

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA
SELEKTIF ION NITRAT TIPE KAWAT TERLAPIS
UNTUK PENENTUAN NITRAT DALAM AIR MINUM**

SKRIPSI

oleh :

PRAMITA IKAWATI

0310923034-92



JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

2008

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA
SELEKTIF ION NITRAT TIPE KAWAT TERLAPIS
UNTUK PENENTUAN NITRAT DALAM AIR MINUM**

SKRIPSI

**Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana
Sains dalam bidang kimia**

oleh :

PRAMITA IKAWATI

0310923034-92



JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

2008

LEMBAR PENGESAHAN

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION NITRAT TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK PENENTUAN NITRAT DALAM AIR MINUM

oleh :

PRAMITA IKAWATI

0310923034-92

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji

pada tanggal

dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar

Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

Dr. Atikah, Apt., M.Si

NIP. 131 573 958

Dr. Ir. Chasan Bisri

NIP. 130 809 316

**Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

M.Farid Rahman, S.Si., M.Si

NIP. 132 158 728

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini :

Nama : PRAMITA IKAWATI

NIM : 0310923034-92

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul :

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION NITRAT TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK PENENTUAN NITRAT DALAM AIR MINUM

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari tugas akhir yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.
Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang,
Yang menyatakan,

(Pramita Ikawati)
NIM. 0310923034-92

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION NITRAT TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK PENENTUAN NITRAT DALAM AIR MINUM

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk membuat dan mengkarakterisasi elektroda selektif ion (ESI) nitrat tipe kawat terlapis bermembran cair penukar ion Aliquat 336 nitrat (metiltrioktilamonium nitrat) dalam pendukung polimer campuran PVC (polivinilklorida)-DBP (dibutylftalat) dalam pelarut THF (tetrahidrofuran). ESI diaplikasikan untuk penentuan nitrat dalam air minum. ESI terdiri dari badan elektroda, plastik polietilen, kawat Pt (platina) sebagai elektroda pembanding dalam, dan membran campuran Aliquat 336 nitrat : PVC : *plasticizer* DBP dengan perbandingan ($\% \text{ b/w}$) = 4 : 36 : 60 dilarutkan dalam pelarut THF dengan perbandingan ($\% \text{ b/v}$) = 1 : 3. Karakteristik sifat dasar ESI yang diuji meliputi : faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian. Selain itu, ditentukan pengaruh waktu prakondisi pada larutan KNO_3 0,1 M. ESI yang dihasilkan memiliki karakteristik sifat dasar optimum, yaitu : harga faktor Nernst 59,1 mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi linier 1.10^{-5} – 1.10^{-1} M atau setara dengan 0,62–6200 ppm, batas deteksi 1.10^{-5} M atau setara dengan 0,62 ppm, waktu respon cepat selama 45 detik, dan ESI masih dapat digunakan dalam 45 hari. Hasil waktu prakondisi optimum dalam larutan KNO_3 0,1 M ialah selama 3–9 jam. ESI dapat digunakan untuk penentuan nitrat dalam air minum buatan pada konsentrasi 1.10^{-5} – 1.10^{-3} M atau setara dengan 0,62–62 ppm dengan kesalahan 2,30–4,84 % dan koefisien variasi 1,56–3,39 %, dan dalam air minum riil pada konsentrasi 2,56–4,57 ppm dengan kesalahan 2,93–4,00 % dan koefisien variasi 3,45–5,03 %.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION COATED WIRE NITRATE ION SELECTIVE ELECTRODE FOR DETERMINATION NITRATE IN DRINKING WATER

ABSTRACT

The aims of this research are preparing and characterizing coated wire nitrate ion selective electrode (ISE) based on Aliquat 336 nitrate (methyltrioctylammonium nitrate) liquid ion exchanger in supported polymer from a mixture of PVC (polyvinylchloride)–DBP (dibutylphthalate) in THF (tetrahydrofuran) solvent. It was applied for determining of nitrate in drinking water. ISE consisted of an electrode body, polyethylene plastic, platinum wire as internal reference electrode, and membrane by a mixture of Aliquat 336 nitrate : PVC : plasticizer of DBP (% w/w) = 4 : 33 : 66 dissolved in THF solvent (% v/v) = 1 : 3. Characterization of ISE's basic properties were tested included : Nernst's factor, linear range of concentration, detection limit, response time, and life time. Besides, the influence of preconditioned time in KNO_3 0.1 M solution was determined also. ISE which was prepared has optimum characteristics, they are : Nernst's factor 59.1 mV/concentration decade, linear range of concentration 10^{-5} to 10^{-1} M or equal to 0.62–6200 ppm, and detection limit about 10^{-5} M or equal to 0.62 ppm, then quick in response time (45 seconds) and the last, ISE able to be used up to a period of 45 days. The result of optimum preconditioned time on KNO_3 0.1 M was 3–9 hours. ISE was also used for determining of nitrate in artificial drinking water in the concentration ranging of 10^{-5} to 10^{-3} M or equal to 0.62–62 ppm. It gave relative error about 2.30–4.84 %, and coefficient of variation (CV) about 1.56–3.39 %. Meanwhile, analysis of real drinking water in the range of concentration 2.56–4.57 ppm gave relative error about 2.93–4.00 %, and the coefficient of variation (CV) about 3.45–5.03 %.

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis persembahkan kehadiran Allah SWT atas segala rahmat, karunia dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Nitrat dalam Air Minum”**. Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia, di Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang. Penulisan tugas akhir ini tidak lepas dari dukungan dan bantuan berbagai pihak. Oleh sebab itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Dr. Atikah, Apt., M.Si. dan Dr. Ir. Chasan Bisri selaku dosen pembimbing I dan II, yang banyak memberikan bimbingan, arahan dan dukungan dalam penyelesaian skripsi ini.
2. Drs. Sutrisno, M.Si. selaku Dosen Penasehat Akademik dan Dosen Penguji, yang telah memberikan semangat serta masukan kepada penulis selama masa studi.
3. Ir. Bambang Ismuyanto, M.S, Drs. Danar P, M.Si. dan Masruri, S.Si, M.Si. selaku Dosen Penguji yang telah memberikan kritik dan saran dalam perbaikan skripsi ini.
4. Ir. Adam Wiryawan, MS, selaku Dekan Fakultas MIPA serta M. Farid Rahman, S.Si., M.Si. selaku Ketua Jurusan Kimia, Universitas Brawijaya.
5. Keluarga yang selalu mendoakan dan memberikan dukungan pada saya dalam mengerjakan skripsi ini.
6. Teman-teman kimia angkatan 2003, para staf dan laboran kimia, serta semua pihak yang telah membantu saya hingga terselesaikannya skripsi ini.

Skripsi ini tentunya masih terdapat banyak kesalahan dan kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran demi penyempurnaan skripsi ini. Akhirnya, penulis berharap agar tugas akhir ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan.

Malang, Februari 2008

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	4
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Nitrat.....	5
2.2 Air Minum	7
2.3 Elektrode Selektif Ion (ESI)	7
2.4 ESI Tipe Tabung.....	10
2.5 ESI Tipe Kawat Terlapis	11
2.6 ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis.....	12
2.6.1 Badan elektroda	13
2.6.2 Kabel koaksial RG-58.....	13
2.6.3 Membran ESI nitrat tipe kawat terlapis	13
2.6.3.1 Optimasi pembuatan membran	14
2.6.3.2 Optimasi waktu prakondisi	15
2.7 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Nitrat	
Tipe Kawat Terlapis	15
2.7.1 Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier	15
2.7.2 Batas deteksi	15
2.7.3 Waktu respon	16
2.7.4 Usia pemakaian.....	16

2.8	Aplikasi ESI Nitrat untuk Penentuan Nitrat dalam Sampel Air Minum	17
2.9	Analisa Data.....	17
2.10	Hipotesis.....	19

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1	Tempat dan Waktu Penelitian.....	20
3.2	Alat dan Bahan Penelitian.....	20
3.2.1	Alat-alat penelitian.....	20
3.2.2	Bahan penelitian.....	20
3.3	Metode Penelitian.....	20
3.4	Cara kerja.....	21
3.4.1	Preparasi larutan	21
3.4.1.1	Pembuatan larutan induk KNO_3 1 M.....	21
3.4.1.2	Pembuatan larutan induk KNO_3 1.10^{-8} - 1.10^{-1} M.....	21
3.4.1.3	Pembuatan larutan aliquat 336 nitrat.....	22
3.4.2	Pembuatan elektroda	22
3.4.2.1	Pembuatan badan elektroda.....	22
3.4.2.2	Optimasi pembuatan membran.....	22
3.4.2.3	Pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis....	23
3.4.2.4	Pengukuran potensial ESI.....	24
3.4.2.5	Optimasi waktu prakondisi.....	25
3.4.3	Karakterisasi Sifat Dasar ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis	25
3.4.3.1	Penentuan Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier	25
3.4.3.2	Penentuan batas deteksi.....	25
3.4.3.3	Penentuan waktu respon.....	26
3.4.3.4	Penentuan usia pemakaian.....	26
3.4.4	Aplikasi ESI nitrat tipe kawat terlapis untuk penentuan nitrat dalam air minum.....	26
3.4.4.1	Pembuatan kurva baku larutan KNO_3	26
3.4.4.2	Uji akurasi dan presisi ESI nitrat dalam sampel air minum buatan.....	27
3.4.4.3	Penentuan nitrat dalam sampel air minum riil.....	27

3.4.5 Analisa data	28
3.4.5.1 Uji presisi dan akurasi ESI nitrat pada penentuan nitrat dalam sampel air minum .	28

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis	29
4.1.1 Konstruksi ESI nitrat tipe kawat terlapis	29
4.1.2 Optimasi pembuatan membran	30
4.1.3 Optimasi waktu prakondisi	31
4.2 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis	32
4.2.1 Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi	33
4.2.2 Batas deteksi.....	37
4.2.3 Waktu respon	37
4.2.4 Usia pemakaian	39
4.3 Aplikasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Kadar Nitrat dalam Sampel Air Minum	41

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan.....	44
5.2 Saran.....	44

DAFTAR PUSTAKA.....	45
----------------------------	-----------

LAMPIRAN.....	48
----------------------	-----------

DAFTAR GAMBAR

	Teks	Halaman
Gambar 2.1	Skema pengukuran potensial menggunakan sel ESI tipe tabung.....	10
Gambar 2.2	Skema pengukuran potensial menggunakan sel ESI tipe kawat terlapis.....	11
Gambar 2.3	Grafik penentuan batas deteksi.....	16
Gambar 2.4	Kurva baku penentuan kadar nitrat.....	17
Gambar 3.1	Skema konstruksi badan elektroda ESI nitrat tipe kawat terlapis.....	23
Gambar 3.2	Konstruksi pengukuran potensial menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis ..	24
Gambar 4.1	Konstruksi ESI nitrat tipe kawat terlapis.....	29
Gambar 4.2	Kurva pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst	31
Gambar 4.3	Kurva E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$ untuk penentuan kisaran konsentrasi dan batas deteksi ESI nitrat tipe kawat terlapis	34
Gambar 4.4	Waktu respon ESI nitrat tipe kawat terlapis ...	38
Gambar 4.5	Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari)	39
Gambar 4.6	Kurva baku pengukuran nitrat secara potensiometri	41

DAFTAR TABEL

	Teks	Halaman
Tabel 3.1	Perbandingan komposisi bahan pembentuk membran dan hasil penentuan faktor Nernst.	23
Tabel 4.1	Pengaruh komposisi bahan pembentuk membran terhadap harga faktor Nernst (S mV/dekade konsentrasi) untuk penentuan komposisi optimum membran	30
Tabel 4.2	Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst.....	31
Tabel 4.3	Potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis.....	33
Tabel 4.4	Hasil rata-rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI nitrat tipe kawat terlapis selama 7 hari	35
Tabel 4.5	Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam	36
Tabel 4.6	Waktu respon ESI nitrat tipe kawat terlapis ..	38
Tabel 4.7	Hubungan harga faktor Nernst terhadap waktu	40
Tabel 4.8	Hasil penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum buatan	42
Tabel 4.9	Hasil penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum buatan	42
Tabel L.5.1	Hasil penentuan komposisi optimum membran.....	61
Tabel L.5.2	Hasil penentuan waktu respon.....	62
Tabel L.5.3	Hasil penentuan usia pemakaian	62
Tabel L.5.4	Pengaruh waktu prakondisi terhadap potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis.....	63
Tabel L.5.5.1	Data pengukuran potensial secara potensiometri menggunakan ESI nitrat.....	64
Tabel L.5.5.2	Data penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum buatan.....	65
Tabel L.5.5.3	Data penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum riil.....	65

DAFTAR LAMPIRAN

	Teks	Halaman
LAMPIRAN 1	Diagram Alir Penelitian	48
LAMPIRAN 2	Perhitungan Pembuatan Larutan	49
LAMPIRAN 3	Skema kerja.....	53
LAMPIRAN 4	Pembuatan Larutan.....	60
LAMPIRAN 5	Data Penelitian	61
LAMPIRAN 6	Analisa Data	66



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Nitrat merupakan anion yang banyak terkandung dalam air sawah, air tanah, serta air limbah. Pencemaran nitrat terbesar disebabkan oleh air limbah pertanian yang mengandung nitrat akibat penggunaan pupuk nitrogen yang berlebihan. Nitrat di dalam tanah mudah larut dalam air, bermigrasi bersama-sama aliran sungai dan air bawah tanah yang digunakan sebagai air minum (Parrot dan Woodard, 2002). Nitrat yang terkandung dalam air minum dengan konsentrasi yang relatif tinggi dapat berbahaya bagi manusia. Dalam saluran pencernaan, nitrat akan direduksi menjadi NO sehingga dapat menyebabkan kanker pada manusia dan *methaemoglobinemia* pada bayi, yaitu kematian dengan tanda kebiruan karena menurunnya kemampuan sel darah merah untuk membawa oksigen. Penyakit tersebut dipicu oleh terbentuknya nitrosohemoglobin akibat reaksi antara NO dengan hemoglobin. Nitrat dengan konsentrasi tinggi juga dapat menstimulasi pertumbuhan alga dengan sangat cepat sehingga jumlahnya berlimpah dan menutupi permukaan sungai dan laut. Fenomena yang dikenal dengan sebutan *Bloom alga* ini dapat menyebabkan berkurangnya kandungan oksigen di dalam laut sehingga menyebabkan banyak hewan laut mati. Selain itu, jika jenis alga ini beracun, maka dapat membahayakan biota laut (Castro dan Huber, 1997; Qian, *et al.*, 2001).

Daftar persyaratan kualitas air minum menurut Menteri Kesehatan Republik Indonesia nomor : 416/MENKES/PER/IX/1990 menyatakan bahwa untuk parameter nitrat, kadar maksimum yang diperbolehkan adalah 10 mg/L (Adhyatma, 1990). Pengawasan terhadap kualitas air minum sangat penting dilakukan, oleh karena itu diperlukan alat untuk menentukan nitrat yang tidak hanya mudah dalam pembuatan dan penggunaannya tetapi juga memiliki sifat dasar : sensitif, selektif, presisi dan akurasi tinggi, prosedur analisisnya sederhana dan cepat, serta peralatannya murah untuk usaha memonitor nitrat dalam air minum.

Saat ini, terdapat lima macam metode standar penentuan nitrat, kelima metode tersebut menggunakan alat spektrofotometri *UV-Vis*. Beberapa kelemahan dari kelima metode tersebut adalah : prosedur analisisnya relatif cukup kompleks jika digunakan untuk

menghasilkan akurasi dan presisi yang tinggi, membutuhkan waktu lama karena memerlukan preparasi cuplikan sebelum dilakukan pengukuran, penggunaan bahan pereaksi yang banyak dan peralatan yang relatif lebih mahal, serta tidak dapat digunakan untuk analisis di lapangan (Greenberg, *et al.*, 1991). Kendala ini dapat diatasi dengan metode potensiometri menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI) nitrat. ESI nitrat banyak digunakan dalam analisis nitrat karena memiliki sensitivitas yang baik, prosedur analisisnya cukup cepat dan mudah jika digunakan untuk menghasilkan akurasi dan presisi yang tinggi, hanya memerlukan sedikit sampel serta peralatan sederhana seperti potensiometer sehingga dapat digunakan untuk analisis lapangan (Bailey, 1976).

ESI nitrat yang telah dikembangkan sebelumnya oleh Davies, Moody dan Thomas adalah ESI nitrat tipe tabung bermembran cair yang dilengkapi dengan sistem elektroda pembanding dalam Ag/AgCl. Kekurangan ESI nitrat tipe tabung adalah ukurannya yang besar, konstruksinya yang rumit serta membrannya mudah mengalami kerusakan pada pengadukan cepat. Hal ini menyebabkan ESI nitrat tipe tabung kurang cocok digunakan untuk analisis di lapangan. Kelemahan ESI nitrat tipe tabung tersebut dapat diatasi dengan membuat ESI nitrat tipe kawat berlapis. Sensor untuk ESI nitrat tipe kawat berlapis dibuat dengan mengganti sistem elektroda pembanding dalam dengan suatu konduktor elektronik berupa kawat platina, yang memiliki konstruksi lebih sederhana dan berukuran kecil (Davies, *et al.*, 1972; Coetzee dan Freiser, 1985).

ESI nitrat tipe kawat berlapis dikembangkan oleh Coetzee dan Frieser (1985), menggunakan cairan penukar ion yang selektif terhadap nitrat (metiltrioktilammonium nitrat) dengan bahan pendukung PVC dalam pelarut dekanol. Akan tetapi, ESI nitrat tipe kawat berlapis ini memiliki kelemahan yaitu harga respon potensial yang dihasilkan berubah-ubah terutama pada satu minggu pertama setelah ESI dibuat. Hal ini dapat diatasi dengan memprakondisi ESI dalam larutan ion yang disensornya agar diperoleh respon potensial yang stabil, sehingga kekurangan tersebut tidak memberikan kesalahan yang berarti (Rundle, 2000). Oleh karena itu, dalam penelitian ini ditentukan waktu optimum untuk memprakondisi ESI nitrat tipe kawat berlapis yang dihasilkan.

Atikah (1994) telah membuat ESI nitrat tipe kawat berlapis dengan menggunakan membran yang terdiri dari campuran bahan

bahan aktif aliquat 336 nitrat dalam pendukung PVC dan *plasticizer* DOP dengan perbandingan ($\% \text{ b/b}$) = 7 : 35 : 58, dalam pelarut THF dengan perbandingan ($\% \text{ b/v}$) = 1 : 3. Penelitian tersebut menghasilkan ESI yang memiliki karakteristik sifat dasar, meliputi : harga faktor Nernst 58,7 mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi linier 1.10^{-4} - 1.10^{-1} M atau setara dengan 6,2-6200 ppm, batas deteksi 1.10^{-4} M atau setara dengan 6,2 ppm, waktu respon 90 detik dan ESI masih dapat digunakan untuk pengukuran selama 22 minggu.

Sifat dasar yang harus dimiliki oleh ESI ini antara lain : sensitif, selektif, limit deteksi rendah, kisaran konsentrasi linier lebar dan usia pemakaian lama. Sifat ini pada umumnya ditentukan oleh sifat hidrofobisitas dan homogenitas bahan pembentuk membran. Sifat hidrofobisitas dan homogenitas tersebut ditentukan oleh pemilihan dan komposisi bahan pembentuk membran (Baum dan Lynn, 1972). Pada penelitian ini dibuat ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan menggunakan kawat Pt (platina) yang dilapisi oleh membran cairan penukar ion berbahan aktif aliquat 336 nitrat berpendukung campuran PVC (polivinilklorida) dan *plasticizer* DBP (dibutilftalat) dalam pelarut THF (tetrahidrofuran). *Plasticizer* DBP memiliki harga parameter kelarutan yang hampir sama dengan bahan aktif aliquat 336 nitrat dan PVC, sehingga dengan penggunaan *plasticizer* ini dapat dihasilkan membran ESI yang bersifat lebih homogen. Komposisi bahan pembentuk membran yang berbeda akan menghasilkan sifat ESI yang berbeda pula. Oleh karena itu, perlu dilakukan optimasi komposisi bahan pembentuk membran yang tepat agar didapatkan ESI nitrat yang memiliki sifat dasar yang optimum, sehingga pada akhirnya didapatkan ESI nitrat yang mampu dijadikan metode penentuan nitrat dalam air minum yang cocok untuk analisis di lapangan dengan konstruksi yang sederhana, cepat dan murah.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang dari penelitian ini, maka timbul permasalahan yaitu:

1. Berapakah komposisi optimum membran ESI nitrat tipe kawat terlapis yang dapat menunjukkan sifat *Nernstian*?
2. Bagaimanakah karakteristik sifat dasar ESI nitrat tipe kawat terlapis yang memberikan karakter pengukuran analisis yang optimum?

3. Berapa lama waktu prakondisi dalam larutan KNO_3 0,1 M yang diperlukan agar menghasilkan respon ESI yang *Nernstian*?
4. Apakah ESI nitrat tipe kawat berlapis yang telah dibuat dapat diaplikasikan untuk penentuan nitrat dalam sampel air minum?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dari penelitian ini adalah:

1. Komponen bahan membran yang digunakan adalah bahan aktif aliquat 336 nitrat, PVC dan *plasticizer* DBP dalam pelarut THF. Komposisi komponen bahan membran tersebut divariasikan untuk mendapatkan komposisi membran yang optimum
2. Kisaran konsentrasi larutan KNO_3 yang digunakan dalam pengukuran adalah: $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ M
3. Karakteristik sifat dasar ESI nitrat yang diuji antara lain: faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon dan usia pemakaian.
4. Penentuan waktu prakondisi optimum untuk ESI nitrat dilakukan menggunakan larutan KNO_3 0,1 M
5. Evaluasi terhadap karakteristik sifat dasar ESI didasarkan pada sifat *Nernstian* atau harga slope dari kurva $E \text{ (mV)} \text{ vs } -\log[\text{NO}_3^-]$
6. Sampel yang diuji adalah air minum dari sumur daerah Dinoyo, Wagir dan air minum PDAM kota Malang.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk membuat ESI nitrat tipe kawat berlapis yang menghasilkan karakteristik optimum dan dapat digunakan untuk penentuan nitrat secara langsung dalam air minum.

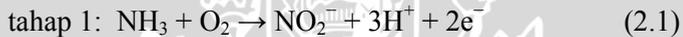
1.5 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan dapat diperoleh prototipe ESI nitrat tipe kawat berlapis yang memiliki karakteristik optimum untuk pengukuran analisis kimia yang sensitif, sederhana, cepat, murah, memiliki presisi dan akurasi yang tinggi sehingga dapat dimanfaatkan untuk penentuan nitrat secara langsung dalam air minum.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nitrat

Nitrat merupakan bagian dari siklus nitrogen di alam yang sifatnya larut dalam air pada tekanan dan suhu standar. Nitrat dihasilkan dari proses nitrifikasi, yang merupakan proses oksidasi biologi dari ammonia dengan oksigen menjadi nitrit yang dilanjutkan dengan oksidasi nitrit menjadi nitrat. Reaksi oksidasi ammonia menjadi nitrit terjadi dengan bantuan bakteri *Nitrosomonas* dan *Nitrosococcus*, sedangkan oksidasi nitrit menjadi nitrat melibatkan bakteri *Nitrobacter*. Reaksi yang terjadi dalam proses nitrifikasi dapat dituliskan dua tahap sebagai berikut (Bockman dan Granli, 1991):



Tingginya kadar nitrat pada air minum terutama yang berasal dari sungai atau sumur di dekat pertanian sering menjadi sumber keracunan nitrat terbesar. Dalam saluran pencernaan, nitrat akan akan direduksi menjadi NO sehingga dapat menyebabkan kanker pada manusia dan *methaemoglobinemia* pada bayi, yaitu kematian dengan tanda kebiruan karena menurunnya kemampuan sel darah merah untuk membawa oksigen. Bayi yang baru berumur beberapa bulan belum mempunyai keseimbangan yang baik antara usus dan bakteri usus. Sebagai akibatnya, nitrat yang masuk dalam saluran pencernaan akan langsung direduksi menjadi NO yang kemudian berikatan dengan hemoglobin membentuk nitrosohemoglobin. Ketidakmampuan tubuh bayi untuk mentoleransi adanya nitrosohemoglobin yang terbentuk dalam tubuh mereka akan mengakibatkan timbulnya sianosis pada bayi. Nitrat pada konsentrasi tinggi dapat menstimulasi pertumbuhan alga yang tak terbatas, hal ini menyebabkan air kekurangan oksigen terlarut dan mengakibatkan kematian ikan (Qian, *et al.*, 2001; Castro dan Huber, 1997).

Saat ini terdapat enam macam metode standar yang dapat digunakan untuk penentuan nitrat, metode tersebut adalah: pertama metode reduksi kadmium, digunakan untuk konsentrasi nitrat

dibawah 0,4 ppm, kedua adalah metode asam khromatopat, digunakan untuk konsentrasi nitrat antara 0,4-22 ppm. Metode ketiga adalah metode reduksi Devarda untuk konsentrasi nitrat lebih besar dari 8,6 ppm, metode keempat adalah metode brusin yang digunakan untuk konsentrasi nitrat antara 0,4-8,6 ppm, sedang metode kelima adalah metode ESI untuk konsentrasi nitrat 0,9-6200 ppm dan metode keenam adalah metode spektrofotometri UV untuk nitrat yang tidak terkontaminasi nitrit, atau yang mengandung bahan organik rendah (Greenberg, *et al.*, 1981).

Atikah (1994) telah membuat ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan menggunakan membran yang terdiri dari campuran bahan bahan aktif aliquidat 336 nitrat dalam pendukung PVC dan *plasticizer* DOP dengan perbandingan % berat = 7 : 35 : 58, dalam pelarut THF dengan perbandingan 1 : 3. Penelitian tersebut menghasilkan ESI yang memiliki karakteristik sifat dasar yang meliputi : harga faktor Nernst 58,7 mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi linier 1.10^4 -1 M, batas deteksi 1.10^{-4} M atau setara dengan 6,2 ppm, dan waktu respon 90 detik. ESI nitrat tersebut dapat digunakan untuk pengukuran selama 22 minggu karena masih menunjukkan respon Nernstian dengan harga faktor Nernst 55,4 mV/dekade konsentrasi.

Koefisien selektivitas merupakan derajat selektivitas ESI terhadap ion utama (i) dengan ion pengganggu (j). Hubungan antara potensial yang diukur dengan selektivitas elektroda dinyatakan dalam persamaan Nicolsky (Bailey, 1976; Pranitis, 1992) :

$$E = E^0 \pm 2,303RT / nF . \log \{ a_i + \sum K_{ij}^{pot} (a_j)^{(n/z)} \} \quad (2.3)$$

dengan: K_{ij}^{pot} = koefisien selektivitas poensiometri ion i terhadap

ion j

a_i = keaktifan ion utama

a_j = keaktifan ion pengganggu

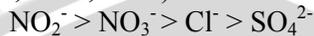
n = muatan ion utama

z = muatan ion pengganggu

Semakin besar harga K_{ij}^{pot} maka ESI lebih merespon ion j.

Sebaliknya, semakin kecil harga K_{ij}^{pot} maka ESI lebih merespon ion i.

Selektivitas ESI nitrat yang telah diteliti sebelumnya oleh Coetzee dan Frieser menghasilkan urutan selektivitas terhadap ion asing sebagai (Davies, *et al.*, 1972) :



Elektroda penukar ion *Corning* berpendukung PVC menghasilkan urutan selektivitas terhadap ion asing sebagai (Davies, *et al.*, 1972) :



Sedangkan pada penelitian Atikah (1994) didapatkan urutan selektivitas :



Penurunan koefisien selektivitas ESI terhadap anion sejalan dengan penurunan jari-jari ion. Selektivitas ESI nitrat terhadap ion utama meningkat bila ion asing lebih terdisosiasi, hal ini dikarenakan selektivitas dipengaruhi oleh rasio entalpi hidrasi ion-ion yang berbeda ukuran. Adanya ion-ion pengganggu dapat memberikan kesalahan pengukuran potensial ESI.

2.2 Air Minum

Air minum adalah air yang digunakan untuk konsumsi manusia. Menurut Departemen Kesehatan, syarat-syarat air minum adalah tidak berasa, tidak berbau, tidak berwarna dan tidak mengandung logam berat. Walaupun air dari sumber alam dapat diminum oleh manusia, namun terdapat resiko bahwa air ini telah tercemar zat-zat berbahaya dan bakteri. Daftar persyaratan kualitas air minum menurut Menteri Kesehatan Republik Indonesia nomor : 416/MENKES/PER/IX/1990 menyatakan bahwa untuk parameter nitrat, kadar maksimum yang diperbolehkan adalah 10 mg/L (Adhyatma, 1990).

2.3 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektroda Selektif Ion (ESI) adalah sel paro elektrokimia yang dapat digunakan untuk menentukan suatu ion secara kualitatif dan kuantitatif, dengan menggunakan membran sebagai sensor kimia. Harga potensial ESI berubah-ubah secara reversibel terhadap perubahan aktivitas ion yang ditentukan (Buchari, 1990).

Membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan (Lakshminarayanaiah, 1976). ESI bermembran dapat digolongkan menjadi elektroda bermembran kaca, elektroda bermembran padat dan elektroda bermembran cair. Elektroda yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah ESI bermembran cair, yaitu elektroda yang membrannya berupa cairan senyawa organik dengan berat molekul tinggi dan tidak larut dalam air. Struktur senyawa aktifnya memungkinkan terjadinya pertukaran ion antara ion bebas dalam larutan yang diukur dengan ion-ion pada molekul senyawa aktif membran, contohnya adalah elektroda penukar ion untuk nitrat. (Day dan Underwood, 2002). Jenis membran yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah membran permselektif, yaitu membran yang mempunyai matriks dengan gugus ionik berkedudukan tetap, hal ini dapat memungkinkan transpor ion-ion yang memiliki muatan berlawanan dengan muatan membran dalam rentang konsentrasi tertentu. Jumlah maksimum ion yang ditranspor ditentukan oleh jumlah muatan tetap dalam matriks (Bailey, 1976).

Peranan membran dalam ESI sangatlah penting karena membran bertindak sebagai sensor kimia, yaitu alat yang mampu secara terus-menerus (kontinu) dan reversibel merekam suatu parameter fisik atau konsentrasi (aktivitas) suatu spesi ion. Perbedaan potensial disekitar membran merupakan beda potensial pada antarmuka membran-larutan dan difusi potensial di dalam membran (Vesely, *et al.*, 1978). Potensial membran adalah potensial listrik yang timbul pada antarmuka membran yang memisahkan dua larutan elektrolit. Besarnya potensial membran bergantung pada aktivitas spesi ion yang dapat dengan mudah bermigrasi diantara membran dan larutan analit (Camman, 1990; Lakshminarayanaiah, 1976).

Mekanisme pertukaran ion pada membran diawali ketika terjadi kontak antara bagian luar membran ESI dengan larutan analit. Pada saat bagian luar membran ESI kontak dengan larutan analit, bahan aktif membran mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas ($RR_3^+N^+ + NO_3^-$) pada antarmuka membran-larutan. Jika ion-ion nitrat yang ada dalam larutan dapat menembus batas antarmuka membran-larutan yang tidak saling bercampur, maka akan terjadi reaksi pertukaran ion nitrat tersebut dengan ion nitrat bebas pada sisi aktif membran hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia. Kesetimbangan tersebut akan menghasilkan beda potensial pada

antarmuka membran-larutan yang dinyatakan dengan persamaan Donnan sebagai berikut (Bailey, 1976) :

$$E = E^o - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{a_{NO_3^- \text{ air}}}{a_{NO_3^- \text{ membran}}} \quad (2.4)$$

dengan E^o = intersep fungsi respon linier yang merupakan potensial standar dari elektroda

R = konstanta gas ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

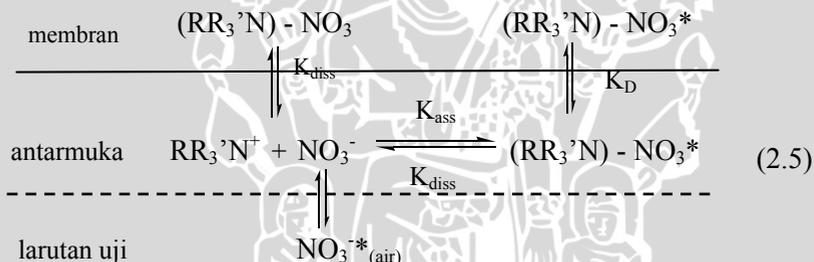
T = suhu kamar (25°C atau 298 K)

F = Bilangan Faraday (96485 C mol^{-1})

$a_{NO_3^-}$ = aktifitas ion nitrat

n = muatan dari analit

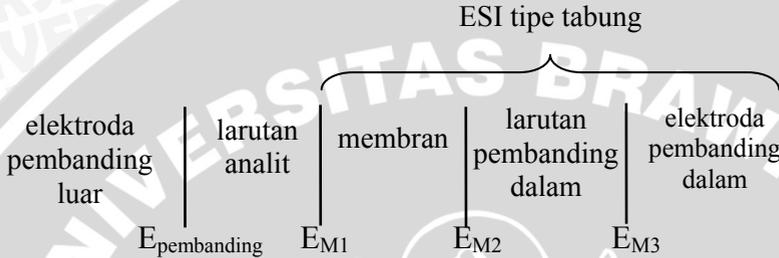
Mekanisme pertukaran ion nitrat pada antarmuka membran-larutan dinyatakan dalam reaksi (Bailey, 1976):



Suatu ESI yang memiliki karakter optimal untuk pengukuran analisis ditunjukkan oleh parameter : (a) sensitif, ditunjukkan oleh sifat *Nernstian* dengan harga faktor Nernst untuk ion monovalen adalah $59,2 \text{ mV/dekade}$ konsentrasi, (b) kisaran konsentrasi linier yang lebar ($1.10^{-6} - 1 \text{ M}$), (c) limit deteksi rendah (1.10^{-6} M), (d) waktu respon cepat ($< 1 \text{ menit}$), (e) usia pemakaian $> 5 \text{ bulan}$, (f) pembuatannya dapat diulang dengan baik (*reproducible*) dan (g) menunjukkan akurasi dan presisi yang tinggi (memberikan kesalahan $< 5\%$) (Pranitis, *et al.*, 1992).

2.4 ESI Tipe Tabung

Susunan sistem elektrokimia pengukuran aktivitas ion dalam larutan sampel secara potensiometri menggunakan ESI konvensional tipe tabung dapat dilihat pada Gambar 2.1 berikut: (Pranitis, *et al.*, 1992)



Gambar 2.1 Skema pengukuran potensial menggunakan sel ESI tipe tabung

ESI tipe tabung terdiri dari suatu membran, larutan pembanding dalam berkomposisi tetap dan sebuah elektroda pembanding dalam, yang menyusun suatu elektroda bermembran selektif ion tipe tabung (sebagai elektroda indikator, $E_{Indikator}$). Jika potensial elektroda pembanding luar dengan larutan analit = $E_{pembanding}$, potensial antarmuka membran dengan larutan analit = E_{M1} , potensial antarmuka membran dengan larutan pembanding dalam = E_{M2} , sedangkan potensial larutan pembanding dalam dengan elektroda pembanding dalam = E_{M3} . Potensial sel yang dihasilkan harganya dinyatakan dengan persamaan (Pranitis, *et al.*, 1992):

$$E = E_{Katoda} - E_{Anoda} \quad (2.6)$$

E_{Katoda} merupakan $E_{Indikator}$ atau penjumlahan dari E_{M1} , E_{M2} dan E_{M3} , sehingga persamaaan menjadi:

$$E = E_{Indikator} - E_{Pembanding} \quad (2.7)$$

$$E = (E_{M1} + E_{M2} + E_{M3}) - E_{Pembanding} \quad (2.8)$$

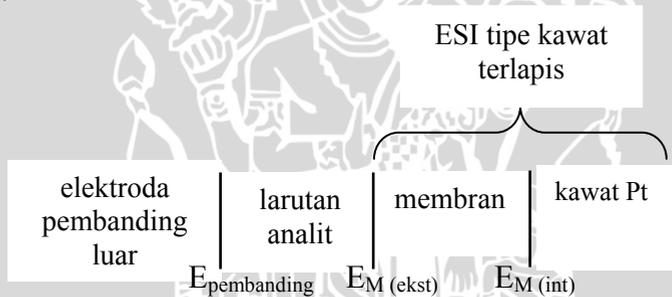
Harga $E_{\text{pembanding}}$, E_{M2} dan E_{M3} diharapkan memberikan harga potensial yang tetap, sehingga potensial sel yang diukur adalah E_{M1} yang ditunjukkan dengan persamaan:

$$E_{M1} = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log a_{NO_3^-} \quad (2.9)$$

2.5 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 seperti kawat Pt, Au dan C. Digunakan kawat Pt karena merupakan logam inert yang dapat mendeteksi terjadinya reaksi redoks.

ESI tipe kawat terlapis tersusun dari kawat Pt yang dilapisi membran selektif ion. Berikut ini merupakan gambar sel ESI tipe kawat terlapis yang menggunakan konduktor Pt (Pranitis, *et al.*, 1992):



Gambar 2.2 Skema pengukuran potensial menggunakan sel ESI tipe kawat terlapis

Jika potensial elektroda pembanding luar dengan larutan analit = $E_{\text{pembanding}}$, potensial yang timbul antara permukaan membran dengan larutan analit = $E_{M(\text{ekst})}$, potensial antarmuka Pt dengan permukaan membran = $E_{M(\text{int})}$, maka potensial sel yang dihasilkan harganya dinyatakan dengan persamaan (Pranitis, *et al.*, 1992):

$$E = E_{\text{Katoda}} - E_{\text{Anoda}} \quad (2.10)$$

E_{Katoda} merupakan $E_{\text{Indikator}}$ atau penjumlahan dari $E_{M(\text{eks})}$ dan $E_{M(\text{int})}$, sehingga persamaan menjadi:

$$E = E_{\text{Indikator}} - E_{\text{Pembanding}} \quad (2.11)$$

$$E = (E_{M(\text{eks})} + E_{M(\text{int})}) - E_{\text{Pembanding}} \quad (2.12)$$

Harga $E_{\text{pembanding}}$, $E_{M(\text{int})}$ diharapkan memberikan harga potensial yang tetap, sehingga potensial sel yang diukur adalah $E_{M(\text{eks})}$ yang ditunjukkan dengan persamaan:

$$E_{M(\text{eks})} = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log a_{\text{NO}_3^-} \quad (2.13)$$

dengan harga R = konstanta gas ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = suhu kamar (25°C atau 298 K), F = Bilangan Faraday (96485 C mol^{-1}), $a_{\text{NO}_3^-}$ = aktifitas ion nitrat dan muatan dari NO_3^- adalah 1, maka persamaan dituliskan sebagai (Pranitis, *et al.*, 1992):

$$E = E^{\circ} - 59,2 \log a_{\text{NO}_3^-} \quad (2.14)$$

Harga E° merupakan harga potensial yang disumbang oleh potensial-potensial yang terjadi selain akibat dari fenomena pertukaran ion nitrat pada membran dengan ion nitrat pada larutan analit ($E_{M(\text{ekst})}$) (Pranitis, *et al.*, 1992).

Hubungan antara keaktifan ion dengan konsentrasi dinyatakan oleh persamaan (Bailey, 1976) :

$$a_x = \gamma_x \cdot m_x \quad (2.15)$$

dengan γ_x adalah koefisien aktivitas, a_x adalah aktifitas suatu ion x dalam larutan dan m_x adalah konsentrasi dari ion x .

2.6 ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

ESI nitrat tipe kawat terlapis ini tersusun dari beberapa komponen antara lain : badan elektroda, kabel koaksial RG-58 serta membran cair dengan bahan pendukung polimer.

2.6.1 Badan elektroda

Sebagai badan elektroda dipergunakan kawat Pt. Kawat Pt dipilih karena Pt adalah logam inert yang dapat mendeteksi terjadinya reaksi redoks, bersifat kuat serta dapat menghantarkan listrik dengan baik. Bagian kawat Pt yang tidak dilapisi membran dibungkus dengan plastik polietilen (PE). PE bersifat inert dan isolator yang baik, sehingga mampu mencegah kontak langsung kawat Pt dengan larutan analit yang dapat menimbulkan kesalahan pembacaan potensial (Lakshminarayanaiah, 1976).

2.6.2 Kabel koaksial RG-58

Kabel koaksial RG-58 digunakan sebagai penghubung elektronik ke alat potensiometer. Penggunaan kabel koaksial RG-58 dimaksudkan untuk menghilangkan gangguan listrik pada rangkain listrik potensiometer (Lakshminarayanaiah, 1976).

2.6.3 Membran ESI nitrat tipe kawat terlapis

Bahan aktif yang umum digunakan dalam ESI tipe kawat terlapis adalah senyawa organik dengan berat molekul besar yang merupakan cairan penukar ion, misalnya aliquat 336 nitrat. Senyawa ini merupakan garam ammonium kuarterner yang tidak larut dalam air dan berantai panjang sehingga memungkinkan terjadinya transpor anion nitrat secara selektif menembus antarmuka larutan analit-membran (Lakshminarayanaiah, 1976).

Bahan pendukung membran yang sering digunakan adalah polimer PVC (polivinilklorida) yang bersifat kaku, kuat dan inert. PVC mempunyai temperatur transisi gelas (T_g) relatif tinggi (81°C) sehingga diperlukan penambahan *plasticizer* untuk menurunkan T_g , agar menghasilkan membran yang bersifat lentur. PVC merupakan asam lewis sehingga dapat dilarutkan dalam pelarut yang bersifat basa seperti tetrahidrofuran (THF) (Sax dan Lewis, 1987; Vesely, *et al.*, 1978).

Pelarut THF merupakan donor elektron dengan konstanta dielektrik 7,6. *Plasticizer* yang digunakan harus bersifat tidak larut dalam analit, tidak mudah menguap dan dapat menurunkan temperatur transisi gelas (T_g) membran. Salah satu bahan aktif yang bersifat sebagai *plasticizer* adalah DBP (dibutilftalat) yang merupakan senyawa ester ftalat hidrofobik. DBP secara fisik akan

bercampur dengan bahan pendukung polimer dan bahan aktif membran. Hal ini dikarenakan DBP memiliki harga parameter kelarutan yang hampir sama dengan harga parameter kelarutan bahan aktif alikuat 336 nitrat serta pendukung polimer PVC. Penambahan *plasticizer* ini bertujuan untuk menurunkan T_g PVC sehingga akan menghasilkan membran yang lentur. Penambahan bahan *plasticizer* dengan perbandingan komposisi *plasticizer* (dengan bahan aktif) : PVC = 70 : 30 akan menghasilkan membran yang homogen (Thomas, 1985; Vesely, *et al.*, 1978).

2.6.3.1 Optimasi pembuatan membran

Karakteristik sifat dasar ESI yang menunjukkan karakter optimal sangat dipengaruhi oleh komposisi membran. Komposisi optimum membran akan menghasilkan membran homogen yang akan menghasilkan karakteristik sifat dasar ESI yang optimal pula. Komposisi optimum membran dapat ditentukan dengan menghitung harga parameter kelarutan bahan aktif membran (d_e) yang harganya sama dengan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran (d_m), yang dirumuskan sebagai berikut (Nielsen dan Hansen, 1976):

$$d_e - d_m = 0 \quad (2.16)$$

akan tetapi berdasarkan eksperimen, dinyatakan bahwa harga $d_e - d_m = 0,5$ dapat menghasilkan karakteristik dasar yang tidak berbeda dari $d_e - d_m = 0$. Harga d_m diperoleh menggunakan rumus berikut ini (Nielsen dan Hansen, 1976):

$$d_m = W_{PVC} d_{PVC} + W_{\text{pelarut}} d_{\text{pelarut}} \quad (2.17)$$

keterangan :

W = % berat,

d_e = parameter kelarutan bahan aktif = $9,5 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}$

d_m = parameter kelarutan pendukung membran (kal. cm^{-3})^{1/2}

d_{PVC} = parameter kelarutan PVC = $9,41 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}$

d_{DBP} = parameter kelarutan DBP = $9,3 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}$.

Perbedaan parameter kelarutan antara bahan elektroaktif dan matrik membran harus sekecil mungkin dan idealnya sama dengan nol. makin kecil perbedaan kelarutan bahan aktif dengan matrik membran, maka faktor Nernstnya (S) makin mendekati harga teoritis. Hal ini menunjukkan bahwa respon *Nernstian* sangat dipengaruhi

oleh homogenitas dan hidrofobisitas dari membran (Nielsen dan Hansen, 1976).

2.6.3.2 Optimasi waktu prakondisi

Waktu prakondisi dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu optimum untuk memprakondisi ESI agar diperoleh respon potensial yang stabil. Prakondisi dilakukan dengan cara merendam ESI pada larutan ion yang disensornya (Rundle, 2000).

2.7 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Beberapa parameter yang menentukan karakteristik ESI yang ideal dan layak digunakan sebagai alat pengukuran kadar ion tertentu antara lain : faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, usia pemakaian (*life time*).

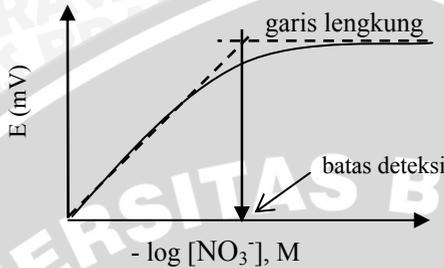
2.7.1 Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier

Faktor Nernst menunjukkan kepekaan dari suatu elektroda terhadap ion tertentu pada daerah konsentrasi pengukuran. Faktor Nernst dapat diperoleh dengan membuat kurva hubungan antara potensial sel (E_{sel}) terhadap $-\log [NO_3^-]$. Harga faktor Nernst secara teoritis berdasarkan persamaan Nernst adalah 59,2 mV/dekade untuk anion monovalen. ESI masih dapat digunakan jika harga tersebut mempunyai kedapat ulangan (*reprodusibilitas*) yang cukup baik (Atikah, 1994). Kisaran konsentrasi linier suatu ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari kurva E (mV) terhadap $-\log [NO_3^-]$ yang masih memberikan garis lurus sehingga masih memenuhi persamaan Nernst (Wroblewski, 2005).

2.7.2 Batas deteksi

Batas deteksi dapat dinyatakan sebagai batas terkecil konsentrasi yang dapat dideteksi secara kuantitatif oleh elektroda tertentu. Batas deteksi merupakan batas terendah dari respon Nernstian yang ditunjukkan oleh perpotongan dari dua garis lurus dengan garis lengkung yang diekstrapolasikan pada absis (sumbu \times)

dari kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$, hal ini dijelaskan pada Gambar 2.3 (Day dan Underwood, 1998; Evan, 1991).



Gambar 2.3 Grafik penentuan batas deteksi

2.7.3 Waktu respon

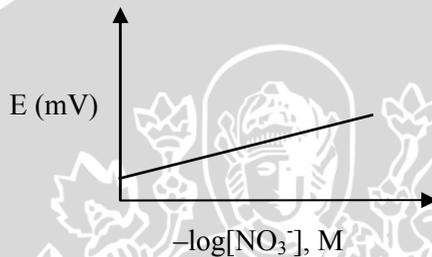
Waktu respon dari suatu ESI adalah waktu yang dibutuhkan suatu elektroda mencapai potensial dengan nilai konstan. Makin cepat elektroda memberi respon potensial yang konstan maka makin baik kinerja dari elektroda tersebut. Waktu respon dipengaruhi oleh konsentrasi analit. Semakin besar konsentrasi analit maka mobilitas ion semakin cepat, sehingga pergerakan ion pada permukaan elektroda akan memberikan waktu respon yang semakin cepat (Evan, 1991).

2.7.4 Usia pemakaian

Usia pemakaian suatu ESI menunjukkan berapa lama elektroda tersebut masih mampu digunakan untuk pengukuran, artinya ESI tersebut masih mempunyai karakteristik hampir sama dengan pada saat ESI tersebut dinyatakan baik. Usia pemakaian ditentukan dengan mengukur faktor Nernst ESI pada selang waktu tertentu, apabila faktor Nernst telah menyimpang jauh dari harga teoritisnya maka ESI tersebut dinyatakan tidak layak digunakan untuk pengukuran (Atikah, 1994).

2.8 Aplikasi ESI Nitrat untuk Penentuan Nitrat dalam Sampel Air Minum

Penentuan nitrat dalam air minum secara potensiometri menggunakan ESI nitrat dilakukan dengan metode kurva baku. Penentuan nitrat menggunakan metode kurva baku dilakukan dengan mengukur potensial sederetan larutan sampel yang termasuk dalam rentang konsentrasi *Nernstian*nya. Nilai potensial yang dihasilkan dari masing-masing konsentrasi dapat dibuat grafik hubungan E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$. Grafik ini dapat digunakan sebagai kurva baku larutan standar yang dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 2.5 Kurva baku penentuan kadar nitrat

Larutan sampel yang akan ditentukan kandungannya juga diukur nilai potensialnya, kemudian diplotkan pada kurva baku tersebut. Dengan demikian, kandungan nitrat dalam larutan sampel dapat diketahui (Skoog, *et al.*, 1988).

2.9 Analisa Data

Dua istilah yang dihubungkan dengan mutu suatu data pengujian adalah ketepatan (akurasi) dan kecermatan (presisi). Ketepatan menunjukkan seberapa dekat nilai pengujian yang diperoleh atau rata-ratanya dengan nilai benar. Suatu nilai pengujian yang mempunyai kesalahan sistematik kecil disebut memiliki ketepatan yang tinggi. Uji akurasi dilakukan dengan menghitung persen kesalahan terlebih dahulu menggunakan persamaan berikut (Skoog, *et al.*, 1988) :

$$\% \text{kesalahan} = \frac{x_i - \bar{x}_t}{x_i} \times 100\% \quad (2.18)$$

$$\%Akurasi = 100\% - \%kesalahan \quad (2.19)$$

keterangan :

x_i = nilai data sampel ke i

\bar{x}_t = rata-rata sampel yang diperoleh dari pengukuran

Kecermatan (presisi) digunakan untuk menunjukkan seberapa jauh nilai hasil pengujian suatu ulangan dengan ulangan lainnya. Suatu nilai pengujian yang mempunyai kesalahan acak kecil disebut mempunyai kecermatan yang tinggi. Uji presisi dilakukan dengan menghitung standar deviasi (simpangan baku) terlebih dahulu menggunakan persamaan berikut (Miller dan Miller, 1991):

$$\%SD = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \times 100 \% \quad (2.20)$$

$$\%Presisi = 100\% - \%SD \quad (2.21)$$

keterangan :

SD = Standar Deviasi (simpangan baku)

\bar{x} = nilai pengamatan rata – rata

x_i = nilai data ke i

n = banyaknya data sampel

Dalam membandingkan tingkat variasi beberapa distribusi hendaknya rata-rata distribusi digunakan sebagai dasar variasinya. Maka digunakan koefisien variasi (CV) yang merupakan ukuran variasi relatif dengan persamaan sebagai berikut (Supramono dan Sugiarto, 1990):

$$\% CV = \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \quad (2.22)$$

keterangan :

CV = Koefisien variansi

SD = Standar deviasi (simpangan baku)

\bar{x} = nilai pengamatan rata-rata

Semakin kecil nilai koefisien variasi (CV) yang diperoleh maka nilai variasi dari kumpulan nilai pengamatan semakin kecil atau nilai-nilai pengamatan semakin homogen, sebaliknya semakin besar nilai koefisien variasi (CV) yang diperoleh maka nilai variasi

dari kumpulan nilai pengamatan semakin besar atau nilai-nilai pengamatan semakin heterogen (Dajan, 1986).

2.10 Hipotesis

1. Komposisi membran mempengaruhi kinerja ESI nitrat tipe kawat terlapis.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Brawijaya Malang yang dilaksanakan pada bulan Januari hingga bulan Mei 2007.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat-alat penelitian

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah: potensiometer merek Scott Gerate Model CG 820, elektroda pembanding Ag/AgCl, pemanas listrik merek Ikamag RH Janke & Kunkel Ika Labortechnik, neraca analitik merek Adventurer Model AR 2130, oven, seperangkat alat gelas yang lazim digunakan di laboratorium kimia, sentrifuge, statif, kertas lilin, pengaduk magnetik (stirer), botol semprot, botol sampel, sendok takar, bola hisap dan stopwatch.

3.2.2 Bahan penelitian

Bahan-bahan yang digunakan antara lain: Aliquat 336 klorida (metiltrioktilamoniumklorida) (Aldrich) sebagai bahan aktif membran, dibutilftalat (DBP) sebagai *plasticizer* (Sigma), polivinilklorida (PVC) dengan BM tinggi 160.000 (Sigma), pelarut tetrahidrofuran (THF) (E-Merck), batang Teflon, kawat platina (panjang 10 cm; diameter 0,5 mm), plastik polietilen (PE) (teknis), kabel koaksial RG-58, KNO_3 (Analar), larutan AgNO_3 (Sigma), larutan HNO_3 pekat (Sigma), alkohol 96 % (teknis), akuades. Semua bahan mempunyai kualitas kemurnian pro analisis, kecuali jika disebutkan lain.

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan mengukur beda potensial antara ESI nitrat tipe kawat terlapis terhadap elektroda pembanding

Ag/AgCl berdasarkan prinsip potensiometri. Evaluasi terhadap karakteristik sifat dasar ESI nitrat tipe kawat terlapis didasarkan pada harga faktor Nernst. Adapun tahapan penelitian adalah :

1. Preparasi Larutan
 - a. Pembuatan larutan induk KNO_3 1 M
 - b. Pembuatan larutan KNO_3 $1.10^{-8} - 1.10^{-1}$ M
 - c. Pembuatan larutan aliquat 336 nitrat
2. Pembuatan Elektroda
 - a. Pembuatan badan elektroda
 - b. Optimasi pembuatan membran
 - c. Pembuatan elektroda selektif ion nitrat tipe kawat terlapis
 - d. Optimasi waktu prakondisi
3. Karakterisasi Sifat Dasar ESI nitrat Tipe Kawat Terlapis
 - a. Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi Linier
 - b. Batas Deteksi
 - c. Waktu Respon
 - d. Usia Pemakaian
4. Aplikasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Nitrat dalam Air Minum.

3.4 Cara Kerja

3.4.1 Preparasi larutan

3.4.1.1 Pembuatan larutan induk KNO_3 1 M

Larutan induk KNO_3 1 M dibuat dari padatan KNO_3 (BM : 101,102 g/mol) yang dikeringkan pada suhu 105°C selama 2 jam dalam oven dan didinginkan dalam desikator selama 30 menit, kemudian ditimbang dengan timbangan analitik sejumlah 10,110 gram. Padatan KNO_3 tersebut dilarutkan dengan sedikit akuades dalam gelas kimia. Setelah larut sempurna, larutan tersebut dipindahkan secara kuantitatif dalam labu takar 100 mL dan diencerkan sampai tanda batas.

3.4.1.2 Pembuatan larutan KNO_3 $1.10^{-8} - 1.10^{-1}$ M

Larutan KNO_3 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} , 1.10^{-2} , 1.10^{-1} M digunakan untuk pengukuran potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis. Larutan KNO_3 1.10^{-1} M dibuat dari larutan induk KNO_3 1 M dengan cara memipet sebanyak 2,5 mL larutan induk, kemudian dipindahkan ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan sampai tanda

batas. Larutan KNO_3 1.10^{-2} M dibuat dari larutan KNO_3 1.10^{-1} M dengan cara yang sama, demikian juga dengan larutan KNO_3 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} M.

3.4.1.3 Pembuatan larutan Aliquat 336 nitrat

Metode penyiapan larutan Aliquat 336 nitrat (metiltrioktilamonium nitrat) sebagai bahan aktif membran dilakukan dengan memipet 15 mL Aliquat 336 klorida, dimasukkan ke dalam corong pisah 50 mL, ditambah 10 ml larutan KNO_3 1 M dan diekstraksi selama sepuluh menit. Ekstraksi dilakukan hingga 7 kali hingga diperoleh fasa air terakhir tidak mengandung ion klorida (dicek dengan larutan AgNO_3 0,1 M), selanjutnya fasa air dipisahkan dari fasa organik dengan mensentrifugasi fasa organik beberapa kali agar fasa organik yang masih tersisa dalam fasa air terakhir dapat diperoleh kembali. Larutan Aliquat 336 nitrat yang diperoleh kemudian disimpan dalam wadah gelap yang tertutup rapat.

3.4.2 Pembuatan elektroda

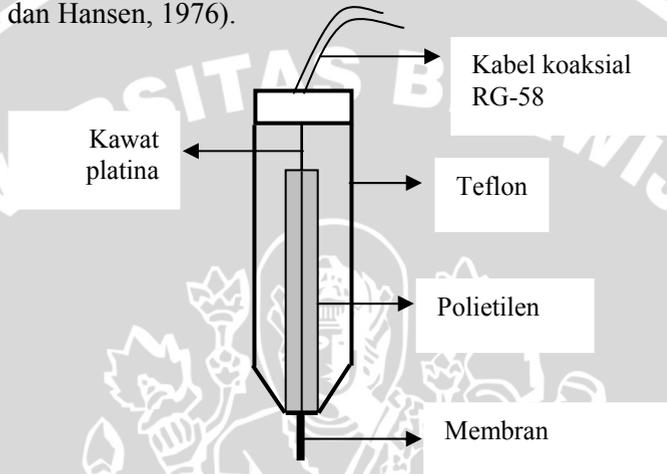
3.4.2.1 Pembuatan badan elektroda

Badan elektroda dibuat dari kawat platina dengan diameter 0,5 mm sepanjang 10 cm. Kedua ujung atas dan bawah dibiarkan terbuka sepanjang 1,5 cm sedangkan bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilen (PE). Ujung sebelah atas kawat disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensiometer, sedangkan ujung bawah kawat dibersihkan dari kotoran mekanik dan lemak dengan merendamnya dalam asam nitrat (HNO_3) pekat selama lima menit, kemudian dibilas dengan air bebas mineral dan dikeringkan dengan alkohol 96 %. Konstruksi badan elektroda disajikan pada Gambar 3.1.

3.4.2.2 Optimasi pembuatan membran

Metode pembuatan membran dikembangkan dari metode Nielsen dan Hansen (1976), dengan menghitung harga parameter kelarutan bahan aktif pembentuk membran yang terbuat dari bahan aktif Aliquat 336 nitrat, bahan pendukung polivinilklorida (PVC) dan *plasticizer* dibutilftalat (DBP). Harga parameter kelarutan masing-masing bahan adalah sebagai berikut : d_e aliquat 336 nitrat = 9,5

$(\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$, $d_{\text{PVC}} = 9,41 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}$, $d_{\text{DBP}} = 9,3 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}$. Optimasi komposisi bahan pembentuk membran dilakukan dengan membuat 3 gram membran pada berbagai perbandingan komposisi % berat Aliquat 336 nitrat : PVC : DBP seperti yang tercantum pada Tabel 3.1. Komposisi optimum membran dicari berdasarkan persamaan 2.17, selanjutnya ditentukan harga faktor Nernstnya (Nielsen dan Hansen, 1976).



Gambar 3.1 Skema konstruksi badan elektroda ESI nitrat tipe kawat terlapis

Tabel 3.1 Perbandingan komposisi bahan pembentuk membran dan hasil penentuan faktor Nernst

Komposisi membran	% berat			d_e-d_m	S (mV/dekade konsentrasi)
	Aliquat 336-nitrat	DBP	PVC		
1.	4	60	36	0,53	59,1
2.	5	65	30	0,63	54,3
3.	6	58	36	0,72	51,7
4.	6	64	30	0,73	51,3
5.	7	53	40	0,81	49,8

3.4.2.3 Pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis

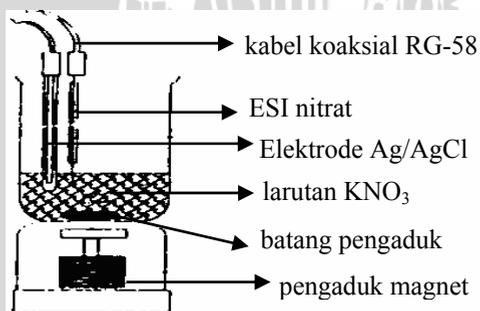
Pembuatan membran diawali dengan menimbang bahan aktif Aliquat 336 nitrat yang telah dibuat pada 3.4.1.3, bahan pendukung polivinilklorida (PVC) dan *plasticizer* dibutilftalat (DBP) dengan

perbandingan komposisi Aliquat 336 nitrat : PVC : DBP (%^b/_v) yang sesuai pada Tabel 3.1. Campuran tersebut dilarutkan dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) dengan perbandingan bahan membran : THF (%^b/_v) = 1 : 3 sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 1-3 jam hingga diperoleh larutan yang homogen dan bebas gelembung udara.

Ujung badan elektroda berupa kawat platina sepanjang 1,5 cm yang telah dibuat pada 3.4.2.1. dicelupkan dalam larutan membran sedemikian rupa sehingga diperoleh membran yang menempel pada kawat secara merata dan tipis dengan ketebalan 0,1-0,2 mm. Selanjutnya membran dikeringkan pada udara terbuka selama 30 menit dan kemudian dikeringkan dalam oven selama 12 jam pada suhu 50 °C. Elektroda yang telah dibuat diprakondisi dengan merendamnya dalam larutan KNO₃ 0,1 M selama 12 jam, hal ini dimaksudkan supaya ion nitrat menempel secara menetap dalam komponen membran, serta menghilangkan sisa-sisa ion klorida yang terdapat dalam membran (Camman, 1990). ESI yang telah diprakondisi dapat digunakan untuk pengukuran potensial atau jika tidak digunakan dapat disimpan ditempat kering.

3.4.2.4 Pengukuran potensial ESI

Pengukuran potensial ESI dilakukan dengan menggunakan elektroda pembanding Ag/AgCl dengan volume larutan analit yang konstan (20 mL) dan diaduk dengan kecepatan pengadukan yang konstan. Berikut ini merupakan gambar konstruksi pengukuran menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis (Atikah, 1994).



Gambar 3.2 Konstruksi pengukuran potensial menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis

3.4.2.5 Optimasi waktu prakondisi

Optimasi waktu prakondisi dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu prakondisi optimum yang dibutuhkan ESI untuk menghasilkan respon yang bersifat Nernstian. Sederet variasi konsentrasi larutan kalium nitrat 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} , 1.10^{-2} dan 1.10^{-1} M, masing-masing diukur potensialnya dengan menggunakan ESI nitrat yang telah diprakondisi (direndam) sebelumnya dalam larutan kalium nitrat 0,1 M selama 1; 3; 6; 9; 12; dan 24 jam. Selanjutnya dari nilai potensial tersebut ditentukan harga faktor Nernstnya terhadap waktu perendaman. Hasil faktor Nernst yang menunjukkan harga $59,2 \pm 10\%$ (53,3-65,1) mV/dekade konsentrasi adalah waktu perendaman yang diperbolehkan untuk memprakondisi ESI dalam larutan kalium nitrat 0,1 M (Wroblewski, 2005).

3.4.3 Karakterisasi sifat dasar ESI nitrat tipe kawat terlapis

3.4.3.1 Penentuan faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier

Penentuan harga faktor Nernst bertujuan untuk mengetahui apakah suatu ESI mengikuti persamaan Nernst atau tidak. Cara penentuan harga faktor Nernst adalah dengan menyiapkan sederet variasi konsentrasi larutan kalium nitrat 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} , 1.10^{-2} dan 1.10^{-1} M yang diperoleh dengan pengenceran larutan induk, selanjutnya diukur harga potensialnya dengan potensiometer. Pembacaan potensial dilakukan saat alat potensiometer menunjukkan harga potensial yang konstan. Hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$. Grafik yang diperoleh merupakan garis lurus pada kisaran konsentrasi tertentu dengan kemiringan sebesar $-2,303.R.T/n.F$ atau 59,2 mV/konsentrasi yang merupakan harga faktor Nernst untuk ion monovalen seperti nitrat. Kisaran konsentrasi linier ditunjukkan oleh garis lurus pada grafik E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$.

3.4.3.2 Penentuan batas deteksi

Batas deteksi pengukuran dapat ditentukan dari grafik hasil penentuan harga faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier pada 3.4.3.1. Batas deteksi pengukuran ESI nitrat tipe kawat terlapis

diperoleh dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dengan fungsi garis melengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$. Selanjutnya perpotongan kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan ke sumbu x, sehingga dari garis tersebut dapat diketahui konsentrasi batas deteksi dari ESI.

3.4.3.3 Penentuan waktu respon

Pengukuran waktu respon dilakukan untuk mengetahui berapa waktu yang diperlukan oleh ESI agar diperoleh harga potensial yang konstan terhadap waktu. Makin cepat waktu yang diperlukan untuk mencapai harga potensial yang konstan menunjukkan semakin baik kualitas ESI. Oleh karena itu, diperlukan pengukuran potensial terhadap sederet variasi konsentrasi larutan kalium nitrat 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} , 1.10^{-2} dan 1.10^{-1} M. Masing-masing konsentrasi diukur potensialnya tiap selang waktu 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180 detik.

3.4.3.4 Penentuan usia pemakaian

Penentuan usia pemakaian ESI dilakukan untuk mengetahui berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur aktivitas ion nitrat. Hal ini dapat diketahui dengan menentukan seberapa jauh harga faktor Nernst telah menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV perdekade konsentrasi. Prosedur penentuan usia pemakaian dilakukan dengan mengukur potensial sederet variasi konsentrasi larutan kalium nitrat 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} , 1.10^{-2} dan 1.10^{-1} M, pada selang waktu 5-10 hari selama 65 hari. Makin jauh penyimpangan dari harga faktor Nernst teoritis maka elektroda tersebut sudah tidak dapat digunakan lagi.

3.4.4 Aplikasi ESI nitrat tipe kawat terlapis untuk penentuan nitrat dalam sampel air minum

3.4.4.1 Pembuatan kurva baku larutan KNO_3

Penentuan kadar nitrat dalam sampel air minum ditentukan dengan cara membuat kurva baku E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$ terlebih dahulu. Kurva baku dibuat dengan mengukur potensial dari larutan KNO_3 pada rentang konsentrasi yang responnya masih

bersifat *Nernstian* atau pada kisaran konsentrasi linier yaitu dari konsentrasi 1.10^{-5} – 1.10^{-1} M atau (0,62–6200 ppm) dengan menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis.

3.4.4.2 Uji akurasi dan presisi ESI nitrat dalam sampel air minum buatan

Untuk mengetahui seberapa besar akurasi dan presisi dari ESI nitrat yang digunakan untuk menentukan nitrat pada suatu sampel, maka dibuat sampel air minum buatan dari larutan KNO_3 1.10^{-5} M (0,62 ppm), 1.10^{-4} M (6,2 ppm), $1,61.10^{-4}$ M (10 ppm) dan 1.10^{-3} M (62 ppm). Larutan tersebut diukur potensialnya menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis dan kadar nitrat ditentukan menggunakan metode kurva baku. Sederetan larutan yang diukur tersebut merupakan larutan dengan konsentrasi yang mendekati konsentrasi nitrat dalam sampel air minum yang riil pada umumnya. Data hasil pengukuran yang diperoleh digunakan untuk menentukan presisi, akurasi serta kesalahan pengukuran yang dihasilkan ESI nitrat tipe kawat terlapis.

3.4.4.3 Penentuan nitrat dalam sampel air minum riil

Sampel air minum riil yang diukur berasal dari sumur di daerah Wagir, Dinoyo dan PDAM. Penggunaan ketiga sumber sampel air minum tersebut didasarkan pada jarak sumber air minum tersebut terhadap area persawahan. Sumur tempat pengambilan sampel di daerah Wagir letaknya dekat dengan sawah, yaitu ± 50 meter. Sedangkan, sumur tempat pengambilan sampel di daerah Dinoyo letaknya berjauhan dengan sawah, yaitu ± 250 meter. Pengujian air minum yang bersumber dari PDAM digunakan sebagai perbandingan kadar nitrat yang diperoleh dengan sumber air minum yang berasal dari sumur.

Kadar nitrat ditentukan dengan cara mengukur potensial dari sampel air minum riil menggunakan metode kurva baku. Pengukuran potensialnya dilakukan secara langsung dengan menyiapkan sampel air minum riil dalam botol sampel sebanyak 20 mL terlebih dahulu. Sampel tersebut diukur potensialnya menggunakan ESI nitrat seperti pada pengukuran potensial sebelumnya. Hasil potensial yang terukur diekstrapolasikan ke sumbu x dari kurva baku yang telah dibuat,

sehingga dapat ditentukan kadar nitrat dalam sampel air minum riil dengan satuan mol/L atau ppm (mg/L).

3.4.5 Analisa data

3.4.5.1 Uji presisi dan akurasi ESI nitrat pada penentuan nitrat dalam sampel air minum

Persen presisi ditentukan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\%CV = \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \quad (3.1)$$

$$\%Presisi = 100\% - \%CV \quad (3.2)$$

keterangan :

CV = Koefisien variansi

SD = Standar deviasi (simpangan baku)

\bar{x} = nilai pengamatan rata – rata

Sedangkan persen kesalahan serta persen akurasi ditentukan menggunakan persamaan 2.11 dan 2.12 sebagai berikut :

$$\%kesalahan = \frac{x_i - \bar{x}_t}{x_i} \times 100\% \quad (3.3)$$

$$\%Akurasi = 100\% - \%kesalahan \quad (3.4)$$

keterangan :

x_i = nilai data sampel ke i

\bar{x}_t = rata-rata sampel yang diperoleh dari pengukuran

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini dijelaskan hasil percobaan yang dibagi dalam tiga bagian. Bagian pertama merupakan hasil pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis, meliputi konstruksi ESI yang dihasilkan, hasil optimasi pembuatan membran serta hasil optimasi waktu prakondisi. Bagian kedua merupakan hasil karakterisasi sifat dasar ESI nitrat tipe kawat terlapis. Bagian ketiga merupakan hasil penerapan ESI nitrat tipe kawat terlapis untuk penentuan nitrat dalam sampel air minum.

4.1 Pembuatan ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

4.1.1 Konstruksi ESI nitrat tipe kawat terlapis

ESI nitrat tipe kawat terlapis dibuat dengan melapisi kawat Pt dengan membran yang terdiri dari campuran Aliquat 336 nitrat, PVC dan *plasticizer* DBP yang dilarutkan dalam pelarut THF. Komposisi bahan pembentuk membran yang digunakan dalam penelitian ditentukan melalui hasil optimasi pembuatan membran pada 3.4.2.2.

Pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis ini dibuat sesuai skema Gambar 3.1. dan hasil pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis ditunjukkan pada Gambar 4.1:



Gambar 4.1 Konstruksi ESI nitrat tipe kawat terlapis

Gambar 4.1 menunjukkan konstruksi ESI nitrat tipe kawat terlapis yang terdiri dari : (1) kawat platina (Pt) yang terlapis membran, (2) badan elektroda dan (3) penghubung antara ESI dengan alat potensiometer. ESI nitrat tipe kawat terlapis yang

dihasilkan ini berukuran kecil dan konstruksinya sederhana sehingga mudah digunakan untuk analisis di lapangan.

4.1.2 Optimasi pembuatan membran

Hasil optimasi pembuatan membran yang dibuat dari beberapa variasi komposisi bahan pembentuk membran dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Pengaruh komposisi bahan pembentuk membran terhadap harga faktor Nernst (S , mV/dekade konsentrasi) untuk penentuan komposisi optimum membran.

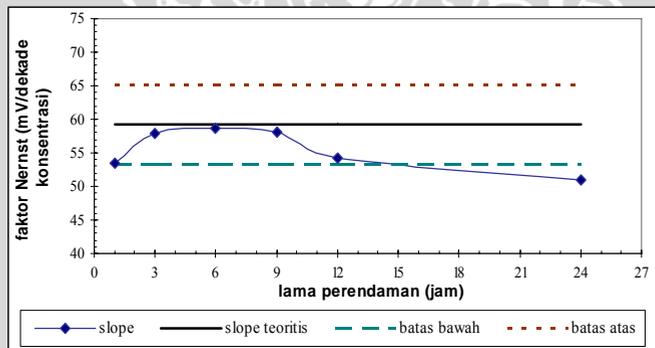
Komposisi membran	% berat			d_{PVC}	d_e	d_{DBP}	d_m	d_e-d_m	S (mV/dekade)
	Aliquat 336-nitrat	DBP	PVC						
1.	4	60	36	9,41	9,5	9,3	8,97	0,53	59,1
2.	5	65	30	9,41	9,5	9,3	8,87	0,63	54,3
3.	6	58	36	9,41	9,5	9,3	8,78	0,72	51,7
4.	6	64	30	9,41	9,5	9,3	8,78	0,73	51,3
5.	7	53	40	9,41	9,5	9,3	8,69	0,81	49,8

Berdasarkan data Tabel 4.1 dapat dinyatakan bahwa harga beda kelarutan bahan pembentuk membran (d_e-d_m) terkecil ialah 0,53 menghasilkan harga faktor Nernst sebesar 59,1 mV/dekade konsentrasi. Sedangkan nilai d_e-d_m terbesar ialah 0,81 dengan harga faktor Nernst sebesar 49,8 mV/dekade konsentrasi. Dengan melihat harga d_e-d_m serta harga faktor Nernst pada berbagai komposisi maka dapat dinyatakan bahwa semakin kecil harga d_e-d_m , harga faktor Nernst (S) semakin mendekati harga teoritis untuk anion monovalen yaitu 59,2 mV/dekade konsentrasi. Harga d_e-d_m yang kecil menunjukkan bahwa membran membentuk fasa homogen antar bahan pembentuk membran (Nielsen dan Hansen, 1976), sehingga dapat dinyatakan bahwa komposisi bahan pembentuk membran mempengaruhi sensitivitas ESI nitrat tipe kawat berlapis yang dihasilkan.

Komposisi optimum membran yang digunakan untuk pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis ialah komposisi dengan perbandingan (% b/v) PVC : aliquat 336 nitrat : DBP = 36 : 4: 60 dalam pelarut THF dengan perbandingan (% b/v) = 1 : 3. Selanjutnya untuk menguji kualitas ESI nitrat tipe kawat terlapis digunakan komposisi bahan pembentuk membran 36 % berat PVC, 4 % berat Aliquat 336 nitrat dan 60 % berat DBP.

4.1.3 Optimasi waktu prakondisi

Sebelum digunakan dalam pengukuran, ESI nitrat perlu diprakondisi dengan merendam ESI dalam larutan yang mengandung ion nitrat. Hasil pengukuran potensial dari larutan KNO_3 pada kisaran konsentrasi 1.10^{-5} – 1.10^{-1} M, dengan menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis yang telah diprakondisi dalam larutan KNO_3 0,1 M pada berbagai waktu disajikan pada Tabel 4.2 dan Gambar 4.2. Sedangkan data selengkapnya disajikan dalam Lampiran L.5.4.



Gambar 4.2 Kurva pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst

Tabel 4.2 Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst

No.	waktu perendaman (jam)	Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)
1	1	53,2
2	3	57,8
3	6	58,7
4	9	58,1
5	12	54,2
6	24	51,0

Data Gambar 4.2 dan Tabel 4.2 menunjukkan bahwa lama perendaman yang menghasilkan sifat *Nernstian* adalah 3-9 jam, karena dalam rentang waktu tersebut harga faktor Nernst ESI nitrat masih dalam rentang harga teoritis. Perendaman 1 jam dan pada waktu >12 jam memberikan harga faktor Nernst yang menyimpang dari harga teoritis. Hal ini dikarenakan proses dissosiasi bahan aktif membran membutuhkan adanya air dalam jumlah tertentu untuk mencapai kesetimbangan. Fenomena ini ditunjukkan oleh reaksi (Bailey, 1976):



Waktu perendaman yang terlalu singkat dapat menyebabkan bahan aktif membran belum mengalami proses dissosiasi, maka reaksi pertukaran ion nitrat antara larutan dengan membran belum mencapai kesetimbangan, sehingga dihasilkan respon potensial yang tidak *Nernstian*. Perendaman >12 jam mengakibatkan jumlah air yang berdifusi ke dalam membran terlalu banyak sehingga air menempati ruangan dalam membran dan menyebabkan membran menjadi tidak homogen.

4.2 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Karakteristik sifat dasar ESI nitrat tipe kawat terlapis menentukan ukuran kinerja ESI nitrat yang ditunjukkan oleh beberapa parameter yaitu : faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon dan usia pemakaian. Kualitas ESI yang baik ditunjukkan oleh harga faktor Nernst yang mendekati harga teoritisnya yaitu $59,2 \pm 10\%$ (53,3–65,1) mV/dekade konsentrasi untuk ion monovalen, kisaran konsentrasi linier yang lebar (1.10^{-6} – 1 M), memiliki batas deteksi pengukuran yang rendah (1.10^{-6} M), waktu respon yang cepat (< 1 menit) dan mempunyai waktu pemakaian yang lama. Optimasi waktu prakondisi ditentukan untuk menghasilkan waktu optimum yang dibutuhkan untuk memprakondisi ESI sebelum digunakan untuk pengukuran (Bailey, 1976).

4.2.1 Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier

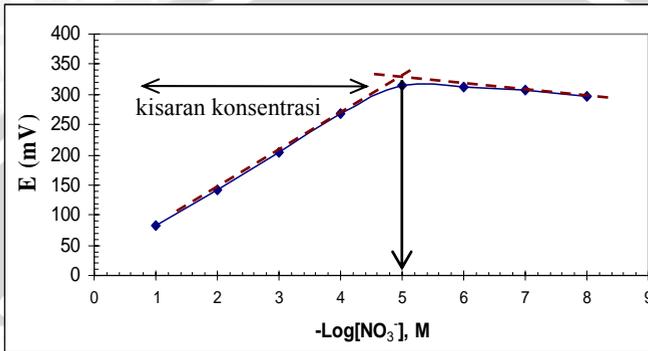
Secara teoritis, persamaan Nernst menyatakan hubungan linier antara $-\log [\text{NO}_3^-]$ dengan beda potensial (E) yang terukur. Namun, hubungan yang linier tersebut hanya dapat terpenuhi pada kisaran konsentrasi tertentu, tergantung pada harga faktor Nernstnya. Harga faktor Nernst teoritis adalah 59,2 mV/dekade konsentrasi. Sedangkan kisaran konsentrasi linier suatu ESI nitrat dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$ yang masih memberikan garis lurus sehingga masih memenuhi persamaan Nernst.

Penentuan harga faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan pengukuran sebanyak 3 kali menghasilkan harga beda potensial yang dapat dilihat pada Tabel 4.3 dan Gambar 4.3

Tabel 4.3 Potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis

No.	[NO_3^-] (M)	p[NO_3^-]	E (mV) ESI nitrat tipe kawat terlapis			
			1	2	3	rerata
1	1.10^{-8}	8	292,0	298,0	300,0	296,7±4,16
2	1.10^{-7}	7	309,0	307,0	302,0	306,0±3,61
3	1.10^{-6}	6	312,0	315,0	313,0	313,3±1,53
4	1.10^{-5}	5	316,0	313,0	312,0	313,7±2,08
5	1.10^{-4}	4	266,0	269,0	270,0	268,3±2,08
6	1.10^{-3}	3	205,0	204,0	204,0	204,3±0,58
7	1.10^{-2}	2	143,0	142,0	140,0	141,7±1,53
8	1.10^{-1}	1	81,0	81,0	82,0	81,3±1,15
9	Faktor Nernst (S)=		59,3	59,1	59,0	59,1±0,15
10	E^0 (mV/dekade konsentrasi)=		24,3	24,5	24,6	24,5±1,07
11	Kisaran konsentrasi =		$1.10^{-5} \sim 1.10^{-1}$ M atau setara dengan 0,62 ~ 6200 ppm			
13	S.D. $_{slope}$ =		0,15			
14	% S.D. $_{slope}$ relatif =		0,25			

Dari data penentuan potensial pada Tabel 4.3, dibuat kurva hubungan antara E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$ seperti pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Kurva E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$ untuk penentuan kisaran konsentrasi dan batas deteksi ESI nitrat tipe kawat berlapis.

Harga faktor Nernst dari ESI ditentukan dengan menghitung slope pada kurva linier yang menunjukkan rentang kisaran konsentrasinya. Data Tabel 4.3 menunjukkan bahwa ESI nitrat tipe kawat berlapis yang dibuat dengan komposisi bahan pembentuk membran 36 % berat PVC, 4 % berat Aliquat 336 nitrat dan 60 % berat DBP menghasilkan ESI yang bersifat *Nernstian*, karena harga faktor Nernst (slope) yang diperoleh masih dalam rentang harga teoritisnya yaitu 59,1 mV/dekade konsentrasi (harga teoritis untuk anion monovalen yaitu 59,2 mV/dekade konsentrasi).

Kurva pada Gambar 4.3 menunjukkan garis linier yang cukup panjang pada $-\log [\text{NO}_3^-]$ dari 5 hingga 1 atau pada konsentrasi nitrat $1.10^{-5} - 1.10^{-1}$ M atau setara dengan 0,62 – 6200 ppm. Batas ketidak linieran konsentrasi nitrat yang terukur oleh ESI nitrat tipe kawat berlapis ditunjukkan oleh garis lengkung pada kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$. Hal ini menunjukkan bahwa potensial yang terukur tidak linier dengan $[\text{NO}_3^-]$ lagi.

Kedapat ulangan (reproduksibilitas) dari ESI nitrat tipe kawat berlapis ditentukan untuk mengetahui apakah ESI nitrat tersebut pembuatannya dapat diulang dengan baik. Semakin kecil harga simpangan baku yang diperoleh maka semakin baik kedapat ulangan (reproduksibilitas) yang dihasilkan. Harga simpangan baku (SD) yang

terukur adalah 0,15 dan persen kesalahan dari harga faktor Nernst (% SD) yang terukur adalah 0,25 %. Harga SD dan %SD yang kecil tersebut menunjukkan bahwa pembuatan ESI nitrat memiliki kepadatan ulangan yang baik.

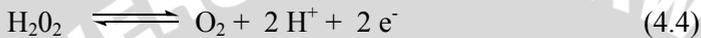
Untuk mengetahui kestabilan harga respon potensial ESI dari setiap selang pengukuran, maka dilakukan pengukuran potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis selama 7 hari dalam minggu pertama pembuatan. Hasil rata-rata pengukuran tersebut disajikan dalam Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Hasil rata-rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI nitrat tipe kawat terlapis selama 7 hari

No.	[NO ₃ ⁻] (M)	E (mV) ESI nitrat pada hari ke-						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1.10 ⁻⁸	300,3	304,7	311,3	292,3	296,7	306,7	307,7
2	1.10 ⁻⁷	313,7	324,3	315,7	306,0	306,0	311,7	315,7
3	1.10 ⁻⁶	322,3	316,7	314,0	313,3	313,3	315,7	308,3
4	1.10 ⁻⁵	317,3	330,3	325,3	312,0	313,7	302,7	301,0
5	1.10 ⁻⁴	277,3	289,7	273,0	271,0	268,3	259,7	258,7
6	1.10 ⁻³	218,0	223,0	220,0	204,3	204,3	194,0	184,3
7	1.10 ⁻²	153,3	152,0	150,7	141,7	141,7	137,7	128,0
8	1.10 ⁻¹	85,7	90,0	85,7	81,7	81,3	72,7	72,3
9	Lereng(slope)=	58,7	61,8	60,1	59,0	59,1	58,2	58,8
10	E ⁰ (mV/dekade konsentrasi)=	34,1	31,5	30,4	25,1	24,5	18,7	12,5
11	Koef. Regresi=	0,9916	0,9926	0,9960	0,9950	0,9970	0,9958	0,9950

Berdasarkan data Tabel 4.4 dapat dinyatakan bahwa harga respon potensial berubah-ubah selama selang waktu pengukuran 7 hari berturut-turut. Perubahan ini disebabkan oleh harga E⁰ yang berubah secara menurun setiap selang waktu pengukuran tertentu. Perubahan harga E⁰ menunjukkan kesalahan yang cukup berarti pada pelaksanaan analisis penentuan suatu ion. Perubahan harga E⁰

tersebut disebabkan oleh adanya potensial asimetri akibat adanya transfer air melewati membran karena peristiwa difusi, hal ini menyebabkan terjadinya reaksi redoks oksigen pada antarmuka membran-Pt. Fenomena ini merupakan fenomena tidak terkontrol pada antarmuka Pt-membran, sehingga air yang melewati membran jumlahnya tidak menentu. Reaksi redoks oksigen yang terjadi ialah (Atikah, 1994) :



Data pada Tabel 4.4 tersebut dapat dibuat persamaan Nernstnya tiap selang waktu pengukuran 24 jam, hasil yang diperoleh ditunjukkan dalam Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam

Percobaan	t (jam)	Persamaan Nernst
1	awal	$E = 34,1 + 58,7 \cdot \log a_{\text{NO}_3^-}$
2	awal + 24	$E = 31,5 + 61,8 \cdot \log a_{\text{NO}_3^-}$
3	awal + 48	$E = 30,4 + 60,2 \cdot \log a_{\text{NO}_3^-}$
4	awal + 72	$E = 25,1 + 59,0 \cdot \log a_{\text{NO}_3^-}$
5	awal + 96	$E = 24,5 + 59,1 \cdot \log a_{\text{NO}_3^-}$
6	awal + 120	$E = 18,7 + 58,2 \cdot \log a_{\text{NO}_3^-}$
7	awal + 144	$E = 12,5 + 58,8 \cdot \log a_{\text{NO}_3^-}$

Berdasarkan data tabel tersebut dapat ditentukan persamaan Nernts sebagai fungsi waktu (t) dengan perhitungan yang ditunjukkan pada lampiran (L.5.1) sehingga diperoleh persamaan:

$$E^0 = (34,1 - 0,11 t) \text{ mV} \quad (4.6)$$

Persamaan tersebut menyatakan bahwa setiap pengukuran konsentrasi larutan baku nitrat dengan ESI nitrat tipe kawat terlapis, terjadi perubahan harga E^0 sebesar 0,11 mV/jam selama kurun waktu

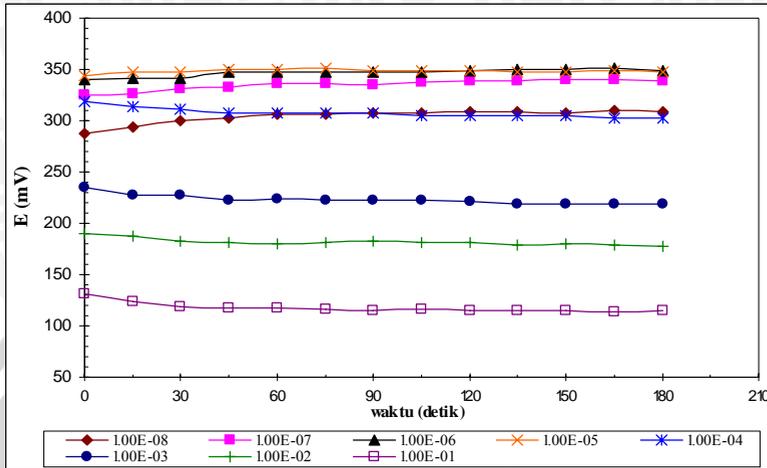
7 hari (144 jam) dalam minggu pertama pembuatan elektroda tersebut. Perubahan ini cukup kecil, menunjukkan respon potensial yang ditimbulkan cukup stabil. Berdasarkan data Tabel 4.5 dapat ditunjukkan bahwa harga faktor Nernst yang diperoleh masih memberikan nilai yang cukup konstan. Perubahan harga E° dapat diatasi dengan prakondisi ESI nitrat dalam larutan ion nitrat agar diperoleh respon potensial yang stabil (Rundle, 2000).

4.2.2 Batas deteksi

Harga batas deteksi ESI nitrat merupakan konsentrasi terendah dari ion nitrat yang dapat direspon oleh elektroda. Semakin tinggi kepekaan dari suatu elektroda, maka konsentrasi batas deteksinya akan semakin rendah. Hasil penentuan kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi pengukuran ditunjukkan pada Gambar 4.3. Hasil ekstrapolasi titik potong kedua garis singgung pada Gambar 4.2 diperoleh konsentrasi batas deteksi ESI nitrat tipe kawat berlapis sebesar 1.10^{-5} atau setara dengan 0,62 ppm nitrat yang merupakan konsentrasi terendah dari ion nitrat yang dapat direspon oleh ESI nitrat tipe kawat berlapis. Batas deteksi pengukuran yang cukup rendah tersebut memungkinkan ESI nitrat tipe kawat berlapis digunakan untuk analisis renik.

4.2.3 Waktu respon

Waktu respon merupakan waktu yang diperlukan oleh suatu ESI untuk memberikan potensial yang konstan. Semakin cepat elektroda tersebut memberikan respon potensial yang konstan, maka akan semakin baik elektroda tersebut. Setiap elektroda membutuhkan waktu yang berbeda untuk dapat merespon ion-ion dalam larutan, tergantung cepat tidaknya terjadi kesetimbangan dalam larutan yang diukur. Data pengukuran waktu respon ESI nitrat tipe kawat berlapis serta potensial selnya disajikan dalam Lampiran L.4.2. Sedangkan lama waktu respon yang dibutuhkan oleh ESI nitrat tipe kawat berlapis agar diperoleh harga potensial yang tetap terhadap waktu, ditunjukkan oleh Gambar 4.4 dan data Tabel 4.6.



Gambar 4.4 Waktu respon ESI nitrat tipe kawat terlapis

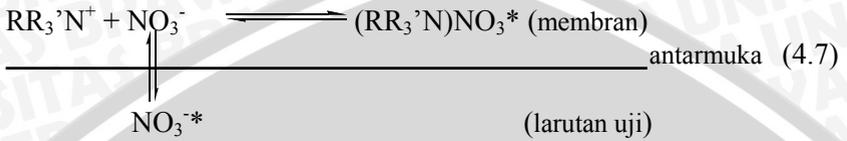
Tabel 4.6 Waktu respon ESI nitrat tipe kawat terlapis

No.	[NO ₃ ⁻] (M)	p[NO ₃ ⁻]	Waktu respon (detik)
1	1.10 ⁻⁸	8	60
2	1.10 ⁻⁷	7	60
3	1.10 ⁻⁶	6	45
4	1.10 ⁻⁵	5	45
5	1.10 ⁻⁴	4	45
6	1.10 ⁻³	3	45
7	1.10 ⁻²	2	30
8	1.10 ⁻¹	1	30

Data pada Gambar 4.4 dan Tabel 4.6 menunjukkan bahwa waktu respon ESI nitrat tipe kawat terlapis pada konsentrasi terendah dari kisaran konsentrasi 1.10⁻⁵–1.10⁻¹ M yang masih memberikan respon *Nernstian* adalah 45 detik. Waktu respon tersebut cukup baik karena memenuhi salah satu kriteria ESI yang sensitif, yaitu memiliki waktu respon yang relatif cepat (< 1 menit). Semakin cepat waktu yang dibutuhkan ESI untuk mencapai potensial yang tetap menunjukkan semakin baik kualitas ESI.

Berdasarkan data Tabel 4.6 dapat dinyatakan bahwa semakin kecil konsentrasi larutan KNO₃ maka semakin lama waktu respon ESI. Hal ini disebabkan adanya fenomena pertukaran ion nitrat

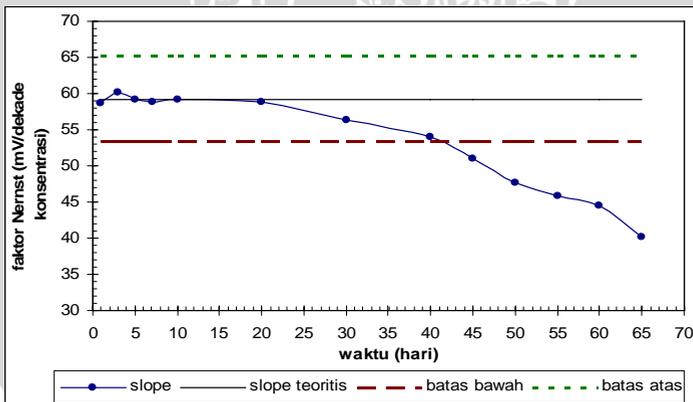
dalam membran dengan ion nitrat dalam larutan yang ditunjukkan oleh reaksi (Bailey, 1976):



Semakin rendah konsentrasi larutan KNO_3 maka makin kecil jumlah nitrat dalam larutan, maka waktu yang dibutuhkan untuk menggantikan ion nitrat hingga mencapai kesetimbangan dalam membran makin lama. Sehingga tercapainya kesetimbangan potensial membutuhkan waktu yang lebih lama jika dibandingkan larutan dengan konsentrasi yang lebih besar.

4.2.4 Usia pemakaian

Usia pemakaian merupakan ukuran berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk pengukuran dan masih memberikan pengukuran yang diinginkan. Berdasarkan pengukuran potensial ESI nitrat tipe kawat berlapis pada berbagai waktu diperoleh kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari) yang ditunjukkan pada Gambar 4.5 dan Tabel 4.7.



Gambar 4.5 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari)

Tabel 4.7 Hubungan Harga Faktor Nernst terhadap Waktu

Waktu (Hari)	Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)	Koefisien korelasi (r)
1	58,7	0,9958
3	60,1	0,9980
5	59,1	0,9985
7	58,8	0,9974
10	59,1	0,9884
20	58,8	0,9909
30	56,4	0,9937
40	54,0	0,9964
45	51,0	0,9828
50	47,6	0,9663
55	45,8	0,9427
60	44,6	0,9313
65	40,2	0,8903

Data Gambar 4.5 dan Tabel 4.7 menunjukkan bahwa harga faktor Nernst berubah terhadap waktu. Pada hari ke-40 ESI nitrat memberikan harga faktor Nernst yang masih berada pada rentang harga faktor Nernst teoritisnya (53,3 - 65,1 mV/dekade konsentrasi). Sedangkan pada hari ke-45 ESI nitrat sudah tidak berada pada rentang harga faktor Nernst teoritisnya, namun harga koefisien korelasinya (r) masih menunjukkan kelinieran hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$.

Hasil pengukuran potensial sebanyak 3 kali pengulangan, pada derajat bebas ($DB = n-1 = 2$) dan batas kepercayaan 90 % ($\alpha = 0,1$) menghasilkan harga r tabel sebesar 0,9000. Karena harga r hitung yang lebih besar dari harga r tabel, maka pada hari ke-45 ESI nitrat masih dapat digunakan karena masih menunjukkan kelinieran hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$, dengan hasil tersebut dapat dinyatakan bahwa usia pemakaian ESI nitrat tipe kawat terlapis ialah selama 45 hari. Pada waktu > 45 hari ESI menunjukkan harga faktor Nernst yang jauh menyimpang dari harga teoritis (59,2 mV/dekade konsentrasi), hal ini menyebabkan ESI tidak dapat digunakan lagi untuk pengukuran.

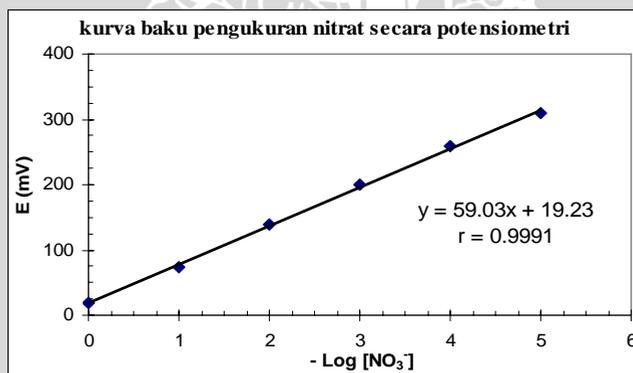
Perubahan harga faktor Nernst yang cenderung menurun dari waktu ke waktu menunjukkan bahwa sensitivitas ESI nitrat juga

menurun dari waktu ke waktu. Hal ini disebabkan karena terdapat salah satu bahan membran yang bersifat kurang hidrofobik, sehingga menyebabkan membran menjadi tidak homogen.

Jika dibandingkan dengan penelitian Atikah (1994), dapat dinyatakan bahwa penggunaan *plasticizer* yang berbeda dapat memberikan karakteristik sifat dasar yang berbeda. *Plasticizer* DOP yang memiliki sifat hidrofobisitas yang lebih tinggi dapat memberikan keunggulan usia pemakaian yang lebih lama daripada *plasticizer* DBP. Harga parameter kelarutan DBP ($d_{DBP} = 9,3$ (kal. $\text{cm}^{-3})^{1/2}$) yang hampir sama dengan harga parameter kelarutan bahan aktif (d_e aliquat 336 nitrat = $9,5$ (kal. $\text{cm}^{-3})^{1/2}$) menyebabkan homogenitas membran yang semakin tinggi. Hal ini menyebabkan hasil karakteristik sifat dasar yang diperoleh bersifat lebih *Nernstian*, kisaran konsentrasi linier yang lebih lebar, limit deteksi lebih rendah dan waktu respon yang lebih cepat daripada hasil karakteristik sifat dasar ESI berpendukung *plasticizer* DOP ($d_{DOP} = 8,2$ (kal. $\text{cm}^{-3})^{1/2}$).

4.3 Aplikasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Nitrat dalam Sampel Air Minum

Aplikasi ESI nitrat tipe kawat terlapis untuk penentuan nitrat dalam sampel air minum ini ditentukan secara potensiometri menggunakan metode kurva baku yang disajikan pada Gambar 4.6. Sedangkan data selengkapnya disajikan pada Lampiran L.5.5.1.



Gambar 4.6 Kurva baku pengukuran nitrat secara potensiometri

Kurva baku untuk penentuan kadar nitrat dalam sampel air minum memiliki harga faktor Nernst yang mendekati harga faktor Nernst teoritisnya, yaitu 59,03 mV/dekade konsentrasi, serta nilai koefisien korelasi (r) yang baik sebesar 0,9991 yang menunjukkan kelinieran kurva.

Untuk menentukan akurasi (ketepatan) serta presisi (kecermatan) ESI nitrat yang dihasilkan, maka dilakukan uji akurasi dan presisi. Uji akurasi dapat dijadikan tolak ukur ketepatan hasil yang diperoleh menggunakan ESI nitrat, karena dapat memperlihatkan seberapa dekat hasil nilai pengujian yang diperoleh atau rata-ratanya dengan nilai benar. Sedangkan uji presisi digunakan untuk menunjukkan seberapa jauh nilai hasil pengujian suatu ulangan dengan ulangan lainnya. Hasil pengukuran kadar nitrat pada sampel air minum buatan menggunakan ESI nitrat ditampilkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4.8 Hasil penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum buatan

[NO ₃ ⁻] sebenarnya	[NO ₃ ⁻] dari 4 kali pengukuran (ppm) rata-rata ± SD	% CV	% akurasi	% kesalahan
1.10 ⁻⁵ M atau 0,62 ppm	0,59 ± 0,02	3,39	95,16	4,84
1.10 ⁻⁴ M atau 6,2 ppm	5,94 ± 0,13	2,19	95,81	4,19
1,61.10 ⁻⁴ M atau 10 ppm	9,77 ± 0,31	3,17	97,70	2,30
1.10 ⁻³ M atau 62 ppm	59,68 ± 0,93	1,56	96,26	3,74

Data Tabel 4.8 menunjukkan bahwa penentuan kadar nitrat dalam sampel air minum buatan berupa larutan baku KNO₃ pada konsentrasi 1.10⁻⁵ M-1.10⁻³ M memberikan kesalahan sebesar 2,30–4,84 %. Persen kesalahan yang rendah menunjukkan ESI nitrat memiliki akurasi (persen perolehan kembali) yang tinggi, yaitu sebesar 95,16–97,70 %. Koefisien variansi (CV) yang rendah yaitu 1,56-3,39 %, menunjukkan bahwa ESI nitrat memiliki kedapat ulangan (reproduksibilitas) yang baik. Berdasarkan harga-harga tersebut dapat dinyatakan bahwa ESI nitrat tipe kawat berlapis mempunyai akurasi dan presisi yang tinggi untuk pengukuran nitrat pada rentang konsentrasi 1.10⁻⁵ M-1.10⁻³ M atau setara dengan 0,62-62 ppm.

Hasil pengukuran kadar nitrat pada sampel air minum riil menggunakan ESI nitrat ditampilkan pada Tabel 4.9.

Tabel 4.9 Hasil penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum riil

Sumber sampel air minum	Kadar rata-rata nitrat dari 5 kali pengukuran (ppm) \pm SD	% CV	% akurasi	% kesalahan
Wagir	4,57 \pm 0,23	5,03	96,00	4,00
Dinoyo	3,19 \pm 0,11	3,45	97,07	2,93
PDAM	2,56 \pm 0,10	3,91	96,88	3,12

Berdasarkan hasil pengukuran didapatkan kadar nitrat pada sampel air sumur di daerah Wagir sebesar 4,57 \pm 0,23 atau 4,34 – 4,8 ppm. Hasil kadar nitrat pada sampel air sumur di daerah Dinoyo sebesar 3,19 \pm 0,11 atau 3,08 – 3,3 ppm. Sedangkan kadar nitrat yang diperoleh dari pengukuran sampel air minum PDAM adalah sebesar 2,56 \pm 0,10 atau 2,46 – 2,66 ppm. Persen CV (koefisien variasi) yang kecil dari ketiga sampel menandakan bahwa kumpulan hasil kadar nitrat yang diperoleh memiliki kesalahan acak kecil dan ESI nitrat memiliki kedapat ulangan (reproduksibilitas) yang baik. Kadar nitrat pada sampel air minum di daerah Wagir lebih besar daripada daerah Dinoyo, hal ini dikarenakan air sumur di daerah Wagir dekat dengan area persawahan (\pm 50 meter dari area persawahan) yang merupakan sumber pencemaran nitrat dari hasil penggunaan pupuk nitrogen. Senyawa yang mengandung nitrat di dalam tanah umumnya larut dan dengan mudah bermigrasi dengan air bawah tanah yang digunakan sebagai air minum. Sedangkan air minum dari sumber PDAM telah melalui prosedur pengolahan air, sehingga kadar nitratnya lebih rendah dari air sumur, namun kadar ketiga sampel air minum diatas masih berada dibawah kadar maksimum yang diperbolehkan Menteri Kesehatan RI (>10 ppm), sehingga dapat dinyatakan bahwa ketiga sampel diatas aman untuk digunakan sebagai air minum.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa:

1. Komposisi optimum membran ESI nitrat tipe kawat terlapis yaitu pada perbandingan komposisi (%^b/_v) PVC : aliquat 336 nitrat : DBP = 36 : 4 : 60 yang dilarutkan dalam pelarut THF dengan perbandingan (%^b/_v) = 1 : 3.
2. ESI nitrat tipe kawat terlapis ini menunjukkan karakter optimum untuk pengukuran analisis dengan harga faktor Nernst 59,1 mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi linier yang lebar (1.10^{-5} – 1.10^{-1} M atau setara dengan 0,62 – 6200 ppm), batas deteksi pada 10^{-5} M atau setara dengan 0,62 ppm, waktu respon cepat (45 detik), dan dalam 45 hari ESI nitrat masih dapat digunakan untuk pengukuran nitrat..
3. Waktu prakondisi optimum dalam larutan KNO_3 0,1 M yang menghasilkan respon potensial ESI yang stabil adalah 3-9 jam.
4. ESI nitrat tipe kawat terlapis dapat diaplikasikan untuk penentuan nitrat secara langsung pada sampel air minum. Pada penentuan kadar nitrat dalam sampel air minum buatan yang mengandung nitrat dengan rentang konsentrasi 1.10^{-5} M– 1.10^{-3} M, ESI menghasilkan % kesalahan sebesar 2,30–4,84 % dan %CV sebesar 1,56–3,39 %.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai Uji selektivitas ESI nitrat tipe kawat terlapis, agar diperoleh hasil penentuan nitrat yang memiliki akurasi dan presisi yang tinggi.

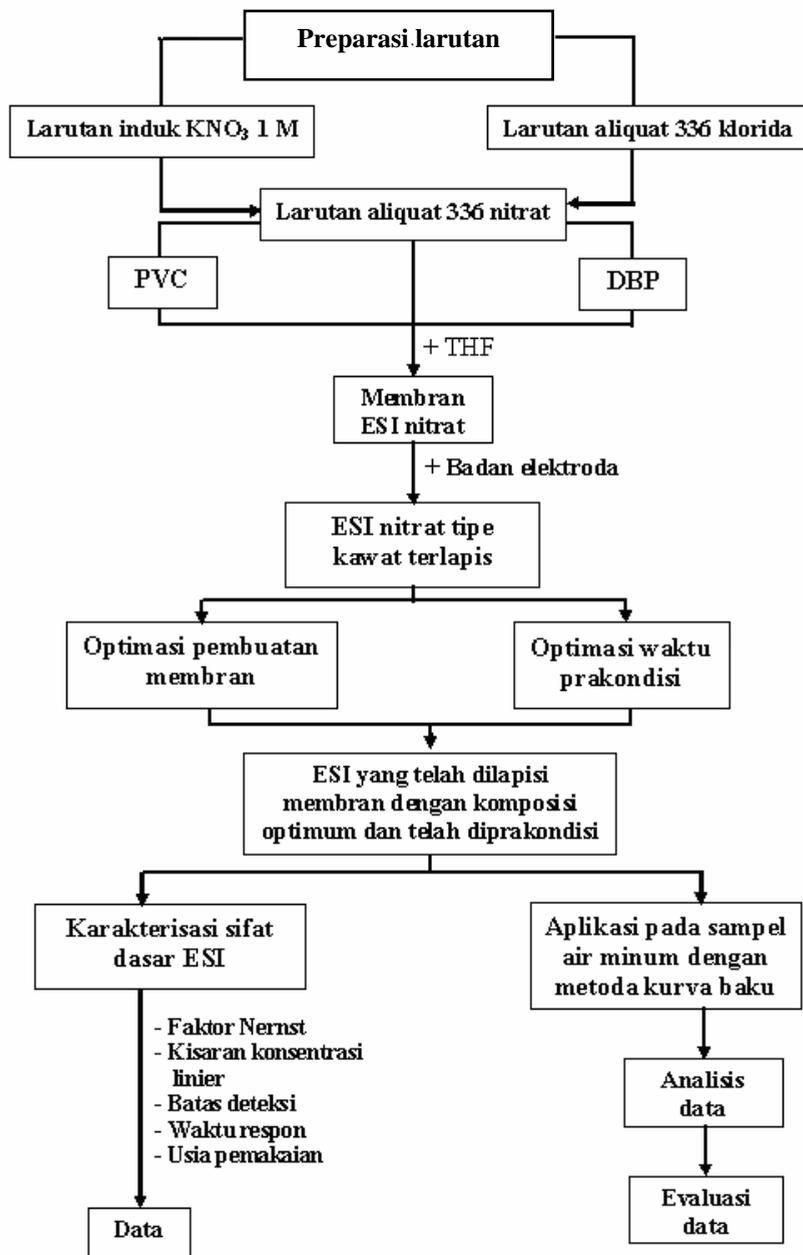
DAFTAR PUSTAKA

- Adhyatma, 1990, **Peraturan Menteri Kesehatan tentang Syarat-syarat dan Pengawasan Kualitas Air**, Departemen Kesehatan Republik Indonesia, <http://www.permenkes.net> tanggal akses : 13 April 2006
- Atikah, 1994, **Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis**, Tesis Program Pascasarjana, ITB, Bandung, hal.12-13, 18, 96
- Bailey, P.L., 1976, **Analysis with Ion Selective Electrodes**, Heyden and Son Ltd., Britain, pp. 35-36, 55-57
- Baum, G dan M. Lynn, 1972, **Polymer Membrane Electrodes**, *J. Anal. Chim. Acta*, 65:393-403
- Bockman, Oluf dan Tom Granli, 1991, **Nitrates and Nitrites**, Newcastle Upon Tyne, Newcastle, pp. 3-4
- Buchari, 1990, **Analisis Instrumental**, bagian I, FMIPA ITB, Bandung, hal. 16
- Camman, K., 1990, **Working with Ion Selective Electrodes**, Spring Verlag Berlin Herdelberg, New York, pp.165
- Castro, A.P. dan Michael E. Huber, 1997, **Marine Biology**, 2nd ed., Wm. C.Brown/McGraw-Hill, New York, pp. 71
- Coetzee, C.J., dan H. Freiser, 1985, **Coated-Wire Ion-Selective Electrodes**, *J. Anal. Chim. Acta*, 180:271-279
- Dajan, Anto, 1986, **Pengantar Metode Statistik**, PT Pustaka LP3ES, Jakarta, hal. 170-187
- Davies, J.E.W., G.J. Moody dan J.D.R. Thomas, 1972, **Nitrate Ion Selective Electrodes Based on Poly(vinyl chloride) Matrix Membranes**, *J. Analyst.*, vol 97: pp. 87-94

- Day, R.A., dan A.L. Underwood, 2002, **Quantitative Analysis**, 6th ed., Prentice-Hall, New York, pp. 312-322, 667
- Evan, A, 1991, **Potentiometry and Ion Selective Electrodes**, John Willey & Sons, New York, pp. 120-130,143-146
- Greenberg, A.E., Joseph, J.C., dan David, J., 1981, **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater**, 15th ed., American Public Health Assosiation, Washington D.C, pp. 367-375
- Laksminarayanaiah, N., 1976, **Membrane Electrodes**, Academic Press, London, pp. 62-64, 98-99,160, 223-225, 237
- Miller, J.C. dan J.N. Miller, 1991, **Statistika untuk Kimia Analitik**, Penerbit ITB, Bandung, hal. 113 -116
- Nielsen, H.J. and E.H. Hansen, 1976, **New Nitrate Ion-Selective Electrodes Based on Quarternary Ammonium Compounds in Nonporous Polymer Membranes**, *J. Anal. Chim. Acta*, 85:1-16
- Parrot, K. dan J. Woodard, 2002, **Nitrate in Household Water**, Virginia Polytechnic Institute and State University, <http://www.info.ag.uidaho.edu/pdf/CIS/CIS1099.pdf> tanggal akses : 20 Desember 2006
- Pranitis, D.M., M.T. Diaz dan M.E. Meyerhoff., 1992, **Potentiometric Ion-, Gas-, and Bio-Selective Membrane Electrode**, *Crit. Rev. in J. Anal. Chem*, 23:163-186
- Qian, Q., Wilson G.S., James K.B. dan H.H. Girault, 2001, **Micro ITIES Detection of Nitrate by Facilited Ion Transfer**, *J. Anal. Chem*, 73:497-503
- Rompas, M.R., 1998, **Kimia Lingkungan**, edisi pertama, Penerbit Tarsito, Bandung, hal. 14

- Rundle, C.C., 2000, **Measuring Procedures**, 9th chapter, <http://www.nico2000.net>, tanggal akses : 13 April 2006
- Sax, N.I., dan R.J. Lewis, 1987, **Hawley's Condensed Chemical Dictionary**, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.1139-1140
- Skoog, D.A., D.M. West dan F.J. Holler, 1988, **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 5th ed., Philadelphia Sounders College Publishing, Philadelphia, pp. 23-27, 353
- Supramono dan Sugiarto, 1990, **Statistika**, Penerbit Andi Offset, Yogyakarta, hal 203-223
- Thomas, J.D.R., 1985, **Solvent Polymeric Membrane Ion Selective Electrodes**, *J. Anal. Chim. Acta*,180:289-297
- Vesely, J., Dalibor, W. dan S. Karel, 1978, **Analysis With Ion Selective Electrodes**, Ellis Horwood limited Publishers, Chichester, pp. 18-20
- Wroblewski, W., 2005, **Ion Selective Electrodes**, Chemical Sensor Research, <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>, tanggal akses : 23 Maret 2007

LAMPIRAN 1. DIAGRAM ALIR PENELITIAN



LAMPIRAN 2. PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

L.2.1 Pembuatan 100 mL larutan KNO_3 1 M

- mol KNO_3 = $M \times V$
= $1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$
= $0,1 \text{ mol}$
- massa KNO_3 = $\text{mol} \times M_r$
= $0,1 \text{ mol} \times 101,102 \text{ g/mol}$
= $10,110 \text{ gram}$

Jadi berat KNO_3 yang ditimbang sebesar 10,110 gram.

L.2.2 Pembuatan larutan KNO_3 1.10^{-1} M hingga 1.10^{-8} M dari larutan KNO_3 1 M

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-1} M dari 1 M
 $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$
 $V_1 \times 1 \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-1} \text{ M}$
 $V_1 = 2,5 \text{ mL}$
Jadi volume larutan KNO_3 1 M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-1} M sebanyak 2,5 mL
- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-2} M dari 1.10^{-1} M
 $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$
 $V_1 \times 1.10^{-1} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-2} \text{ M}$
 $V_1 = 2,5 \text{ mL}$
Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-1} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-2} M sebanyak 2,5 mL
- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-3} M dari 1.10^{-2} M
 $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$
 $V_1 \times 1.10^{-2} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-3} \text{ M}$
 $V_1 = 2,5 \text{ mL}$
Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-2} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-3} M sebanyak 2,5 mL
- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-4} M dari 1.10^{-3} M
 $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$
 $V_1 \times 1.10^{-3} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-4} \text{ M}$
 $V_1 = 2,5 \text{ mL}$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-3} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-4} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-5} M dari 1.10^{-4} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-4} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-5} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-4} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-5} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-6} M dari 1.10^{-5} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-5} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-6} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-5} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-6} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-7} M dari 1.10^{-6} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-6} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-7} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-6} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-7} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-8} M dari 1.10^{-7} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-7} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-8} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-7} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-8} M sebanyak 2,5 mL

L.2.3 Pembuatan larutan KNO_3 1.10^{-5} M, 1.10^{-4} M, $1,61.10^{-4}$ M dan 1.10^{-3} M dari larutan KNO_3 1.10^{-2} M

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-3} M dari 1.10^{-2} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-2} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-3} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-2} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-3} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 $1,61.10^{-4}$ M dari 1.10^{-3} M

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 1.10^{-3} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1,61.10^{-4} \text{ M}$$

$$V_1 = 4 \text{ mL}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-3} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 $1,61.10^{-4}$ M sebanyak 4 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-4} M dari 1.10^{-3} M

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 1.10^{-3} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-4} \text{ M}$$

$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-3} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-4} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-5} M dari 1.10^{-4} M

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 1.10^{-4} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-5} \text{ M}$$

$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-4} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-5} M sebanyak 2,5 mL

L.2.4 Contoh perhitungan konversi ppm nitrat dalam larutan KNO_3 0,1 M

$$\begin{aligned} \bullet \text{ ppm NO}_3^- &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \text{Mr NO}_3^- \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \\ &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 62 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \\ &= 6200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 6200 \text{ ppm} \end{aligned}$$

L.2.5 Contoh perhitungan harga parameter kelarutan bahan membran

Contoh perhitungan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran (d_e-d_m) pada komposisi membran 1 pada data tabel 3.1, yaitu =

$$\begin{aligned}d_m &= (W_{PVC} \times d_{PVC}) + (W_{DBP} \times d_{DBP}) \\ &= (0,36 \times 9,41 \text{ (kal. cm}^{-3}\text{)}^{1/2}) + (0,60 \times 9,3 \text{ (kal. cm}^{-3}\text{)}^{1/2}) \\ &= 8,968 \\ d_e-d_m &= 9,5 \text{ (kal. cm}^{-3}\text{)}^{1/2} - 8,968 \text{ (kal. cm}^{-3}\text{)}^{1/2} \\ &= 0,532\end{aligned}$$

L.2.6 Contoh perhitungan berat dari bahan komponen membran yang digunakan

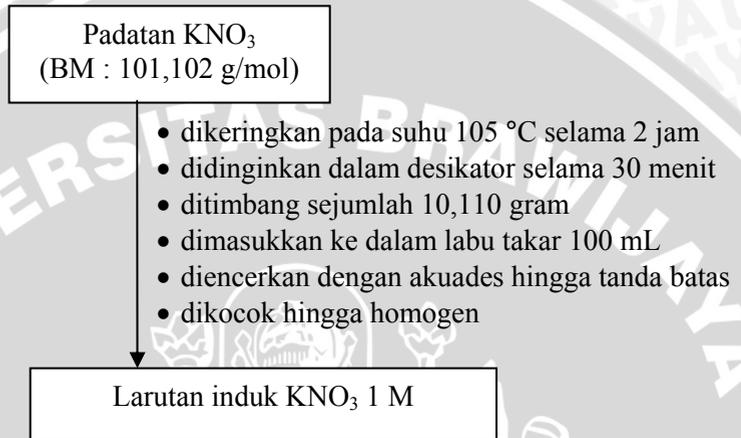
Membran ESI nitrat tipe kawat terlapis dibuat dengan berat sebanyak 3 gram, sehingga berat masing-masing komponen membran yang digunakan dalam pembuatan membran ESI, misalkan untuk komposisi bahan pembentuk membran 1 (tabel 3.1), adalah :

- Berat Aliquat 336-nitrat
= % berat alikuat 336-nitrat \times berat membran
= 4 % \times 3 gram
= 0,12 gram
jadi berat alikuat 336-nitrat yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebanyak 0,12 gram.
- Berat DBP = % berat DBP \times berat membran
= 60 % \times 3 gram
= 1,8 gram
jadi berat DBP yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebanyak 1,8 gram.
- Berat PVC = % berat PVC \times berat membran
= 36 % \times 3 gram
= 1,08 gram
jadi berat PVC yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebanyak 1,08 gram.

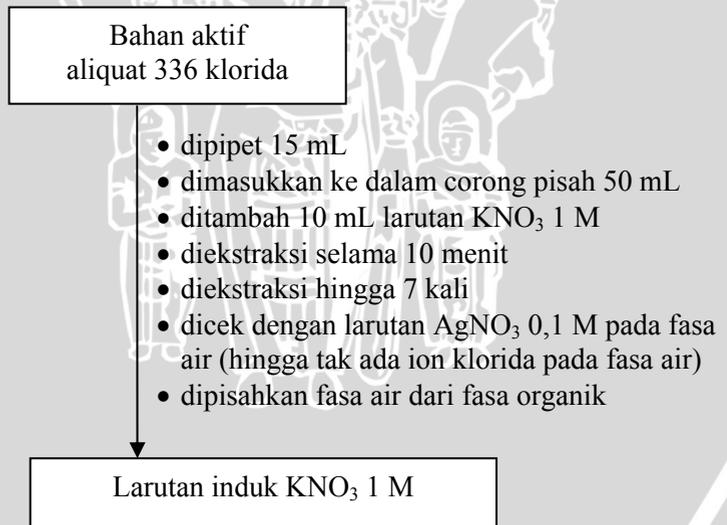
LAMPIRAN 3. SKEMA KERJA

L.3.1 Preparasi Larutan

L.3.1.1 Pembuatan larutan induk KNO_3 1 M

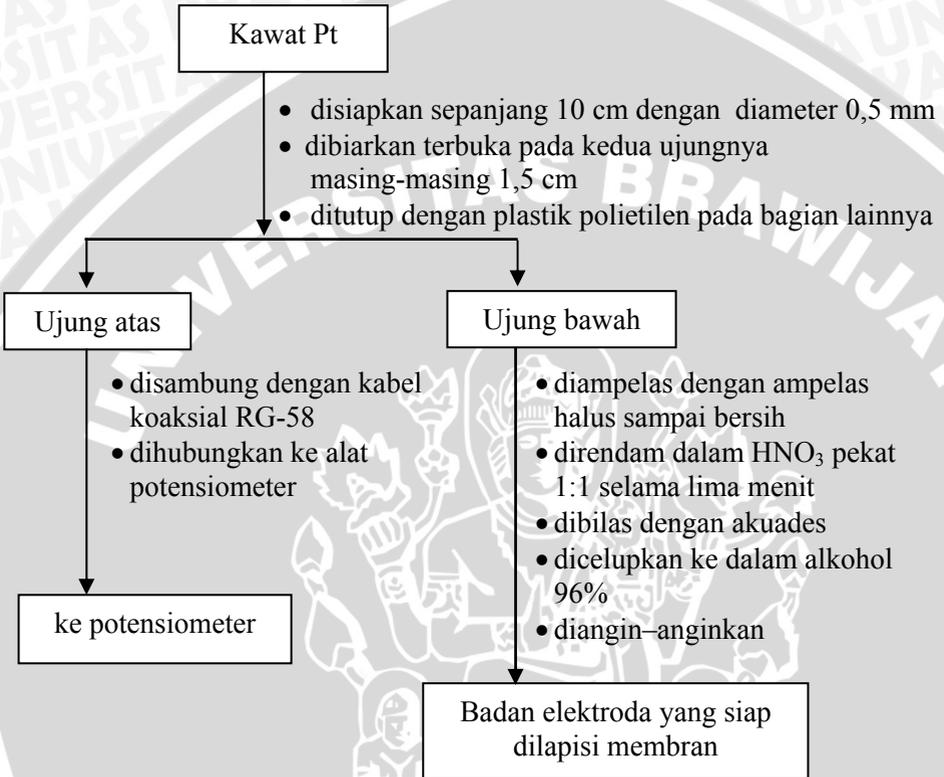


L.3.1.2 Pembuatan larutan alikuat 336 nitrat

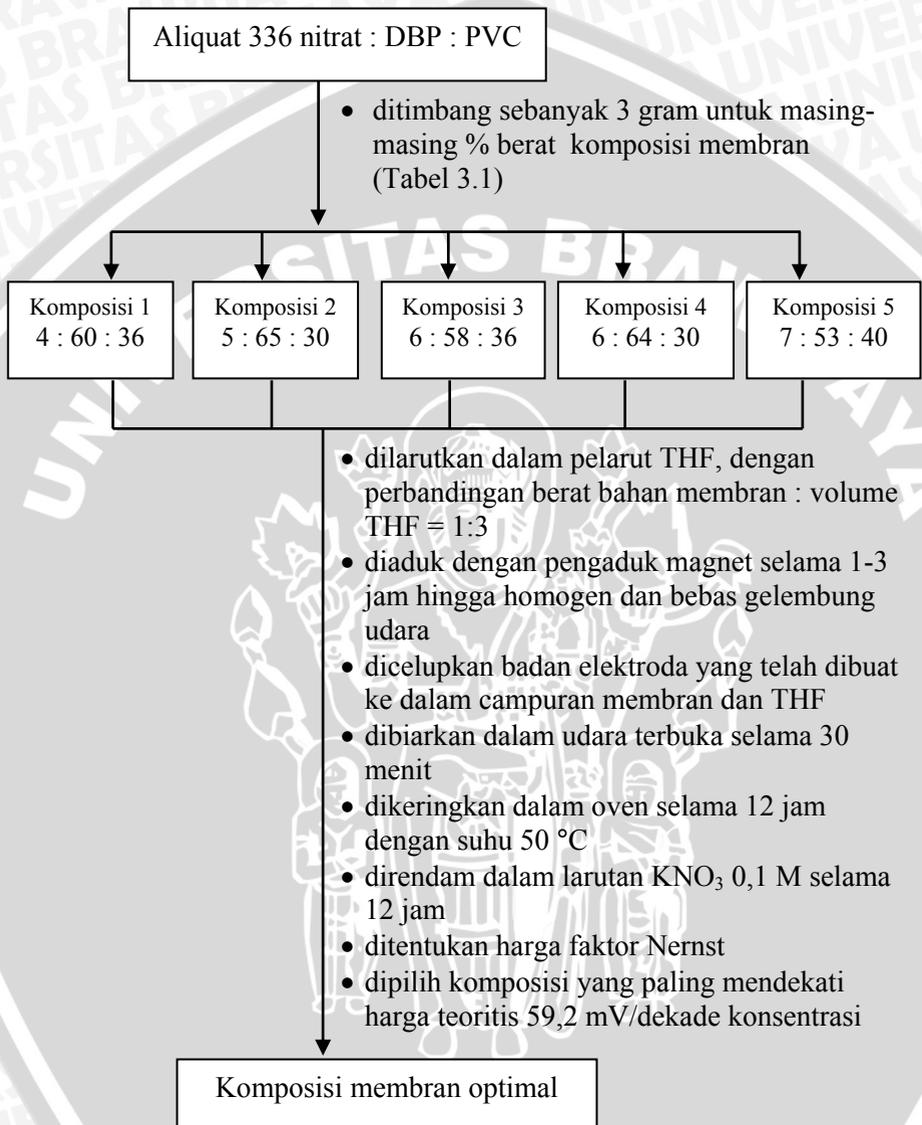


L.3.2 Pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis

L.3.2.1 Pembuatan badan elektroda



L.3.2.2 Optimasi pembuatan membran



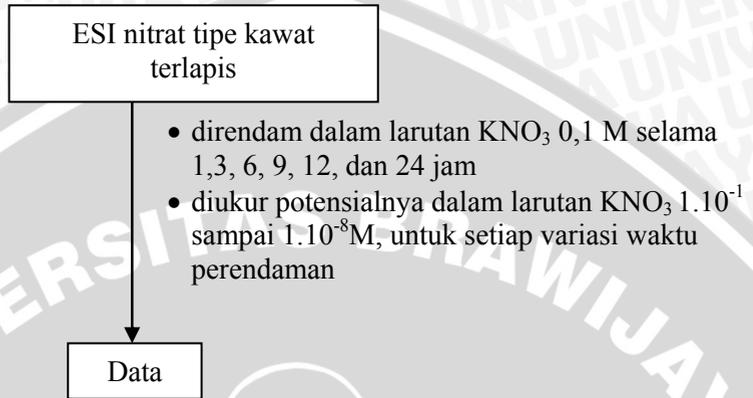
L.3.2.3 Pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis

Komposisi membran optimal (% b/v)
Aliquat 336 nitrat : DBP : PVC = 4 : 60 : 36

- Dibuat sebanyak 3 gram, dengan menimbang aliquot 336 nitrat : DBP : PVC = 0,12 gram : 1,8 gram : 1,08 gram
- dilarutkan dalam pelarut THF, dengan perbandingan bahan membran : THF (% b/v) = 1:3, maka dibutuhkan 9 mL THF
- diaduk dengan pengaduk magnet selama 1-3 jam hingga homogen dan bebas gelembung udara
- dicelupkan badan elektrode yang telah dibuat ke dalam campuran membran beberapa saat hingga didapat membran dengan ketebalan 0,1-0,2 mm
- dibiarkan dalam udara terbuka selama 30 menit
- dikeringkan dalam oven selama 12 jam dengan suhu 50 °C
- direndam dalam larutan KNO_3 0,1 M selama 12 jam
- disimpan di tempat kering

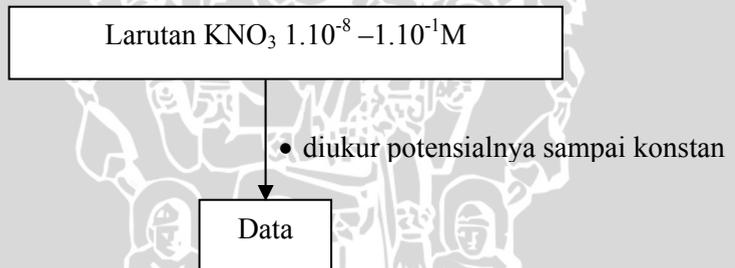
ESI nitrat tipe kawat terlapis

L.3.2.4 Penentuan Waktu Prakondisi

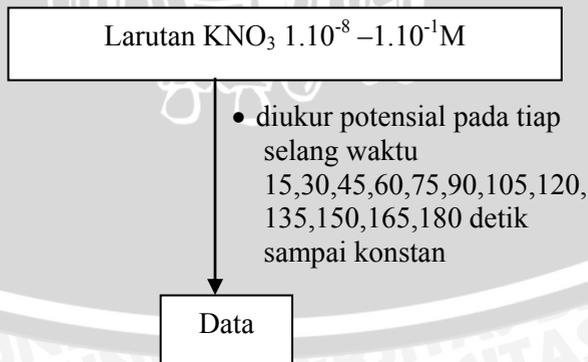


L.3.3 Karakterisasi Sifat Dasar ESI nitrat

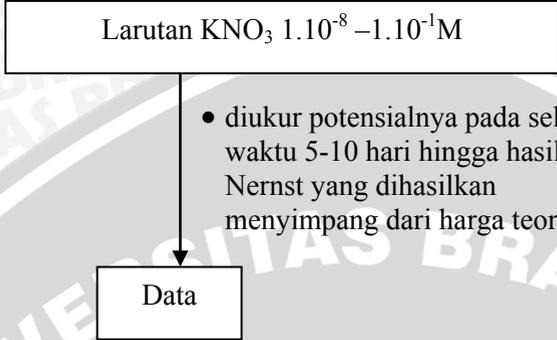
L.3.3.1 Penentuan faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier



L.3.3.2 Penentuan Waktu Respon

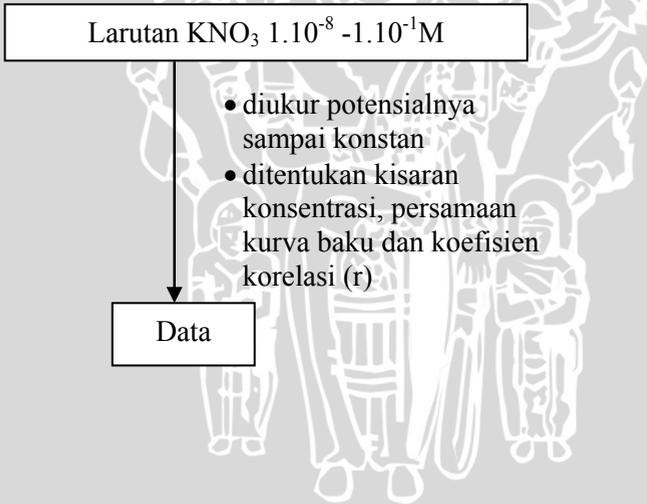


L.3.3.3 Usia Pemakaian



L.3.4 Penerapan ESI nitrat tipe kawat terlapis untuk penentuan kadar nitrat dalam sampel air minum

L.3.4.1 Pembuatan kurva baku larutan KNO_3



L.3.4.2 Uji akurasi dan Presisi untuk sampel air minum buatan

larutan KNO_3 1.10^{-5} M (0,62 ppm nitrat),
 KNO_3 1.10^{-4} M (6,2 ppm nitrat), KNO_3
 $1,61.10^{-4}$ M (10 ppm nitrat), KNO_3 1.10^{-3} M
(62 ppm nitrat)

- diukur potensialnya sampai konstan untuk setiap konsentrasi
- diplotkan ke kurva baku
- ditentukan % akurasi, % presisi dan % kesalahan

Data

L.3.4.3 Penentuan kadar nitrat pada sampel air minum riil menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis

Air sumur daerah Dinoyo, Wagir dan
PDAM kota Malang

- diukur potensialnya sampai konstan
- diplotkan ke kurva baku
- ditentukan % akurasi, % presisi dan % kesalahan

Data

LAMPIRAN 4. PEMBUATAN LARUTAN

L.4.1 Larutan KNO_3 1.10^{-1} M dari larutan KNO_3 1 M

Dipipet 2,5 mL KNO_3 1 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.4.2 Larutan KNO_3 1.10^{-2} M dari larutan KNO_3 1.10^{-1} M

Dipipet 2,5 mL KNO_3 1.10^{-1} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.4.3 Larutan KNO_3 1.10^{-3} M dari larutan KNO_3 1.10^{-2} M

Dipipet 2,5 mL KNO_3 1.10^{-2} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.4.4 Larutan KNO_3 1.10^{-4} M dari larutan KNO_3 1.10^{-3} M

Dipipet 2,5 mL KNO_3 1.10^{-3} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.4.5 Larutan KNO_3 1.10^{-5} M dari larutan KNO_3 1.10^{-4} M

Dipipet 2,5 mL KNO_3 1.10^{-4} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.4.6 Larutan KNO_3 1.10^{-6} M dari larutan KNO_3 1.10^{-5} M

Dipipet 2,5 mL KNO_3 1.10^{-5} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.4.7 Larutan KNO_3 1.10^{-7} M dari larutan KNO_3 1.10^{-6} M

Dipipet 2,5 mL KNO_3 1.10^{-6} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.4.8 Larutan KNO_3 1.10^{-8} M dari larutan KNO_3 1.10^{-7} M

Dipipet 2,5 mL KNO_3 1.10^{-7} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

LAMPIRAN 5. DATA PENELITIAN

L.5.1 Data penentuan komposisi optimum membran

Tabel L.5.1 Hasil penentuan komposisi optimum membran

[NO ₃ ⁻] (M)	p[NO ₃ ⁻]	E (mV) pada komposisi membran				
		1	2	3	4	5
1.10 ⁻⁸	8	296,7	319,7	386,0	342,7	262,3
1.10 ⁻⁷	7	306,0	303,7	305,7	380,3	274,0
1.10 ⁻⁶	6	313,3	301,0	325,7	373,3	263,7
1.10 ⁻⁵	5	313,7	362,0	352,0	318,0	289,0
1.10 ⁻⁴	4	268,3	341,3	320,0	303,0	270,0
1.10 ⁻³	3	204,3	280,7	271,7	247,7	200,7
1.10 ⁻²	2	141,7	218,3	205,0	172,0	138,0
1.10 ⁻¹	1	81,3	152,0	151,0	127,0	106,0
Faktor Nernts (mV/dekade konsentrasi)		59,1	54,3	51,7	51,3	49,8

L.5.2 Data Penentuan Waktu Respon

Tabel L.5.2 Hasil penentuan waktu respon

[NO ₃ ⁻] (M)	E (mV) pada waktu (detik)												
	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
1.10 ⁻⁸	287	294	300	303	306	306	307	307	309	309	308	310	309
1.10 ⁻⁷	325	326	331	332	336	336	335	338	339	339	340	340	339
1.10 ⁻⁶	340	341	341	347	347	347	347	348	349	350	350	351	349
1.10 ⁻⁵	344	348	347	350	350	351	349	349	349	348	347	349	348
1.10 ⁻⁴	319	314	311	307	307	307	308	305	305	305	305	303	303
1.10 ⁻³	235	228	227	223	224	223	223	222	221	219	219	219	219
1.10 ⁻²	190	188	182	181	180	181	182	181	181	179	180	179	177
1.10 ⁻¹	131	124	119	118	117	116	115	116	115	115	115	114	115

L.5.3 Data faktor Nernst terhadap fungsi waktu (hari)

Tabel L.5.3 Hasil penentuan usia pemakaian

Waktu (hari)	E (mV) pada konsentrasi KNO ₃								Faktor Nernst (S)	koefisien korelasi (r)
	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁷	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	1.10 ⁻¹		
1	300,3	313,7	322,3	317,3	277,3	218,0	153,3	85,7	58,7	0,9958
3	311,3	315,7	314,0	325,3	273,0	220,0	150,7	85,7	60,1	0,9980
5	296,7	306,0	313,3	313,7	268,3	204,3	141,7	81,3	59,1	0,9985
7	307,7	315,7	308,3	301,0	258,7	184,3	128,0	72,3	58,8	0,9974
10	269,3	312,7	319,3	312,0	289,0	221,7	145,7	88,0	59,1	0,9884
20	280,0	329,3	329,0	337,0	305,0	223,7	183,3	103,7	58,8	0,9909
30	306,3	315,3	308,7	302,0	258,7	175,3	132,0	83,3	56,4	0,9937
40	292,0	319,0	323,7	354,7	320,7	256,0	201,0	144,3	54,0	0,9964
45	314,3	336,3	348,7	342,3	319,0	232,3	211,0	141,3	51,0	0,9828
50	311,0	321,7	345,6	322,3	309,0	245,3	221,0	128,3	47,6	0,9663
55	343,0	376,3	389,0	346,7	249,7	225,3	221,3	132,0	45,8	0,9427
60	340,3	381,0	393,3	310,3	324,0	227,0	225,0	137,0	44,6	0,9313
65	332,3	309,7	317,7	283,3	318,7	220,3	219,0	132,3	40,2	0,8903

L.5.4 Data pengaruh waktu prakondisi terhadap potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis

Tabel L.5.4 Pengaruh waktu prakondisi terhadap potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis

[NO ₃ ⁻] (M)	p[NO ₃ ⁻]	E (mV) pada lama perendaman (jam)				
		1	3	6	12	24
1.10 ⁻⁸	8	241,3	243,0	257,7	245,7	285,7
1.10 ⁻⁷	7	282,0	258,0	284,0	289,7	321,3
1.10 ⁻⁶	6	290,0	271,7	294,3	301,3	328,0
1.10 ⁻⁵	5	297,7	288,0	294,7	291,0	331,0
1.10 ⁻⁴	4	259,0	248,3	257,0	253,3	289,3
1.10 ⁻³	3	192,7	177,7	187,7	195,3	226,7
1.10 ⁻²	2	142,0	114,7	127,7	126,7	184,0
1.10 ⁻¹	1	88,7	65,7	65,7	83,3	128,7
Faktor Nernts (mV/dekade konsentrasi)		53,2	57,8	58,7	54,2	51,0

L.5.5 Data penentuan nitrat dalam sampel air minum

L.5.5.1 Data pengukuran potensial secara potensiometri menggunakan ESI nitrat

Tabel L.5.5.1 Data pengukuran potensial secara potensiometri menggunakan ESI nitrat

[NO ₃ ⁻] (M)	p[NO ₃ ⁻]	E (mV) rata-rata
1.10 ⁻⁸	8	284,7
1.10 ⁻⁷	7	306,0
1.10 ⁻⁶	6	315,3
1.10 ⁻⁵	5	310,3
1.10 ⁻⁴	4	257,3
1.10 ⁻³	3	199,7
1.10 ⁻²	2	139,3
1.10 ⁻¹	1	74,3
slope =		59,03
intersep =		19,23
r (koefisien korelasi) =		0,9991

L.5.5.2 Data penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum buatan menggunakan ESI nitrat

Tabel L.5.5.2 Data penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum buatan

n	Kadar nitrat (ppm)			
	air+0,62 ppm nitrat (A)	air+6,2 ppm nitrat (B)	air+10 ppm nitrat (C)	air+62 ppm nitrat (D)
1	0,61	6,05	9,92	60,14
2	0,61	6,05	9,92	60,14
3	0,58	5,83	9,92	60,14
4	0,56	5,83	9,30	58,28
rata-rata	0,589	5,94	9,77	59,68
SD	0,02	0,13	0,31	0,93

L.5.5.3 Data penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum riil

Tabel L.5.5.3 Data penentuan kadar nitrat (ppm) pada sampel air minum riil

n	kadar nitrat (ppm)		
	air minum Wagir	air minum Dinoyo	air minum PDAM
1	4,78	3,37	2,66
2	4,78	3,24	2,66
3	4,60	3,11	2,56
4	4,42	3,11	2,46
5	4,26	3,11	2,46
rata-rata	4,57	3,19	2,56
SD	0,23	0,11	0,10
% CV	5,04	3,53	3,90

LAMPIRAN 6. ANALISA DATA

L.6.1 Perhitungan untuk menentukan persamaan Nernst sebagai fungsi waktu (t) berdasarkan data Tabel 4.4

Persamaan Nernst sebagai fungsi waktu untuk tiap selang waktu pengukuran 24 jam selama 144 jam (7 hari) adalah :

- Awal + 24 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+24}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{34,1 - 31,5}{24} \right) \text{mV/jam} = 0,108 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 48 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+48}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{34,1 - 30,4}{48} \right) \text{mV/jam} = 0,077 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 72 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+72}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{34,1 - 25,1}{72} \right) \text{mV/jam} = 0,125 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 96 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+96}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{34,1 - 24,5}{96} \right) \text{mV/jam} = 0,1 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 120 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+120}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{34,1 - 18,7}{120} \right) \text{mV/jam} = 0,128 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 144 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+144}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{34,1 - 12,5}{144} \right) \text{mV/jam} = 0,15 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

Rata-rata perubahan ΔE^o sebagai fungsi waktu adalah

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{(0,108 + 0,077 + 0,125 + 0,1 + 0,128 + 0,15) \text{mV/jam}}{6} \right) \\ &= 0,11 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

Maka persamaan Nernst sebagai fungsi waktu yang diperoleh adalah

$$\Delta E^o = (34,1 - 0,11 t) \text{ mV/jam}$$

L.6.2 Uji akurasi untuk larutan KNO_3 1.10^{-5} M – 1.10^{-3} M .

L.6.2.1 Perhitungan %kesalahan untuk uji akurasi larutan KNO_3 1.10^{-5} M atau 0,62 ppm nitrat (A)

$$\begin{aligned}\% \text{ kesalahan} &= \frac{x_i - x_t}{x_i} \times 100 \% \\ &= \frac{0,62 \text{ ppm} - 0,59 \text{ ppm}}{0,62 \text{ ppm}} \times 100 \% \\ &= 4,84 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ akurasi} &= 100 \% - 4,84 \% \\ &= 95,16 \%\end{aligned}$$

L.6.2.2 Perhitungan %kesalahan untuk uji akurasi larutan KNO_3 1.10^{-4} M atau 6,2 ppm nitrat (B)

$$\begin{aligned}\% \text{ kesalahan} &= \frac{x_i - \bar{x}_t}{x_i} \times 100 \% \\ &= \frac{6,2 \text{ ppm} - 5,94 \text{ ppm}}{6,2 \text{ ppm}} \times 100 \%\end{aligned}$$

$$= 4,19 \%$$

$$\begin{aligned}\% \text{ akurasi} &= 100 \% - 4,19 \% \\ &= 95,81 \%\end{aligned}$$

L.6.2.3 Perhitungan %kesalahan untuk uji akurasi larutan KNO_3 $1,61.10^{-4}$ M atau 10 ppm nitrat (C)

$$\begin{aligned}\% \text{ kesalahan} &= \frac{x_i - \bar{x}_t}{x_i} \times 100 \% \\ &= \frac{10 \text{ ppm} - 9,77 \text{ ppm}}{10 \text{ ppm}} \times 100 \%\end{aligned}$$

$$= 2,30 \%$$

$$\begin{aligned}\% \text{ akurasi} &= 100 \% - 2,30 \% \\ &= 97,70 \%\end{aligned}$$

L.6.2.4 Perhitungan %kesalahan untuk uji akurasi larutan KNO_3 1.10^{-3} M atau 62 ppm nitrat (D)

$$\begin{aligned}\% \text{ kesalahan} &= \frac{x_i - \bar{x}_t}{x_i} \times 100 \% \\ &= \frac{62 \text{ ppm} - 59,68 \text{ ppm}}{62 \text{ ppm}} \times 100 \%\end{aligned}$$

$$= 3,74 \%$$

$$\begin{aligned}\% \text{ akurasi} &= 100 \% - 3,74 \% \\ &= 96,26 \%\end{aligned}$$

L.6.3 Uji akurasi untuk sampel air minum riil

L.6.3.1 Perhitungan %akurasi untuk sampel air minum

Wagir

$$\begin{aligned}\%akurasi &= 100 \% - \%kesalahan \\ &= 100 \% - 4 \% \\ &= 96,00 \%\end{aligned}$$

L.6.3.2 Perhitungan %akurasi untuk sampel air minum

Dinoyo

$$\begin{aligned}\%akurasi &= 100 \% - \%kesalahan \\ &= 100 \% - 2,93 \% \\ &= 97,07 \%\end{aligned}$$

L.6.3.3 Perhitungan %akurasi untuk sampel air minum

PDAM

$$\begin{aligned}\%akurasi &= 100 \% - \%kesalahan \\ &= 100 \% - 3,12 \% \\ &= 96,88 \%\end{aligned}$$

L.6.4 Uji presisi untuk larutan KNO_3 1.10^{-5} M– 1.10^{-3} M.

L.6.4.1 Perhitungan %CV untuk uji presisi larutan KNO_3 1.10^{-5} M atau 0,62 ppm nitrat (A)

$$\begin{aligned}\% CV (A) &= \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \\ &= \frac{0,02 \times 100}{0,59} \\ &= 3,39 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\%presisi &= 100 \% - \%CV \\ &= 100 \% - 3,39 \% \\ &= 96,61 \%\end{aligned}$$

L.6.4.2 Perhitungan %CV untuk uji presisi larutan KNO_3 1.10^{-4} M atau 6,2 ppm nitrat (B)

$$\begin{aligned}\% \text{ CV (B)} &= \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \\ &= \frac{0,13 \times 100}{5,94} \\ &= 2,19 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ presisi} &= 100 \% - \% \text{ CV} \\ &= 100 \% - 2,19 \% \\ &= 97,81 \%\end{aligned}$$

L.6.4.3 Perhitungan %CV untuk uji presisi larutan KNO_3 $1,6.10^{-4}$ M atau 10 ppm nitrat (C)

$$\begin{aligned}\% \text{ CV (C)} &= \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \\ &= \frac{0,31 \times 100}{9,77} \\ &= 3,17 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ presisi} &= 100 \% - \% \text{ CV} \\ &= 100 \% - 3,17 \% \\ &= 96,83 \%\end{aligned}$$

L.6.4.4 Perhitungan %CV untuk uji presisi larutan KNO_3 1.10^{-3} M atau 62 ppm nitrat (D)

$$\begin{aligned}\% \text{ CV (D)} &= \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \\ &= \frac{0,93 \times 100}{59,68} \\ &= 1,56 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ presisi} &= 100 \% - \% \text{ CV} \\ &= 100 \% - 1,56 \% \\ &= 98,44 \%\end{aligned}$$

L.6.5 Uji presisi untuk sampel air minum riil

L.6.5.1 Perhitungan %CV untuk uji presisi sampel air minum daerah Wagir

$$\begin{aligned}\% CV &= \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \\ &= \frac{0,23 \times 100}{4,57} \\ &= 5,03 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{presisi} &= 100 \% - \%CV \\ &= 100 \% - 5,03 \% \\ &= 94,97 \%\end{aligned}$$

L.6.5.2 Perhitungan %CV untuk uji presisi sampel air minum daerah Dinoyo

$$\begin{aligned}\% CV &= \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \\ &= \frac{0,11 \times 100}{3,19} \\ &= 3,45 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{presisi} &= 100 \% - \%CV \\ &= 100 \% - 3,45 \% \\ &= 96,55 \%\end{aligned}$$

L.6.5.3 Perhitungan %CV untuk uji presisi sampel air minum daerah PDAM

$$\begin{aligned}\% CV &= \frac{SD \times 100}{\bar{X}} \\ &= \frac{0,10 \times 100}{2,56} \\ &= 3,91 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{presisi} &= 100 \% - \%CV \\ &= 100 \% - 3,91 \% \\ &= 96,09 \%\end{aligned}$$