

BAB VI

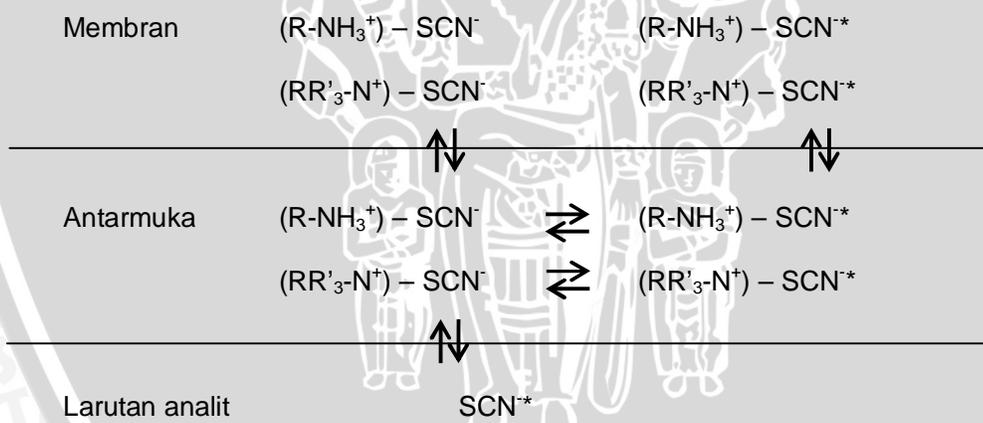
PEMBAHASAN

6.1 Karakterisasi Sensor potensiometri Tiosianat

Karakteristik dasar sensor potensiometri tiosianat merupakan indikator penting untuk menentukan kualitas dari suatu sensor potensiometri. Kualitas tersebut menunjukkan layak tidaknya suatu sensor potensiometri digunakan dalam pengukuran sebagai alat analisis. Karakterisasi sensor potensiometri tiosianat yang ingin ditentukan meliputi faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian. Dengan demikian, akan diketahui kualitas sensor potensiometri tiosianat yang dibuat.

Pada optimasi komposisi membran yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya, diperoleh sensor potensiometri tiosianat dengan komposisi kitosan 3%; aliquid-336-SCN⁻ 0,5%; PVC 36,5%; DOP 60% (b/b) sebagai komposisi yang paling baik. Penggunaan dua macam bahan aktif bertujuan untuk meningkatkan kapasitas penukar ion. Kapasitas tukar ion yang baik akan meningkatkan kemampuan dan kecepatan membran dalam proses pertukaran ion, sehingga diharapkan dapat meningkatkan sensitivitas sensor potensiometri tiosianat. Hasil dari optimasi waktu perendaman sensor potensiometri tiosianat yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya didapatkan waktu perendaman 25 menit sebagai waktu yang optimum untuk perendaman. Waktu perendaman yang optimal akan menentukan kemampuan membran untuk berdisosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran, sehingga terjadi interaksi antara kitosan dan aliquid-336-SCN⁻ dengan SCN⁻. Proses pertukaran SCN⁻ pada antarmuka membran dan larutan diawali pada saat membran bersentuhan langsung dengan

larutan analit, sehingga menyebabkan sisi aktif membran kitosan ($R-NH_3^+$)– SCN^- mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas ($R-NH_3^+$) dan SCN^- , serta membran alikuat-336 (RR'_3-N^+)– SCN^- mengalami disosiasi menjadi (RR'_3-N^+) dan SCN^- . Disosiasi kitosan dan alikuat-336- SCN^- mengakibatkan membran bermuatan positif karena adanya gugus ionik yaitu ($R-NH_3^+$) dan (RR'_3-N^+). Keadaan ini mengakibatkan ion-ion SCN^- dari larutan analit (SCN^{*-}) akan bermigrasi menuju ke lapisan antarmuka dan akan berikatan dengan gugus tetap membran ($R-NH_3^+$) dan (RR'_3-N^+) menggantikan posisi ion SCN^- . Reaksi pertukaran ini akan berlangsung terus menerus hingga mencapai kesetimbangan kimia. Proses pertukaran SCN^- pada antarmuka membran dan larutan ditunjukkan pada gambar 6.1.



Gambar 6.1 Mekanisme Pertukaran Ion SCN^- pada Antarmuka

Membran-Larutan

Pada penelitian ini, dibuat membran dengan komposisi yang sama dan diperlakukan sesuai dengan hasil optimasi waktu perendaman yang diperoleh

dari peneliti pertama. Membran yang dibuat ini digunakan untuk menentukan karakterisasi membran yang berupa faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, dan usia pakai.

6.1.1 Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linier, Dan Batas Deteksi

Faktor Nernst merupakan karakteristik yang penting dalam menentukan kualitas sensor potensiometri tiosianat. Suatu sensor potensiometri dikatakan memiliki kualitas yang baik jika sensor potensiometri tersebut memiliki harga faktor Nernst yang mendekati harga teoritis (59,2 mV/dekade konsentrasi), memiliki rentang konsentrasi linier yang lebar ($10^{-5} - 10^{-1}$ M), dan batas deteksi yang rendah ($10^{-6} - 10^{-5}$ M). Selektifitas pengukuran suatu elektroda terhadap suatu ion tertentu dapat dilihat dari harga faktor Nernst. Faktor Nernst menunjukkan beda potensial yang spesifik terhadap ion tertentu ketika ion tersebut melewati membran atau kepekaan elektroda terhadap ion tertentu.

Dari hasil pengukuran pada Tabel 5.1, sensor potensiometri tiosianat yang dibuat memiliki harga faktor Nernst sebesar 61,36 mV/dekade konsentrasi pada kisaran konsentrasi pengukuran $10^{-5} - 10^{-1}$ M. Harga faktor Nernst yang dihasilkan masih berada dalam rentang harga faktor Nernst yang diperbolehkan yaitu $59,2 \pm 5$ mV/dekade konsentrasi, namun harga yang didapat termasuk pada batas atas faktor Nernst yang dapat diterima (super *Nernstian*). Hal ini dapat disebabkan oleh kurang jenuhnya membran dengan SCN^- akibat waktu perendaman yang kurang optimal. Waktu perendaman yang kurang optimal menyebabkan proses disosiasi bahan aktif membran menjadi kation dan anionnya tidak terjadi secara optimal, sehingga kapaitas penukar ion menjadi berkurang.

Menurut Kusriani *et al* (2013), sensor potensiometri dapat bersifat *Nernstian* dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain waktu perendaman, jumlah air yang terjebak dalam membran, dan komposisi membran yang digunakan harus memiliki homogenitas dan hidrofobisitas yang baik. Pada membran sensor potensiometri tiosianat ini, waktu perendaman yang digunakan adalah waktu perendaman optimum sesuai dengan hasil optimasi yang telah dilakukan sebelumnya yaitu 25 menit. Pada waktu perendaman yang optimum membran selektif ion tiosianat akan jenuh dengan SCN^- , sehingga membran dapat dengan mudah mencapai kesetimbangan saat proses pertukaran ion. Jumlah air yang terjebak di dalam membran erat hubungannya dengan homogenitas komposisi penyusun membran. Membran yang tidak homogen dapat menimbulkan kemungkinan adanya rongga-rongga kosong di dalam atau di antara komponen penyusun membran. Salah satu bahan utama penyusun membran sensor potensiometri tiosianat yaitu kitosan yang mudah bersifat *swelling* saat terkena air. Rongga-rongga kosong yang ditimbulkan akibat kurangnya homogenitas komponen penyusun membran dapat terisi air dan mempengaruhi proses disosiasi gugus aktif kitosan ($-\text{NH}_2$) dalam proses pengikatan gugus ion tiosianat pada antar muka membran. Gangguan pengikatan gugus ion tiosianat oleh kitosan akan menyebabkan beda potensial yang terukur berbeda dengan sebenarnya. Hidrofobisitas yang dimiliki oleh membran ini dapat dikatakan sudah baik karena pembuatan membran berdasarkan pada komposisi membran sensor potensiometri tiosianat yang paling optimum sesuai peneliti sebelumnya yaitu kitosan 3%; alifat-336-tiosianat 0,5%; PVC 36,5%; DOP 60%.

Selain faktor-faktor di atas, kekentalan membran yang dihasilkan pada saat pencelupan kawat juga perlu dipertimbangkan. Kekentalan membran dapat dipengaruhi oleh mudah menguapnya pelarut THF. Kurang rapatnya penutupan membran saat proses pembuatan menyebabkan THF menguap, sehingga membran yang dihasilkan lebih kental konsistensinya. Perbedaan kekentalan pada membran tersebut akan mempengaruhi ketebalan membran saat proses pencelupan kawat.

Akurasi dan presisi merupakan salah satu persyaratan mendasar dalam suatu analisis, maka dari hasil pengukuran pada Tabel 5.1 dihitung nilai presisi dan akurasi. Ketelitian (presisi) dalam pengukuran sensor potensiometri tiosianat ini ditunjukkan dengan besarnya nilai presisi dan koefisien variasi (KV). Presisi digunakan untuk menunjukkan ketelitian nilai hasil pengujian suatu ulangan dengan ulangan lainnya. Hasil pengukuran dikatakan presisi jika nilai KV < 2%. Namun pada pengukuran sensor potensiometri ini diperoleh nilai presisi sebesar 97,91% dengan koefisien variasi (KV) sebesar 2,09%. Hal ini menunjukkan bahwa hasil pengukuran yang dihasilkan kurang presisi dan memiliki variasi hasil > 2%. Sedangkan ketepatan (akurasi) hasil pengukuran ditunjukkan dengan nilai akurasi dan kesalahan relatif. Akurasi merupakan kedekatan hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya dari suatu jumlah yang diukur. Pada penelitian ini perhitungan akurasi dan kesalahan relatif didasarkan pada faktor Nernst teoritis sebesar 59,2 mV/dekade konsentrasi. Akurasi yang didapatkan sebesar 96,35% dengan faktor Nernst lebih besar dari nilai teoritis dan kesalahan relatif sebesar 3,65%. Akurasi yang dihasilkan masih dapat diterima karena kesalahan relatif yang dihasilkan <5%. Hal ini menunjukkan bahwa faktor Nernst yang dihasilkan cukup akurat.

Rentang konsentrasi linier menunjukkan interval dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah suatu analit (Huber, 2010). Sensor potensiometri tiosianat yang dihasilkan memiliki rentang konsentrasi linier yaitu antara 10^{-5} – 10^{-1} M dengan koefisien korelasi 0,990. Berdasarkan hasil tersebut, rentang konsentrasi linier sensor potensiometri tiosianat ini memenuhi rentang konsentrasi yang cukup lebar dengan koefisien korelasi yang mendekati nilai 1.

Batas deteksi merupakan jumlah terkecil analit yang dapat dideteksi secara signifikan (Huber, 2010). Batas deteksi sensor potensiometri tiosianat merupakan konsentrasi terendah dari SCN^- yang dapat memberikan respon terhadap perubahan konsentrasi. Berdasarkan IUPAC, batas deteksi diartikan sebagai perpotongan antara bagian linier dan non linier yang diekstrapolasi dari kurva kalibrasi sensor potensiometri. Pada prakteknya, batas deteksi umumnya terukur pada konsentrasi 10^{-6} – 10^{-5} M (Wroblewski, 2005). Dari hasil pengukuran pada Tabel 5.1, diperoleh batas deteksi yang dapat digunakan untuk analisis kuantitatif SCN^- yaitu $1,99 \times 10^{-6}$ M atau setara dengan 0,12 ppm SCN^- . Berdasarkan gambar 5.1, diketahui bahwa pada rentang konsentrasi linier ditunjukkan dengan persamaan $y = 61,36x + 412,2$, sedangkan daerah non linier ditunjukkan dengan persamaan $y = -33x + 950,2$. Batas deteksi dihitung menggunakan persamaan $y_1=y_2$ yang kemudian diekstrapolasi ke sumbu x dan dicari nilai yang sebenarnya

Menurut penelitian Fritanti (2010) yang membuat sensor potensiometri tiosianat dengan komposisi bahan aliquat-336- SCN^- , PVC, dan DOP diperoleh batas deteksi sebesar $5,15 \times 10^{-4}$ M atau setara dengan 29,86 ppm. Sedangkan pada penelitian yang dilakukan oleh Budi (2012) yang membuat sensor potensiometri tiosianat dengan komposisi bahan kitosan, PVC, dan DOP

diperoleh batas deteksi $7,78 \times 10^{-6}$ M atau setara dengan 0,45 ppm. Dari hasil kedua penelitian tersebut, sensor potensiometri tiosianat yang dibuat pada penelitian ini memiliki batas deteksi yang lebih rendah dari kedua hasil tersebut. Konsentrasi terkecil yang dapat terdeteksi oleh elektroda selktif ion tiosinat ini yaitu $1,99 \times 10^{-6}$ M atau 0,12 ppm. Menurut Warad *et al.*, (2014), konsentrasi tiosianat dalam saliva pada keadaan normal non perokok antara 0,5 - 2 mM atau 29 – 116 ppm dengan rata-rata 1 mM atau 58 ppm. Sedangkan pada perokok berat, konsentrasi tiosianat dalam saliva mencapai 6 mM atau 348 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa sensor potensiometri tiosianat yang dibuat pada penelitian ini dapat digunakan sebagai alat analisis tiosianat dalam saliva dengan konsentrasi yang cukup kecil.

6.1.2 Waktu Respon

Waktu respon merupakan waktu yang diperlukan oleh sensor potensiometri untuk mencapai kesetimbangan antara SCN^- dalam analit dan membran yang ditunjukkan dengan harga potensial yang tetap terhadap waktu (Budi, 2005). Kesetimbangan ini terjadi pada antarmuka larutan tiosianat dengan membran. Dalam proses reaksi tersebut terjadi pertukaran antara SCN^- dalam larutan dengan SCN^- yang berada pada antarmuka membran, hingga jumlah SCN^- pada antarmuka sama dengan SCN^- dalam analit. Pada saat tercapai kesetimbangan maka harga potensial yang dihasilkan akan konstan. Proses pertukaran SCN^- pada antarmuka membran dan larutan ditunjukkan pada Gambar 6.1.

Berdasarkan Tabel 5.2 dan 5.3, dapat diketahui bahwa waktu respon sensor potensiometri tiosianat memiliki waktu respon 60 detik pada rentang

konsentrasi liniernya ($10^{-5} - 10^{-1}$ M). Waktu respon yang dihasilkan tergolong cepat yaitu 60 detik atau 1 menit. Hasil ini sesuai dengan hipotesis bahwa menggunakan dua bahan aktif membran akan meningkatkan kemampuan dan kecepatan membran dalam proses pertukaran ion, sehingga dapat meningkatkan sensitivitas sensor potensiometri tiosianat yang ditandai dengan cepatnya waktu respon yang dicapai. Waktu respon yang diambil merupakan waktu terlama tercapainya harga potensial yang konstan yaitu pada konsentrasi 10^{-5} M. Sedangkan pada konsentrasi 10^{-1} M waktu respon yang diperoleh adalah 10 detik. Dari Tabel 5.3 ditunjukkan bahwa pengukuran larutan analit dengan konsentrasi yang tinggi menghasilkan waktu respon yang lebih cepat dibandingkan dengan larutan analit dengan konsentrasi yang lebih rendah. Hal ini karena pada larutan analit konsentrasi tinggi terdapat lebih banyak SCN^- . Berdasarkan kinetika reaksi pertukaran ion, konsentrasi berbanding lurus dengan kecepatan reaksi. Jadi semakin banyak jumlah SCN^- yang menuju antarmuka membran maka kesetimbangan yang tercapai pada antarmuka membran juga semakin cepat.

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi waktu respon suatu sensor potensiometri antara lain konsentrasi analit, ketebalan membran, adanya ion pengganggu, dan kecepatan pengadukan (Primaharinastiti, 2005). Ketebalan membran berhubungan dengan besarnya kapasitas penukar ion pada antarmuka membran. Semakin tebal membran yang dibuat maka kapasitas penukar ion pada antarmuka membran semakin besar, sehingga ion-ion akan membutuhkan waktu yang lebih lama untuk menempati seluruh bagian antarmuka membran demi mencapai kesetimbangan. Jadi semakin tebal membran yang dibuat maka waktu respon suatu sensor potensiometri juga semakin lama. Adanya ion

pengganggu juga dapat menyebabkan semakin lamanya waktu respon suatu sensor potensiometri karena dengan adanya lebih dari satu ion dalam larutan analit akan menyebabkan semakin lama tercapainya keadaan setimbang. Sedangkan faktor yang mempercepat waktu respon yaitu kecepatan pengadukan. Adanya pengadukan menyebabkan terjadinya pergerakan ion-ion analit dalam larutan. Bergeraknya ion-ion analit akan mempercepat terjadinya keadaan setimbang pada antarmuka membran. Namun pada penelitian ini tidak menggunakan pengadukan pada seluruh pengukuran yang dilakukan. Hal ini kemungkinan berpengaruh pada hasil waktu respon yaitu 60 detik atau 1 menit.

6.1.3 Usia Pakai

Usia pakai menunjukkan sampai berapa lama sensor potensiometri tiosianat yang digunakan tetap terjaga karakteristiknya sama seperti karakteristik saat elektoda selektif ion tersebut dinyatakan bersifat baik dan *Nernstian*. Karakteristik yang tetap terjaga menunjukkan bahwa sensor potensiometri tiosianat masih layak digunakan untuk mengukur larutan analit. Karakter sensor potensiometri yang digunakan untuk penentuan usia pakai adalah faktor Nernst. Usia pakai dilihat dari penyimpangan yang terjadi pada faktor Nernst seiring dengan bertambahnya hari.

Dari Tabel 5.4, ditunjukkan bahwa sensor potensiometri masih bersifat *Nernstian* sampai hari ke-8. Namun pada hari ke-8, faktor Nernst yang dihasilkan sudah pada batas atas dari rentang faktor Nernst teoritis (*Super Nernstian*). Sedangkan pada hari ke-10 (tidak dilakukan pengukuran pada hari ke-9), faktor Nernst sudah menyimpang dari rentang teoritisnya. Namun pada pengukuran hari ke-10 tersebut, koefisien korelasi yang dihasilkan masih

mendekati 1 yaitu 0,996. Koefisien korelasi yang mendekati 1 menunjukkan bahwa masih ada hubungan antara potensial dengan $-\log [\text{SCN}^-]$. Hal ini memungkinkan untuk sensor potensiometri masih tetap bisa digunakan meskipun faktor Nernst sudah menyimpang jauh dari rentang teoritisnya. Nilai faktor Nernst menunjukkan sensitivitas dari suatu sensor potensiometri, sehingga penyimpangan harga faktor Nernst menunjukkan adanya penurunan sensitivitas sensor potensiometri. Pada penelitian ini pengukuran usia pakai hanya dilakukan selama 10 hari pertama sejak pembuatan membran karena keterbatasan waktu penelitian. Apabila dilakukan pengukuran pada hari selanjutnya, dapat diprediksikan bahwa faktor Nernst pada hari selanjutnya dapat kembali masuk dalam rentang faktor Nernst yang dapat diterima. Seperti terlihat pada gambar 5.2 faktor Nernst pada hari ke-10 berada di atas batas atas faktor Nernst teoritis. Sesuai dengan pengaruh waktu terhadap faktor Nernst, nilai faktor Nernst masih dapat turun seiring dengan bertambahnya usia waktu. Hal ini karena pemakaian membran berulang kali dan waktu kontak dengan air yang lama menyebabkan terdegradasinya komponen-komponen membran sensor potensiometri akibat terjadinya *swelling*, khususnya kitosan yang banyak menyerap air. Sifat *swelling* kitosan disebabkan karena air yang berasal dari larutan analit masuk ke dalam membran setelah pemakaian yang berulang kali dan waktu kontak dengan air yang lama. Air yang masuk ke dalam membran mengisi ruang kosong dalam rantai polimer kitosan dan terjebak di dalamnya. Masuknya air ke dalam membran juga menyebabkan molekul-molekul dan ion-ion asing ikut masuk dan mengisi ruang dalam membran, sehingga dapat menurunkan homogenitas membran dan sensitivitas sensor potensiometri.

Pada penelitian sebelumnya oleh Budi (2012) telah dibuat sensor potensiometri tiosianat dengan komposisi membran kitosan:PVC:DOP sebesar 33:25:42 (b/b). Sensor potensiometri bermembran kitosan memiliki harga faktor Nernst sebesar 59, $53 \pm 0,45$ mV pada pH 5 buffer fosfat, rentang konsentrasi pengukuran $10^{-5} - 10^{-1}$ M, batas deteksi $7,78 \times 10^{-6}$ M atau 0,45 ppm, dan waktu respon 70 detik. Sedangkan pada penelitian lain oleh Fritanti (2010) telah dibuat sensor potensiometri tiosianat dengan komposisi membran alikquat-336-SCN⁻:PVC:DOP dengan persentase 4:32:64 (b/b). Dari hasil karakterisasi, diperoleh faktor Nernst yaitu $58,01 \pm 0,61$ mV/dekade konsentrasi dengan rentang konsentrasi 10^{-3} - 10^{-1} M dan batas deteksi $5,15 \times 10^{-4}$ M atau 29,86 ppm. Waktu respon sensor potensiometri tiosianat ini adalah 105 detik. Sehingga jika dibandingkan dengan penelitian lain yang menggunakan satu macam bahan aktif saja, harga faktor Nernst pada penelitian ini sama-sama masih memasuki rentang faktor Nernst teoritis. Rentang konsentrasi yang diperoleh lebih baik daripada sensor potensiometri tiosianat bermembran alikquat-336-SCN⁻ dan sama lebar dengan sensor potensiometri tiosianat bermembran kitosan. Batas deteksi sensor potensiometri ini lebih kecil dan waktu responnya juga lebih cepat dibandingkan dengan kedua elektoda selektif ion tiosianat yang menggunakan satu macam bahan aktif.

6.2 Keterbatasan Penelitian

Keterbatasan penelitian ini mengacu pada kemungkinan terjadinya kesalahan dalam mengukur potensial. Pengukuran berdasarkan waktu respon yang telah ditentukan terkadang masih belum bisa menunjukkan nilai yang konstan. Ketidakstabilan ini dimungkinkan karena potensiometer yang sangat

sensitif terhadap kondisi lingkungan sekitar, sehingga perlu keadaan ruang yang tenang dan menghindari adanya getaran saat pengukuran.

Pada penelitian karakteristik sensor potensiometri tiosianat ini tidak memperhatikan beberapa faktor antara lain suhu larutan, pH larutan dan adanya ion asing. Pada pengukuran yang sebenarnya, faktor-faktor ini dapat berpengaruh pada hasil penelitian. Suhu yang tinggi dapat merusak membran sensor potensiometri, sehingga mengganggu pengukuran. Adanya ion asing dapat mencemari larutan analit dan memperlama waktu respon sensor potensiometri. Selain itu pengukuran usia pakai sensor potensiometri tiosianat yang dilakukan hanya selama sepuluh hari pertama karena keterbatasan waktu penelitian. Sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui usia pakai maksimum yang menunjukkan bahwa sensor potensiometri tiosianat benar-benar sudah tidak layak digunakakan untuk pengukuran. Serta penelitian lanjutan terhadap faktor-faktor yang mempengaruhi kinerja sensor potensiometri tiosianat, agar sensor potensiometri tiosianat ini dapat menjadi suatu alat analisis yang cepat dan akurat.

6.3 Peran Penelitian Dalam Bidang Farmasi

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa sensor potensiometri tiosianat dengan komposisi kitosan:aliquat-336-SCN-:PVC:DOP (3:0,5:36,5:60 b/b) layak untuk dijadikan suatu alat analisis yang mendeteksi adanya tiosianat. Tiosianat merupakan salah satu senyawa yang bersifat toksik bagi makhluk hidup dan mencemai lingkungan jika jumlahnya melebihi ambang batas yang telah ditentukan. Tiosianat dalam tubuh dengan jumlah berlebih dapat menghambat sekresi hormon tiroid. Akibatnya, orang dengan kadar tiosianat berlebih dapat

mengidap Gangguan Akibat Kekurangan Iodium (GAKI). Dosis letal tiosianat pada manusia dewasa adalah 0,5-5mg/kg berat badan (Bahri, 1983). Sedangkan Konsentrasi tiosianat dalam saliva pada keadaan normal non perokok antara 0,5-2 mM dengan rata-rata 1 mM. Namun pada perokok berat, konsentrasi tiosianat dalam saliva akan tinggi yaitu 6 mM (Warad *et al.*, 2014). Sehingga adanya sensor potensiometri tiosianat ini diharapkan dapat menjadi alat analisis alternatif untuk mendeteksi kadar tiosianat yang mudah, murah dan akurat. selain itu limit deteksi yang rendah dapat menjadikan sensor potensiometri tiosianat ini sebagai alat yang sensitif pada kadar tiosianat yang rendah dalam tubuh manusia. Jika sudah tervalidasi dan sudah diuji pada sampel dan menghasilkan akurasi dan presisi yang baik, maka sensor potensiometri tiosianat ini diharapkan dapat dimanfaatkan untuk mengurangi tingkat penyakit GAKI di Indonesia. Selain itu, sensor potensiometri tiosianat juga dapat digunakan sebagai alat analisis pada pencemaran lingkungan yang langsung dapat digunakan di lapangan. Penelitian ini juga dapat dijadikan sebagai bahan pemikiran dalam mengembangkan pembuatan alat analisis alternatif untuk mendeteksi zat kimia lain dalam tubuh manusia dan lingkungan.