yang berinteraksi dengan kitosan dan aliquid telah mencapai maksimum. Waktu

perendaman yang optimal dapat dicapai apabila apabila nilai faktor *Nernst* yang dihasilkan mendekati nilai faktor *Nernst* teoritis. Nilai faktor *Nernst* yang sesuai dengan teoritis juga menandakan bahwa membran bersifat sensitif terhadap ion yang disensorinya. Perendaman dilakukan pada larutan NH_4SCN konsentrasi tinggi (1M), hal ini dikarenakan membran akan mudah menjadi jenuh sehingga konduktivitas membran akan meningkat dan diperoleh reproduibilitas dan *life time* yang baik. Perendaman juga bertujuan untuk meningkatkan sensitifitas membran terhadap ion tiosianat, sehingga membran bersifat selektif terhadap tiosianat.

Pengukuran dilakukan pada larutan kerja NH_4SCN konsentrasi 10^{-8} - 10^{-1} M didasari pada rekomendasi IUPAC terkait kurva kalibrasi elektroda yang menunjukkan respon linier berkisar antara 10^{-5} - 10^{-1} M (Wrowbleski, 2005). Dengan pengukuran sensor potensiometri pada konsentrasi yang lebih lebar akan terlihat lebih jelas titik puncak grafik, sehingga penentuan rentang konsentrasi linier akan lebih jelas dan mudah.

Membran sensor potensiometri direndam pada larutan NH_4SCN 1 M pada variasi waktu tertentu. Setiap variasi waktu dilakukan pengukuran potensialnya dengan larutan NH_4SCN konsentrasi 10^{-8} - 10^{-1} M. Lama waktu perendaman akan menentukan seberapa optimal proses disosiasi, sehingga memungkinkan terjadinya pertukaran ion di permukaan membran dengan ion tiosianat pada larutan uji. Pada perendaman menit ke 5 sampai 15 menit didapatkan nilai faktor *Nernst* yang menyimpang dari nilai faktor *Nernst* teoritis, hal ini dikarenakan kebutuhan air pada membran belum terpenuhi sehingga proses disosiasi tidak berlangsung sempurna, akibatnya jumlah gugus penukar ion pada permukaan membran tidak sepenuhnya terhidrasi dan interaksi elektrostatik pada membran dan larutan tidak maksimal. Selain itu, membran tidak cukup jenuh untuk

mengenali ion yang disensornya. Apabila membran tidak terdisosiasi secara sempurna, gugus aktif pada kitosan dan alifatik tidak semuanya berubah menjadi kation dan anionnya, sehingga jumlah kation dan anion yang dihasilkan tidak memenuhi kebutuhan ion untuk melakukan pertukaran secara optimal, sehingga tidak dihasilkan nilai yang *Nernstian*. Pada waktu perendaman menit ke 20, 25, dan 30 menit didapatkan nilai faktor *Nernst* yang berada dalam rentang faktor *Nernst* teoritis, dengan nilai faktor *Nernst* masing-masing sebesar 60,9; 59,2; dan 61,7 mv/dekade konsentrasi. Pada perendaman menit ke 20, 25, dan 30 menit, kebutuhan air pada membran telah terpenuhi sehingga terjadi proses disosiasi yang sempurna sehingga meningkatkan konduktivitas membran. Hal ini akan menyebabkan proses pertukaran ion dapat berlangsung cepat sehingga nilai yang dihasilkan bersifat *Nernstian*. Waktu perendaman yang terlalu lama seperti pada menit ke 35, 40, 45, 50, 55, dan 60 menit menyebabkan air yang masuk ke dalam membran melebihi kebutuhan membran untuk melakukan disosiasi, sehingga air memenuhi rongga-rongga di sekitar membran dan pori-pori membran membran sehingga terjadi *swelling*. Hal ini menyebabkan proses pertukaran ion terganggu karena adanya air yang tertahan dalam membran sehingga sensitivitas dari sensor potensiometri berkurang dan menyebabkan nilai faktor *Nernst* menyimpang dari nilai faktor *Nernst* teoritis.

Pada penelitian Fritanti (2010) dibuat elektroda sensor potensiometri tiosianat dengan bahan aktif membran alifatik 336, dihasilkan faktor *Nernst* 58,01 mv/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi $10^{-3} - 10^{-1}$ M dan waktu perendaman optimum selama 60 menit. Pada penelitian Budi (2012) dibuat elektroda sensor potensiometri tiosianat dengan bahan aktif membran kitosan, dihasilkan faktor *Nernst* 59,53 mv/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi $10^{-5} - 10^{-1}$ M dan waktu

perendaman optimum selama 30 menit. Pada penelitian kali ini diperoleh membran elektroda sensor potensiometri tiosianat optimum dengan komposisi perbandingan kitosan : aliquat-SCN⁻ : PVC : DOP (3 : 0,5 : 36,5 : 60)%, dihasilkan faktor *Nernst* sebesar 59,29 mv/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi 10^{-5} – 10^{-1} M dan waktu perendaman optimum selama 25 menit. Nilai faktor *Nernst* yang dihasilkan dari penelitian ini paling mendekati nilai faktor *Nernst* teoritis dibandingkan penelitian terdahulu yang hanya menggunakan satu macam bahan aktif membran. Waktu perendaman yang diperlukan juga lebih singkat yakni 25 menit. Rentang konsentrasi yang didapat lebih baik dari sensor potensiometri tiosianat aliquat 336, namun sebanding dengan sensor potensiometri kitosan.

Berdasarkan hasil dari penelitian ini, semakin banyak jumlah kitosan yang digunakan maka nilai faktor *Nernst* yang dihasilkan akan menjauhi nilai faktor *Nernst* teoritis. Membran A menggunakan kitosan 3% menghasilkan nilai faktor *Nernst* 59,29 mv/dekade konsentrasi, membran B menggunakan kitosan 4% menghasilkan nilai faktor *Nernst* 60,49 mv/dekade konsentrasi, dan membran C menggunakan kitosan 5% menghasilkan nilai faktor *Nernst* 62,9 mv/dekade konsentrasi.

Dari penelitian ini, diperoleh sensor potensiometri tiosianat yang dapat mengidentifikasi tiosianat dengan kadar sebesar 0,58 – 5800 ppm. Sensor potensiometri tiosianat ini dapat digunakan untuk mendeteksi kadar tiosianat di dalam saliva yang mempunyai dosis maksimum sebesar 500 – 3500 ppm/kg BB. Karena itu selanjutnya diperlukan pembuatan suatu alat tes kit tiosianat untuk menentukan kadar tiosianat di dalam saliva.

6.5 Keterbatasan Penelitian

Keterbatasan penelitian ini terjadi pada saat pengukuran potensial larutan dengan sensor potensiometri tiosianat yang sering menghasilkan hasil potensial yang berbeda ketika dilakukan pengulangan pengukuran. Ketebalan membran yang tidak sama dikarenakan viskositas larutan membran saat pembuatan ulang membran tidak sama sehingga mempengaruhi nilai potensial yang terukur pada membran serta menimbulkan variasi nilai faktor *Nernst* pada komposisi membran dan waktu perendaman yang sama. Validasi perlu dilakukan untuk memastikan metode yang digunakan menghasilkan data yang baik dan konstan, perlu dilakukan karakterisasi, pengaruh pH, pengaruh temperatur, dan pengaruh ion asing untuk menghasilkan Sensor potensiometri yang baik. Pengukuran pada sampel air liur juga perlu dilakukan sebagai tindakan aplikatif dari metode analisis yang telah dibuat.

