

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tiosianat

Ion tiosianat sering dijumpai dalam bentuk garamnya. Garam dari tiosianat yang sering dikenal antara lain ammonium tiosianat ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), kalium tiosianat ( $\text{KSCN}$ ), natrium tiosianat ( $\text{NaSCN}$ ), dan merkuri tiosianat ( $\text{HgSCN}$ ). Ion tiosianat dalam bentuk garam cukup stabil terutama sebagai garam alkali daripada bentuk asam tiosianat ( $\text{HSCN}$ ) yang berwujud gas dan tidak berwarna. Asam tiosianat memiliki isomer yaitu asam isotiosianat dan asam rodanida. Asam tiosianat memiliki nilai pKa sebesar 4 (Budi, 2012).

Sumber tiosianat umumnya berasal dari bahan pangan dan gas hidrogen sianida ( $\text{HCN}$ ) asap rokok. Tiosianat yang terdapat pada asap rokok menyebabkan meningkatnya konsentrasi tiosianat dalam plasma. Sehingga peningkatan ini dapat digunakan sebagai penanda jumlah tembakau yang dihisap oleh seseorang. Sedangkan tiosianat yang terdapat pada bahan pangan dapat ditemukan pada singkong, daun singkong, gaplek, gadung, kecipir, rebung, terong, dan pada sayur-sayuran famili *Cruciferae* seperti bunga kol, kubis, sawi dan lobak (Sartini, 2012).

Tiosianat yang masuk ke dalam tubuh merupakan inhibitor kompetitif pada proses pengangkutan iodida ( $\text{I}^-$ ) oleh simporter natrium-iodida, sehingga terjadi defisiensi iodida dalam tubuh dan menyebabkan penurunan produksi hormon tiroid yaitu tiroksin ( $\text{T}_4$ ) dan triiodotironin ( $\text{T}_3$ ). Hormon tiroid berfungsi mengatur aktivitas metabolik dalam tubuh, memacu pertumbuhan dan perkembangan, serta mengontrol sintesis protein terutama pada sel janin.

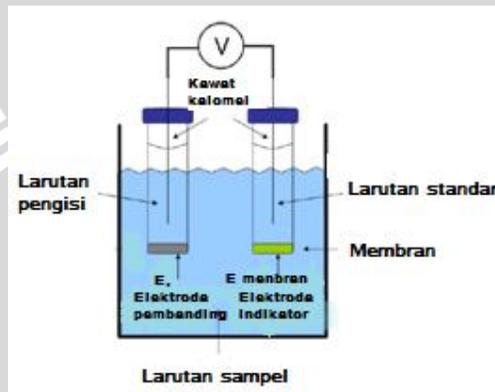
Kurangnya hormon tiroid akibat defisiensi iodida dapat menghambat pertumbuhan, penurunan kecerdasan, dan keterbelakangan atau retardasi mental. Sedangkan pada orang dewasa, keadaan ini ditandai dengan pembesaran kelenjar gondok. Kadar serum tiosianat pada orang dewasa yang dapat menyebabkan risiko tinggi terkena gondok adalah 8-12 mg/L (Listiyawati, 2010).

Beberapa metode yang telah digunakan untuk mengukur kadar tiosianat antara lain spektrofotometri, kromatografi, polarografi, elektroforesis kapiler, amperometri, dan potensiometri. Dari berbagai metode tersebut, elektroda selektif ion merupakan metode yang memiliki sensitivitas tinggi dan rentang dinamik yang luas, khususnya elektroda membran padat (Han *et al.*, 2011).

## 2.2 Potensiometri

Potensiometri adalah pengujian dengan prinsip fisikokimia yang menggunakan peralatan listrik tertentu untuk mengukur adanya beda potensial antar elektroda indikator (Gandjar, 2009). 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 berfungsi 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. Rangkaian alat potensiometri ditunjukkan pada gambar 2.1. Dengan rangkaian alat inilah potensial atau tegangan dari sel elektrokimia diukur. Sel elektrokimia terdiri dari elektroda indikator dan pembanding. Saat elektroda pembanding menghasilkan potensial yang konstan, potensial yang dihasilkan

pada elektroda indikator dapat digunakan sebagai pengukuran jumlah analit dalam larutan sampel (Erin *et al.*, 2000). Potensial yang dihasilkan elektroda disebabkan oleh pemisahan muatan pada permukaan elektroda, dimana terjadi *chemosorption* ion primer dari fase larutan analit menuju permukaan elektroda (Pungor, 2001).

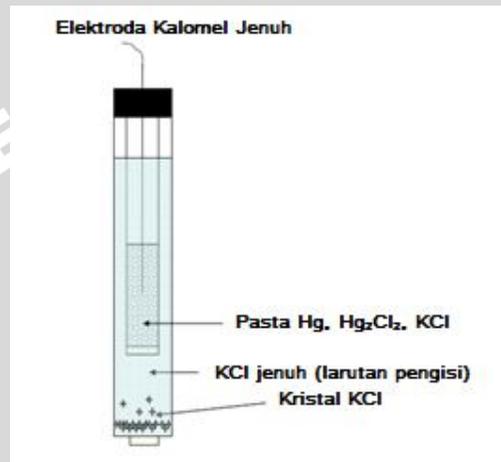


Gambar 2.1 Rangkaian Alat Potensiometri

### 2.3 Elektroda Pembanding

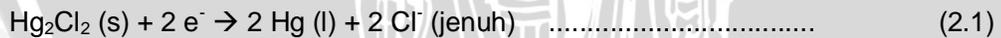
Elektroda pembanding adalah sel paro elektrokimia yang mempunyai potensial tertentu, diketahui dengan pasti dan tidak mempengaruhi larutan sampel (Atikah, 1994). Elektroda pembanding yang sering digunakan dalam potensiometri adalah elektroda kalomel dan elektroda perak-perak klorida (Ag/AgCl). Elektroda perak-perak klorida (Ag/AgCl) merupakan elektroda referensi dengan sistem logam/garam. Elektroda ini banyak digunakan karena mudah dan handal. Elektroda ini dapat dioperasikan pada temperatur lebih dari 100°C. Kelemahan dari elektroda ini adalah sensitif terhadap cahaya. Cahaya menyebabkan AgCl berubah menjadi Ag. Selain itu elektroda ini tidak cocok untuk larutan yang mengandung ion kompleks seperti ion ammonium dan ion sianida (Suryanto, 2007).

Elektroda kalomel jenuh adalah setengah sel yang terdiri dari pasta merkuri klorida ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) yang mengalami kontak dengan logam merkuri. Komponen ini dikelilingi oleh larutan KCl jenuh. Sebuah kawat platinum digunakan untuk memungkinkan terjadinya kontak ke sirkuit eksternal. Skema elektroda kalomel jenuh ditunjukkan pada Gambar 2.2.



**Gambar 2.2** Skema Elektroda Kalomel Jenuh

Nilai  $E^0$  elektroda kalomel jenuh sebesar 0,244 V. Reaksi setengah sel yang terjadi terlihat pada persamaan 2.1 (Erin *et al.*, 2000).



Potensial elektroda kalomel jenuh dapat dinyatakan seperti pada persamaan 2.2 (Bailey, 1976):

$$E_{\text{Hg}/\text{HgCl}} = E^0_{\text{Hg}/\text{HgCl}} \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left( \frac{[\text{HgCl}]}{[\text{Hg}][\text{Cl}^-]} \right) \dots\dots\dots (2.2)$$

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

$[HgCl] = [Hg] = 1$ . Dengan ini maka persamaan 2.2 berubah menjadi persamaan 2.3 (Bailey, 1976):

$$E_{Hg/Hg_2Cl_2} = E^{\circ}_{Hg/Hg_2Cl_2} - (RT/F) \ln [Cl^-] \dots\dots\dots (2.3)$$

Persamaan ini menunjukkan bahwa potensial elektroda tergantung pada aktivitas ion klorida di dalam larutan pengisi. Umumnya elektroda ini 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 yang tidak larut. Elektroda ini mempunyai 2 kelemahan, yaitu temperatur maksimum dimana elektroda ini bekerja stabil adalah 70°C dan pembuatan elektroda ini lebih sulit dibandingkan dengan elektroda Ag/AgCl (Suryanto, 2007).

Berdasarkan analit yang diukur elektroda dapat dibagi menjadi dua kelompok, yaitu elektroda untuk pengukuran ion dan elektroda untuk pengukuran molekul. Sedangkan menurut teori terbaru elektroda juga dapat dibagi menjadi dua kelompok, yaitu elektroda dengan *chemisorption* dan elektroda yang didasarkan pada Nernstian yang ideal. Elektroda dengan *chemisorption* dibagi menjadi tiga jenis, diantaranya adalah elektroda berdasarkan prinsip reaksi asam-basa, elektroda berdasarkan prinsip reaksi presipitasi, dan elektroda berdasarkan prinsip reaksi kompleksasi (Pungor, 2001).

#### 2.4 Elektroda Selektif Ion

Elektroda selektif ion merupakan salah satu sensor kimia yang menggunakan prinsip potensiometri. Elektroda selektif ion (ESI) merupakan

salah satu metode analisis elektrokimia yang dapat digunakan untuk analisis kuantitatif. 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. Pengukuran menggunakan metode elektroda selektif ion tidak perlu melakukan pemisahan terlebih dahulu karena selektivitasnya yang tinggi. Selain itu elektroda selektif ion juga mampu mengukur ion dalam konsentrasi yang cukup rendah. Dalam keperluan analisis, elektroda selektif ion dapat dipergunakan untuk senyawa anorganik, asam amino, bahkan molekul organik. Metode elektroda selektif ion menjadi alternatif pengganti metode analisis yang telah ada karena efisiensi dan kesederhanaan dalam pengukurannya (Purwanto *et al.*, 2011).

Elektroda selektif ion yang telah digunakan untuk mengukur kadar tiosianat yaitu elektroda selektif ion tipe kawat terlapis berbasis aliquid-336 tiosianat dan DOP sebagai *plasticizer*. Komposisi membran dari elektroda selektif ion ini adalah aliquid-336 tiosianat, PVC, dan DOP dengan persentase 4:32:64 (b/b). Dari hasil karakterisasi, diperoleh faktor Nernst yaitu  $58,01 \pm 0,61$  mV/decade konsentrasi dengan rentang konsentrasi  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  M dan batas deteksi  $5,15 \times 10^{-4}$  M atau setara dengan 29,86 ppm. Waktu respon elektroda selektif ion tiosianat ini adalah 105 detik dan usia pakai yang dihasilkan adalah 20 hari (Fritanti, 2010).

Elektroda selektif ion tiosianat lain yang telah ada yaitu elektroda selektif ion tiosianat dengan komposisi kitosan, PVC, dan DOP. Komposisi optimum membran yaitu dengan persentase kitosan:PVC:DOP sebesar 33:25:42 (b/b). Elektroda selektif ion bermembran kitosan memiliki harga faktor Nernst sebesar  $59,53 \pm 0,45$  mV/dekade konsentrasi pada pH 5 buffer fosfat, rentang konsentrasi

pengukuran  $10^{-5} - 10^{-1}$  M, batas deteksi  $7,78 \times 10^{-6}$  M atau setara dengan 0,45 ppm, waktu respon 70 detik dan usia pemakaian 28 hari. Ketelitian dalam pengukuran elektroda selektif ion tiosianat ini ditandai dengan simpangan baku pengukuran sebesar 0,45 dan % simpangan baku sebesar 0,75% (Budi, 2012).

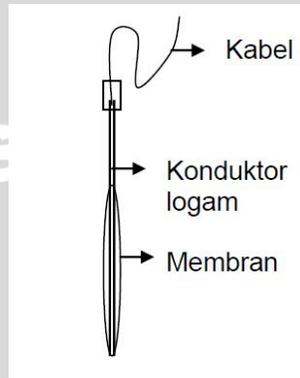
Berdasarkan hasil penelitian Listiyawati (2010), komposisi membran optimum yang didapatkan pada elektroda selektif ion tiosianat dengan komposisi Aliquat-336-SCN, PVC, dan DBP yaitu Aliquat-336-SCN:PVC:DBP sebesar 4:32:64 (b/b). Dari hasil karakterisasi, diperoleh faktor Nernst yaitu  $58,7 \pm 1,25$  mV/decade konsentrasi dengan rentang konsentrasi  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  M atau 58 - 5800 ppm dan batas deteksi  $6,99 \times 10^{-4}$  M atau setara dengan 40,54 ppm. Waktu respon elektroda selektif ion tiosianat ini adalah 30 detik dan usia pakai yang dihasilkan adalah 35 hari (Listiyawati, 2010).

## 2.5 Elektroda Selektif Ion Tipe Kawat Terlapis

Pada umumnya elektroda selektif ion tipe kawat terlapis memakai konduktor elektronik seperti kawat platina, perak, tembaga dan grafit yang dilapisi membran selektif ion. Selain elektroda selektif ion tipe kawat terlapis, elektroda juga memiliki tipe lain yaitu elektroda selektif ion tipe tabung dan elektroda selektif ion tipe pendeteksi gas. Elektroda selektif ion tipe kawat terlapis lebih sederhana dalam hal pembuatan dibandingkan dengan kedua tipe elektroda selektif ion yang lain (Laksminarayanaiah, 1976).

Elektroda selektif ion tipe kawat terlapis merupakan suatu inovasi dalam bidang sensor elektrokimia potensiometri yang dibuat dengan mengganti sistem elektroda pembanding dalam oleh suatu konduktor elektronik berupa kawat platina yang dilapisi oleh membran. Elektroda selektif ion kawat terlapis dibuat

dengan mencelupkan sebuah kawat logam dalam membran dengan komposisi tertentu. Konstruksi elektroda selektif ion tipe kawat terlapis secara sederhana ditunjukkan oleh Gambar 2.3 (Iyabu *et al.*, 2012).



**Gambar 2.3** Konstruksi Elektroda Selektif Ion Tipe Kawat Terlapis (Iyabu *et al.*, 2012)

Skema sel elektroda selektif ion tipe kawat terlapis ditunjukkan oleh Gambar 2.4 (Iyabu *et al.*, 2012).



**Gambar 2.4** Skema Sel Elektroda Selektif Ion Tipe Kawat Terlapis

Berdasarkan penelitian Budi (2012), telah dibuat elektroda selektif ion tiosianat tipe kawat terlapis menggunakan kawat platina, karena kontak elektrik antara kawat platina dengan permukaan membran akan menyebabkan terjadinya respon potensial yang konstan. Kelebihan elektroda selektif ion tipe kawat terlapis ini antara lain sederhana, berukuran kecil dan mudah dibawa. Kawat

platina digunakan karena memiliki sifat inert, mempunyai harga konduktivitas yang baik dan tahan terhadap suhu tinggi.

## 2.6 Membran Elektroda Selektif Ion

Secara ideal membran elektroda selektif ion harus spesifik terhadap ion tertentu dalam larutan analit. Ion dalam analit dapat berupa anion maupun kation. Ketika membran kontak dengan larutan analit, potensial tergantung pada jumlah ion dalam larutan analit yang ditangkap oleh membran. Analit yang digunakan dalam bentuk larutan encer untuk menghindari kontaminasi atau larutnya membran. Tipe dari membran menentukan analit mana yang dapat terdeteksi. Selain itu membran elektroda selektif ion harus memiliki konduktivitas elektronik rendah dan tidak larut dalam analit (Erin *et al.*, 2000).

Berdasarkan bahan pembentuk membran, elektroda selektif ion dibagi menjadi 4 kelompok yaitu elektroda selektif ion membran kaca, elektroda selektif ion membran padat atau kristalin, elektroda selektif ion membran cair, dan elektroda selektif ion membran polimer. Elektroda kaca terdiri dari kaca silikat dan paling dikenal untuk menentukan aktivitas  $H^+$  atau pH. Elektroda selektif ion membran padat terdiri dari garam anorganik yang tidak larut. Elektroda selektif ion membran cair terdiri dari sebuah *ion-exchanger* atau *ionofor* (*carrier ion makrosiklis*) yang dilarutkan dalam membran cair organik kental. Proses pertukaran ion mengarah pada pembentukan potensial di membran. Tanpa *ion-exchanger* atau *ionofor*, ion dalam analit tidak dapat menembus membran. Sebuah alternatif untuk membasahi elektroda membran cair adalah dengan menggunakan membran polimer, yang terdiri dari polimer seperti *polyvinylchloride* (PVC), *plasticizer*, dan pembawa atau penukar ion. Respon

elektroda ini sangat selektif dan elektroda ini telah menggantikan banyak elektroda membran cair. Elektroda polimer telah digunakan untuk menentukan ion seperti  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$  dan  $NO_3^-$  (Erin *et al.*, 2000).

Setiap membran elektroda selektif ion akan memberikan mekanisme yang berbeda untuk timbulnya potensial sesuai dengan jenis dan sifat dari membran. Namun secara umum timbulnya potensial diketahui akibat adanya perbedaan konsentrasi antara dua larutan elektrolit yang dipisahkan oleh membran. Pada membran berpori yang semipermeabel, timbulnya potensial adalah karena terjadinya difusi ion-ion pada antarmuka membran (Gea *et al.*, 2005). Jika terjadi difusi pada antar muka membran, maka besarnya potensial difusi ( $E_{\text{difusi}}$ ) dapat dihitung dengan persamaan 2.4, dimana  $E^\circ$  adalah potensial standar dari elektroda,  $R$  adalah tetapan gas (8,314 J/Kmol),  $T$  adalah suhu kamar ( $25^\circ C$  atau 298 K),  $n$  adalah muatan dari analit,  $F$  adalah tetapan Faraday (96.485  $Cmol^{-1}$ ), dan  $\alpha_x$  adalah aktivitas (konsentrasi) larutan ion (Bailey, 1976).

$$E = E^\circ \pm \frac{2,303 RT}{nF} \log (\alpha_{x\text{-air}}/\alpha_{x\text{-membran}}) \dots\dots\dots (2.4)$$

Faktor Nernst secara teoritis memiliki harga  $2,303 RT/zF$ , dimana  $z$  (sama dengan  $n$  pada persamaan 2.4) adalah muatan ion dari analit yang diukur. Untuk anion monovalen harga faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV/dekade (Primaharinastiti, 2001).

Potensial batas ( $E_b$ ) untuk membran elektroda merupakan potensial yang timbul pada dua permukaan membran, potensial pertama timbul pada antarmuka membran dengan analit ( $E_1$ ), sedangkan potensial kedua timbul pada pada antarmuka membran bagian dalam dengan larutan yang terisi elektroda

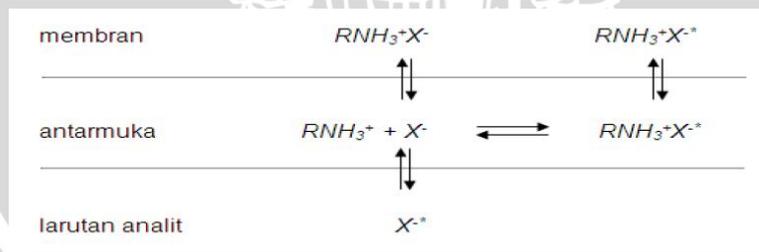
membran ( $E_2$ ). Perbedaan potensial tersebut dapat dihubungkan dengan konsentrasi ion-ion di dalam dan di luar larutan melalui persamaan 2.5 (Iyabu *et al.*, 2012).

$$E_b = E_1 - E_2 \dots\dots\dots (2.5)$$

Reaksi pertukaran ion pada elektroda selektif ion ditunjukkan pada persamaan 2.6.



Pada persamaan 2.3, kation  $Li^+$  menggantikan kation  $K^+$  dari anion organik  $R^-$ , sehingga terjadi perpindahan anion organik  $R^-$  dari membran menuju larutan  $Li^+$  (Erin *et al.*). Dari reaksi pertukaran ion yang terjadi pada membran elektroda selektif ion, mekanismenya dapat dinyatakan pada Gambar 2.5.



**Gambar 2.5** Mekanisme Pertukaran Ion Pada Membran (Iyabu *et al.*, 2012)

**2.7 Komponen Penyusun Membran Elektroda Selektif Ion**

Elektroda selektif ion tiosianat terdiri dari badan elektroda, konduktor elektronik kawat platina (Pt) dan membran sebagai bahan pengenalan. Selektifitas

dari elektroda selektif ion ditentukan oleh komposisi membran. Membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan. Membran pada elektroda selektif ion terdiri dari *carrier* (bahan aktif), bahan pendukung, dan *plasticizer* (Pitoyo, 2014). Membran yang dipergunakan harus bersifat inert terhadap larutan uji, selektif terhadap ion tertentu, memiliki kepekaan yang baik, memenuhi faktor Nernst dan dapat dicetak sesuai ukuran yang diinginkan (Gea *et al.*, 2005). 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 ( $d_m$ ) dengan persamaan 2.7. Sedangkan harga  $d_m$  diperoleh dari persamaan 2.8 (Nielsen dan Hansen, 1976).

$$d_e - d_m = 0 \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

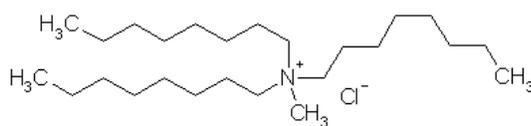
$$d_m = (W_{PVC} \times d_{PVC}) + (W_{plasticizer} \times d_{plasticizer}) \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

$W_{PVC}$  adalah % berat PVC,  $W_{plasticizer}$  adalah % berat *plasticizer*,  $d_e$  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 ( $\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$ .

Sebagai badan elektroda selektif ion dapat digunakan plastik polietilen karena bersifat inert dan merupakan isolator yang baik. Sedangkan konduktor elektronik yang bisa digunakan dalam elektroda selektif ion antara lain kawat platina, perak, tembaga dan grafit. Platina merupakan logam yang memiliki konduktivitas yang baik dan bersifat inert (Pitoyo, 2014).

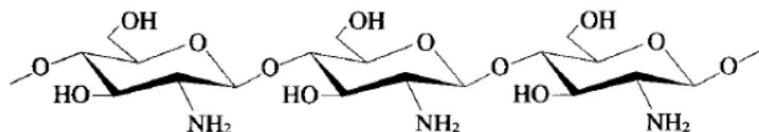
Bahan aktif membran atau *ionofor* dapat berupa penukar ion atau senyawa makrosiklik netral yang memiliki dimensi ukuran molekul dan berongga untuk mengelilingi target ion. Bahan aktif yang disebut juga sebagai *ion carrier* adalah komponen paling penting pada sensor membran polimer terkait dengan selektifitas dan sensitivitas. Femonema tingkat molekuler pada elektroda selektif ion terjadi ketika adanya ikatan antara bahan aktif dan target ion. Perbedaan selektivitas elektroda selektif ion terhadap ion lain disebabkan oleh perbedaan kekuatan ikatan antara bahan aktif yang dipilih dengan variasi ion yang ada (Mishra, 2012). Bahan aktif yang digunakan dapat berupa alquat-336, zeolit maupun kitosan (Budi, 2012).

Sebagai bahan aktif membran digunakan alquat-336-Cl dan kitosan. Aliquat-336 merupakan garam ammonium kuartener tidak larut air. Aliquat-336-Cl dibentuk oleh kation organik yang sangat besar yang dapat berhubungan dengan ion klorida. Aliquat-336 memiliki rentang pH yang lebih lebar daripada ammonium primer, sekunder atau tersier. Oleh karena itu, alquat-336-Cl dapat diaplikasikan pada kondisi pH asam hingga sedikit basa. Berat jenis alquat-336-Cl adalah sekitar  $0,88 \text{ g/cm}^3$  pada suhu  $35^\circ\text{C}$ . Sedangkan berat molekul alquat-336-Cl sebesar  $442 \text{ g/mol}$ . Titik didih alquat-336 sebesar  $132^\circ\text{C}$  dan titik lelehnya  $-14^\circ\text{C}$ . Aliquat-336-Cl memiliki rumus kimia  $\text{CH}_3\text{N}^+[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3$  (BASF, 2013). Struktur kimia alquat-336-Cl ditunjukkan oleh gambar 2.6.

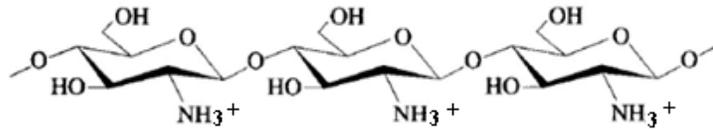


**Gambar 2.6** Struktur Aliquat-336-Cl

Bahan aktif kedua adalah kitosan yang merupakan molekul poliglukosamina yang diperoleh dari deasetilasi kitin. Kitosan telah memenuhi persyaratan sebagai ion induk yang baik. Dalam keadaan murni kitosan bersifat kurang konduktif, namun apabila telah membentuk kompleks dengan logam kitosan menjadi sebaliknya. Kitosan juga mudah dibentuk menjadi membran tipis dan telah banyak digunakan sebagai bahan aktif elektroda selektif ion (Gea *et al.*, 2005). Polimer alam seperti kitosan cukup berpotensi dalam aplikasi membran elektroda selektif ion. Kitosan mudah didapat, dan memiliki stabilitas termal yang tinggi (Pramono *et al.*, 2012). Secara struktural, kitosan adalah kopolimer rantai lurus yang terdiri dari D-glukosamin dan N-asetil-D-glukosamin, yang diperoleh dari deasetilasi parsial kitin. Kelarutan kitosan, biodegradabilitas, reaktivitas, dan adsorpsi substrat tergantung pada jumlah gugus amino terprotonasi dalam rantai polimer. Gugus amino ( $pK_a$  6,2-7,0) akan terprotonasi dalam asam dengan  $pK_a$  kurang dari 6,2, hal ini membuat kitosan menjadi larut. Kitosan tidak larut dalam air, pelarut organik dan basa berair dan larut setelah diaduk di asam seperti asetat, nitrat, klorida, perklorat dan fosfat. Struktur kimia dari polimer kitosan dan kitosan terprotonasi berturut-turut ditunjukkan pada gambar 2.7 dan 2.8 (Elson, 2012).

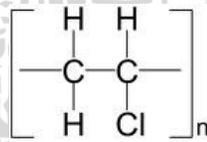


Gambar 2.7 Struktur Polimer Kitosan



**Gambar 2.8** Struktur kitosan terprotonasi

Bahan pendukung yang digunakan adalah polivinilklorida (PVC). Bahan pendukung bertujuan untuk meningkatkann homogenitas membran dan kestabilan mekanik. PVC memiliki sifat hidrofobik dan mempunyai kemampuan mengadsorbsi air sangat kecil yaitu kurang dari 0,1%. Oleh karena itu penambahan PVC akan meningkatkan kekuatan mekanik membran dan mengurangi sifat *swelling* membran. Selain itu hal ini juga karena sifat PVC yang kaku dan mampu bercampur dengan bahan aktif dan pelarut sehingga dapat membentuk sebuah fasa membran yang tidak larut dalam air (Budi, 2012). Struktur kimia PVC ditunjukkan pada gambar 2.8.

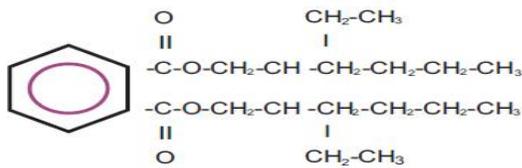


**Gambar 2.9** Struktur Kimia PVC

*Plasticizer* merupakan bahan pendukung yang digunakan untuk meningkatkan elastisitas, fleksibilitas dan fluiditas dari bahan polimer yang digunakan. Secara teknik, penambahan *plasticizer* pada umumnya menurunkan kekuatan kohesi intermolekuler sepanjang rantai polimer sehingga rantai tersebut dapat lebih mudah berpindah ke rantai lainnya dan kekakuan dari polimer akan

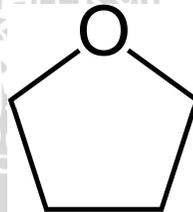
menurun. *Plasticizer* biasanya berupa bahan organik yang bersifat inert dengan titik didih tinggi dan tekanan uap air rendah (Amato *et al.*, 2001). *Plasticizer* harus kompatibel dengan polimer untuk membentuk fase organik yang homogen. *Plasticizer* yang dapat digunakan antara lain benzyl asetat (BA), di-oktil phtalat (DOP), bis (n-oktil) sebesetat (DOS), di-butyl phtalat (DBP), di-butyl sebesetat (DBS), 2-nitrofenil oktil eter (o-BNPOE) dan 2-nitrofenil fenil eter (o-NPPE) (Mishra, 2012).

Bahan *plasticizer* yang digunakan adalah di-oktil phtalat (DOP) ( $C_{24}H_{36}O_4$ ) yang merupakan diester aromatik dengan viskositas tinggi (81,4) pada temperatur 20°C (Pitoyo, 2014). DOP memiliki sifat non volatil sebagai *plasticizer* bahan elektroaktif dan dapat menurunkan temperatur transisi gelas ( $T_g$ ) dari PVC yang relatif tinggi yaitu 81°C (Budi, 2012). DOP adalah cairan berminyak yang tidak berwarna dan berbau, yang sedikit larut dalam air (0,285mg/L pada suhu 240°C), tetapi larut dalam alkohol, heksana dan kompatibel dengan PVC. DOP memiliki berat molekul sebesar 391 g/mol, titik didih sebesar 385°C dan titik leleh -55°C (KLJ, 2004). Dengan penambahan DOP sebagai *plasticizer* diharapkan membran yang dihasilkan lentur dan tidak kaku atau rigid. Fleksibilitas polimer akan menyebabkan pergerakan ion-ion tiosianat semakin mudah untuk pertukaran ion pada antar muka dan akan meningkatkan konduktivitas membran, serta mempermudah tercapainya proses keseimbangan (Budi, 2012). Struktur kimia DOP ditunjukkan pada gambar 2.9.



**Gambar 2.10** Struktur Kimia DOP

Pelarut yang digunakan untuk melarutkan membran adalah tetrahidrofuran (THF). THF adalah suatu larutan eter yang merupakan senyawa organik heterosiklik dengan rumus kimia  $[(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ . THF merupakan larutan eter yang bersifat polar dan umumnya digunakan sebagai pelarut reagen polar. Sifat yang dimiliki THF antara lain cairan dengan viskositas rendah, mampu bercampur dengan air pada suhu ruang, dan berbau khas eter (Pradana, 2013). THF memiliki tetapan dielektrik 7,6, titik didih sebesar  $660^\circ\text{C}$ , dan berat molekul 72,12 g/mol. Fungsi THF dalam pembuatan membran elektroda selektif ion adalah untuk menghomogenkan komponen penyusun membran (Pitoyo, 2014). Struktur kimia dari THF ditunjukkan oleh gambar 2.10.



**Gambar 2.11** Struktur Kimia THF

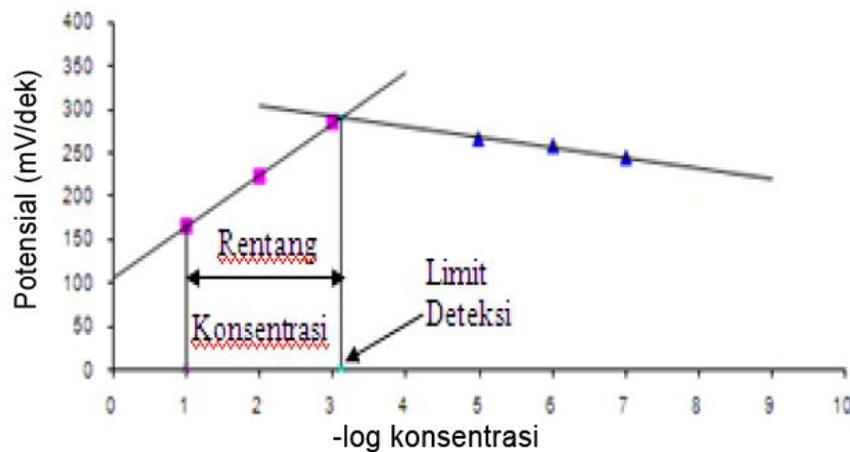
## 2.8 Karakterisasi Sensor Potensiometri

Sifat dasar dari sensor potensiometri meliputi faktor Nernst, rentang konsentrasi, limit deteksi, stabilitas potensial baku kondisional ( $E^\circ$ ) terhadap waktu, reproduibilitas pembuatannya, waktu respon yang cepat (orde detik),

selektif terhadap ion asing serta usia pemakaian yang lama (Kusrini *et al.*, 2013). Karakterisasi sensor potensiometri tiosianat yang akan dilakukan meliputi faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian. Dengan demikian, akan diketahui kualitas sensor potensiometri tiosianat yang dibuat.

### 2.8.1 Faktor Nernst dan Rentang Konsentrasi Linier

Faktor Nernst menunjukkan beda potensial yang spesifik terhadap ion tertentu ketika ion tersebut melewati membran atau kepekaan elektroda terhadap ion tertentu. Faktor Nernst merupakan karakteristik penting dalam menentukan kualitas suatu sensor potensiometri. Faktor Nernst secara teoritis memiliki harga 59,2 mV/dekade konsentrasi (Kunusa, 2011). Selektifitas pengukuran elektroda terhadap suatu ion tertentu dapat dilihat dari harga Faktor Nernst. Faktor Nernst ditentukan dengan cara membuat kurva hubungan  $-\log$  aktifitas ion X terhadap potensial (E) yang ditunjukkan dengan besarnya kemiringan (slope) garis dari kurva linier yang menunjukkan hubungan linier  $y=ax+b$ , dimana y adalah potensial (E), a adalah faktor Nernst, x adalah  $-\log$  aktifitas ion, dan b adalah  $E^{\circ}$  (Deviana *et al.*, 2013). Grafik hubungan antara log aktifitas ion X terhadap potensial (E) ditunjukkan pada gambar 2.11 (Iyabu *et al.*, 2013).



**Gambar 2.11** Grafik hubungan potensial (E) terhadap  $-\log$  konsentrasi

Rentang konsentrasi linier menunjukkan interval dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah suatu analit. Rentang konsentrasi linier ini menunjukkan presisi, akurasi, dan linieritas prosedur analisis yang telah dilakukan (Huber, 2010). Rentang konsentrasi ditentukan dari garis lurus yang diperoleh pada grafik E (mV) dan  $-\log$  aktivitas ion pada rentang konsentrasi tertentu (Huber, 2010). Elektroda selektif ion yang ideal memiliki kisaran konsentrasi yang lebar antara  $10^{-5}$ - $10^{-1}$ M (Wroblewski, 2005).

### 2.8.2 Batas Deteksi

Batas deteksi merupakan jumlah terkecil analit dalam analit yang dapat dideteksi namun tidak harus secara kuantitatif sebagai nilai yang tepat (Huber, 2010). Batas deteksi ditentukan oleh konsentrasi bahan aktif, ion asing, dan partisi komponen membran ke larutan luar. Batas deteksi akan semakin kecil dengan meningkatnya kapasitas penukar ion bahan aktif (Budi, 2012).

Berdasarkan rekomendasi dari IUPAC batas deteksi ditunjukkan oleh bagian persilangan dari dua bagian linier yang diekstrapolasikan dari kurva kalibrasi elektroda selektif ion. Pada penelitian, batas deteksi umumnya terukur pada  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  M. Namun adanya ion asing atau kotoran lain akan menyebabkan batas deteksi turun hingga  $10^{-10}$  M (Wroblewski, 2005). Batas deteksi menunjukkan sensitivitas elektroda yang diperoleh, dengan membuat garis singgung pada fungsi garis lurus dan garis melengkung kurva E (mv) terhadap log a. Kedua garis ini saling memotong pada satu titik, jika titik potong kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan ke absis akan diperoleh konsentrasi batas deteksi. Kurva penentuan batas deteksi dapat dilihat pada gambar 2.11 (Primaharinastiti, 2001).

### 2.8.3 Waktu Respon

Waktu respon adalah waktu yang diperlukan oleh sensor potensiometri untuk mencapai kesetimbangan antara ion  $SCN^-$  dalam analit dan membran yang ditunjukkan dengan harga potensial yang tetap terhadap waktu (Budi, 2012). Sedangkan berdasarkan IUPAC, waktu respon merupakan waktu sesaat yang konstan yang diperoleh saat elektroda selektif ion dan elektroda pembanding dicelupkan pada larutan analit dan waktu konstan sesaat yang pertama dimana potensial sel sama dengan nilai kesetimbangan pada 1 (mV) atau sudah mencapai 90% dari nilai akhir akibat perubahan ion utama (Wroblewski, 2005). Waktu respon bergantung pada konsentrasi analit, struktur elektroda selektif ion (geometri, komposisi dan ketebalan membran) serta adanya ion pengganggu (Primaharinastiti, 2005). Waktu respon yang baik untuk sensor potensiometri yaitu kurang dari 1 menit. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi waktu

respon. Faktor yang memperlambat waktu tanggap antara lain adanya ion pengganggu dalam larutan, dan melarutnya bahan elektroaktif ke dalam fasa cair larutan. Sedangkan faktor yang mempercepat waktu respon yaitu homogenitas larutan dan kecepatan pengadukan. Selain itu waktu respon juga dipengaruhi oleh komposisi membran elektroda selektif ion (Karim *et al.*, 2009).

#### 2.8.4 Usia Pakai

Usia pakai menunjukkan sampai berapa lama sensor potensiometri yang digunakan tetap menjaga karakteristik yang dipunyai oleh sensor potensiometri saat dinyatakan bersifat baik dan Nernstian. Usia pakai suatu elektroda dapat diukur pada saat digunakan dalam pengukuran atau adanya penyimpangan faktor Nernst yang terukur dengan faktor Nernst teoritis. Sensor potensiometri tidak layak lagi untuk digunakan ketika faktor Nernst yang terukur menyimpang terlalu besar dari faktor Nernst teoritis (faktor Nernst  $59,2 \pm 5$  mV/dekade konsentrasi) (Pradana, 2013).