

**PENGARUH KONSENTRASI D2EHPA TERHADAP
KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION $PbCl_4^{2-}$
TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK MONITORING Pb
DALAM AIR MINUM**

SKRIPSI

oleh:

MELZA VETRIDA

0210920031-92



JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

2008

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



**PENGARUH KONSENTRASI D2EHPA TERHADAP
KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION $PbCl_4^{2-}$
TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK MONITORING Pb
DALAM AIR MINUM**

SKRIPSI

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

oleh:

MELZA VETRIDA

0210920031-92



JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

2008

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

PENGARUH KONSENTRASI D2EHPA TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION $PbCl_4^{2-}$ TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK MONITORING Pb DALAM AIR MINUM

oleh:
MELZA VETRIDA

0210920031-92

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal.....
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Dr. Atikah, Apt., M.Si
NIP. 131 573 958

Pembimbing II

Dr. Ir. Adam Wiryawan
NIP. 131 413 446

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

M. Farid Rahman, S.Si., M. Si
NIP. 132 158 726

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : MELZA VETRIDA

NIM : 0210920031-92

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul:

PENGARUH KONSENTRASI D2EHPA TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION $PbCl_4^{2-}$ TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK MONITORING Pb DALAM AIR MINUM

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi 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 skripsi 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, 12 Mei 2008

Yang menyatakan,

Melza Vetrída

NIM. 0210920031-92

PENGARUH KONSENTRASI D2EHPA TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION PbCl_4^{2-} TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK MONITORING Pb DALAM AIR MINUM

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan Di (2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA) 0,25%, 0,5% dan 1,0% pada membran terhadap kinerja elektroda selektif ion (ESI) PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis. ESI yang dibuat tersusun dari badan elektroda, kawat Pt sebagai elektroda pembanding dalam dan membran penukar ion dengan komposisi campuran bahan aktif aliquat 336 PbCl_4^{2-} :PVC:D2EHPA:DBP dengan perbandingan % berat 4 : 30 : 0,5: 65,5 dalam pelarut THF dengan perbandingan berat : volume = 1 : 3, yang dilapiskan pada permukaan kawat platina. Karakteristik sifat dasar ESI PbCl_4^{2-} yang diuji meliputi sensitivitas (sifat *Nernstian*), rentang konsentrasi, limit deteksi, waktu respon, selektivitas dan usia pemakaian. ESI PbCl_4^{2-} kemudian diaplikasikan pada sampel air minum. ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA 0,5% menunjukkan sensitivitas yang baik dengan harga faktor *Nernst* sebesar 29,33 mV/dekade konsentrasi serta mampu memperlebar rentang konsentrasi (dari 5.10^{-5} – 5.10^{-2} M menjadi 5.10^{-7} – 5.10^{-2} M), meningkatkan stabilitas potensial (dari 1,26 mV/jam menjadi 0,32 mV/jam), dapat mengukur limit deteksi pada konsentrasi lebih rendah (dari 5.10^{-5} M/0,27 ppm menjadi 5.10^{-7} M/0,10 ppm), mempercepat waktu respon pada konsentrasi yang sama (pada konsentrasi 5.10^{-7} M dari 45 detik menjadi 30 detik), mengubah urutan tingkat selektivitas sesuai dengan deret *Hofmeister* (dari urutan PbCl_4^{2-} > S^{2-} > NO_3^- menjadi PbCl_4^{2-} > NO_3^- > S^{2-}), memperpanjang usia pemakaian (dari 40 hari menjadi 60 hari). Selain itu ESI PbCl_4^{2-} dapat digunakan untuk penentuan Pb dalam air minum dengan kisaran konsentrasi $3,13.10^{-1} \pm 6,10.10^{-3}$ ppm sampai $13,08 \pm 1,060$ ppm memiliki akurasi 99,99% dan presisi 98,04% untuk daerah Summersari dan akurasi 99,99% dan presisi 91,89% untuk daerah Watu Aji.

INFLUENCE OF D2EHPA CONCENTRATION TOWARD THE COATED WIRE ION PbCl_4^{2-} SELECTIVE ELECTRODE PERFORMANCE IN MONITORING OF Pb ON WATER

ABSTRACT

The aim of this research was to determine the influence of addition Di (2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA) 0.25%, 0.5% and 1.0% in membrane to coated wire ion PbCl_4^{2-} selective electrode (ISE) performance. ISE has been made of a electrode body, Pt wire as internal reference electrode and membrane ion exchange that consist by mixture an active material of Aliquat 336 PbCl_4^{2-} : PVC : D2EHPA : plasticizer (DBP) with ratio (w/w) = 4 : 30 : 0.5 : 65.5 and dissolved in THF solvent with ratio (w/v) = 1 : 3 volume, that coated on surface of platinum wire. The basic characteristic of ISE included sensitivity (*Nernstian* properties), range of concentration, detection limit, response time, selectivity and life time. Coated wire PbCl_4^{2-} selective electrode applicated for water analysis. The ISE with addition of D2EHPA 0.5% showed good sensitivity that are *Nernstian* 29.33 mV/decade concentration, also wider the range of concentration (from $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ M to $5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ M), increasing potential stability (from 1,26 mV/hours to 0,32 mV/hours), determine lower detection limit (from $5 \cdot 10^{-5}$ M/0,27 ppm to $5 \cdot 10^{-7}$ M/0,10 ppm), faster response time at the same concentration (at concentration $5 \cdot 10^{-7}$ M from 45 to 30 second), change the rank of selectivity to be same with the *Hofmeister* rank (from PbCl_4^{2-} > S^{2-} > NO_3^- to PbCl_4^{2-} > NO_3^- > S^{2-}), longer in life time (from 40 days to 60 days), Furthermore, ISE can be used to determine of lead in water containing $3,13 \cdot 10^{-1} \pm 6,10 \cdot 10^{-3}$ ppm until $13,08 \pm 1,060$ ppm Pb which accuration is 99,99% and precicion 98,04% for Summersari area and accuration 99,99% and precicion 91,89% for Watu Aji area.

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah penulis panjatkan kehadirat ALLAH SWT karena atas segala limpahan cinta, nikmat dan kemurahan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“Pengaruh Konsentrasi D2EHPA Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion $PbCl_4^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis Untuk Monitoring Pb Dalam Air Minum”**, sebagai salah satu persyaratan dalam memperoleh gelar Sarjana Sains di Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada:

1. Dr. Atikah Apt.,M.Si. dan Ir. Adam Wiryawan,MS. selaku Dosen Pembimbing I dan II, atas bimbingan, pengarahan, kesabaran, motivasi dan waktu yang telah diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini.
2. Drs. M.Misbah Khunur,Msi. selaku Dosen Penasehat Akademik yang senantiasa memberikan nasehat dan saran yang sangat bermanfaat untuk studi penulis.
3. Dra. Anna Roosdiana,M.App.Sc.,Drs. Danar Purwonugroho,Msi., Dr. Diah Mardiana, MS., dan Drs. Soebiantoro,Apt,Msc. selaku Dosen Penguji yang telah memberikan kritik dan saran dalam perbaikan skripsi ini.
4. M. Farid Rahman, Ssi., Msi. selaku ketua Jurusan Kimia Universitas Brawijaya, semua Dosen dan Staf Pengajar serta semua laboran dan karyawan Jurusan Kimia, atas kerjasama dan semua bantuan yang diberikan.
5. Kedua orang tua terkasih dan keluarga yang selalu mengiringi dengan doa, memberi dukungan, perhatian dan kasih sayang.
6. Semua teman-teman di Universitas Brawijaya, khususnya Jurusan Kimia, dan teman-teman diluar Universitas Brawijaya yang telah memberikan semangat, bantuan dan perhatian hingga terselesaikannya skripsi ini.

Akhirnya dengan segala keterbatasan pengetahuan penulis, maka penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna. Dengan kerendahan hati penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun agar skripsi ini dapat memberikan sumbangan yang bermanfaat bagi perkembangan Ilmu Pengetahuan.

Malang, 12 Mei 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	xiii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	4
1.3 Batasan Masalah.....	5
1.4 Tujuan Penelitian.....	5
1.5 Manfaat Penelitian.....	5

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Timbal.....	6
2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI)	7
2.2.1 Komponen ESI $PbCl_4^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis..	10
2.2.1.1 Badan Elektroda.....	11
2.2.1.2 Konduktor Elektronik	11

2.2.1.3 Membran ESI Tipe Kawat Terlapis.....	11
2.3 D2EHPA.....	13
2.4 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Tipe Kawat Terlapis... 13	
2.4.1 Faktor <i>Nernst</i> dan Kisaran Konsentrasi Linier....	14
2.4.2 Limit Deteksi Pengukuran.....	14
2.4.3 Waktu Respon	15
2.4.4 Selektivitas	15
2.4.5 Usia Pemakaian	17
2.5 Hipotesis	17

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	18
3.2 Alat dan Bahan Penelitian.....	18
3.2.1 Alat-alat Penelitian.....	18
3.2.2 Bahan Penelitian.....	18
3.3 Metode Penelitian	18
3.4 Cara Kerja.....	19
3.4.1 Preparasi larutan.....	19
3.4.1.1 Pembuatan larutan Induk Na_2PbCl_4 0,05 M..	19
3.4.2 Pembuatan Elektroda.....	20
3.4.2.1 Pembuatan Badan Elektroda	20
3.4.2.2 Pembuatan Membran	20
3.4.2.3 Pembuatan ESI PbCl_4^{2-} Tipe Kawat Terlapis	21
3.4.3 Karakterisasi Dasar ESI PbCl_4^{2-} Tipe Kawat Terlapis.....	21
3.4.3.1 Faktor Nernst dan Rentang Konsentrasi Linier21	
3.4.3.2 Limit Deteksi Pengukuran.....	22
3.4.3.3 Waktu Respon.....	22
3.4.3.4 Koefisien Selektivitas	22
3.4.3.5 Usia Pemakaian.....	23
3.4.4 Penerapan ESI PbCl_4^{2-} Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentuan Pb Dalam Sampel Air Minum..	23
3.5 Analisa Data.....	23

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengaruh Variasi Konsentrasi D2EHPA Terhadap Karakterisasi Sifat Dasar ESI PbCl_4^{2-} Tipe Kawat Terlapis.....	25
--	----

4.1.1 Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linier dan Limit Deteksi	25
4.1.2 Waktu Respon	29
4.1.3 Selektivitas	31
4.1.4 Usia Pemakaian	34
4.2 Penerapan ESI PbCl_4^{2-} Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentuan Kadar Pb Dalam Sampel Air Minum	36

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan	38
5.2 Saran	38

DAFTAR PUSTAKA	39
-----------------------------	----

LAMPIRAN	43
-----------------------	----



DAFTAR GAMBAR

	Teks	Halaman
Gambar 2.1	Skema Sel ESI Tipe Kawat Terlapis.....	9
Gambar 2.2	Rangkaian Pengukuran ESI	10
Gambar 2.3	Konstruksi ESI $PbCl_4^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis.....	12
Gambar 2.4	Struktur D2EHPA.....	13
Gambar 2.5	Grafik Penentuan Limit Deteksi.....	14
Gambar 3.1	Konstruksi Badan ESI $PbCl_4^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis.....	21
Gambar 4.1	Kurva E (mV) terhadap $-\log [PbCl_4^{2-}]$ untuk penentuan kisaran konsentrasi dan batas deteksi dengan dan tanpa penambahan D2EHPA.....	26
Gambar 4.2	Pengaruh ion asing (selektivitas) terhadap kinerja ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis.....	31
Gambar 4.3	Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari).....	35
Gambar L.4.1	Waktu respon ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis dengan penambahan D2EHPA.....	59
Gambar L.4.2	Kurva baku pengukuran Pb.....	61



DAFTAR TABEL

	Teks	Halaman
Tabel 3.1	Perbandingan komposisi bahan pembentuk membran.....	20
Tabel 4.1	Perbandingan karekterisasi sifat dasar ESI $PbCl_4^{2-}$ dengan penambahan D2EHPA dan tanpa penambahan D2EHPA.....	25
Tabel 4.2	Persamaan <i>Nernst</i> sebagai fungsi waktu (t) untuk ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis dengan dan tanpa menggunakan D2EHPA.....	28
Tabel 4.3	Perbandingan Waktu respon ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis ESI $PbCl_4^{2-}$ dengan dan tanpa penambahan D2EHPA.....	30
Tabel 4.4	Pengaruh Ion Asing (Selektivitas) terhadap Kinerja ESI $PbCl_4^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis...	32
Tabel 4.5	Penentuan usia pemakaian ESI $PbCl_4^{2-}$	35
Tabel 4.6	Pengukuran Pb untuk sampel air sumur Sumpersari (SS) dan Watu Aji (WA).....	37
Tabel 4.6.1	Konsentrasi Pb Dalam Sampel Air Sumur Sumpersari.....	37
Tabel 4.6.2	Konsentrasi Pb Dalam Sampel Air Sumur Watu Aji.....	37
Tabel L.4.1	Data Pengukuran Potensial.....	54
Tabel L.4.1.1	Hasil rata-rata pengukuran potensial (3kali pengukuran) ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis dengan komposisi D2EHPA 1%....	54
Tabel L.4.1.2	Hasil rata-rata pengukuran potensial (3kali pengukuran) ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis dengan komposisi D2EHPA 0,5 %	55
Tabel L.4.1.3	Hasil rata-rata pengukuran potensial (3kali pengukuran) ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis dengan komposisi D2EHPA 0,25%.....	56
Tabel L.4.2	Data Pengukuran Potensial Selama 7 Hari Pengukuran.....	57
Tabel L.4.3	Data Pengukuran Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam.....	58
Tabel L.4.4	Data Penentuan Waktu Respon.....	59
Tabel L.4.5	Data penentuan usia pemakaian.....	60

Tabel L.4.6

Data Pengukuran Pb dengan ESI PbCl_4^{2-}
tipe kawat terlapis Untuk Kurva Baku..... 61

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



DAFTAR LAMPIRAN

	Teks	Halaman
LAMPIRAN 1	Diagram Alir Penelitian.....	43
LAMPIRAN 2	Perhitungan Pembuatan Larutan.....	50
LAMPIRAN 3	Pembuatan Larutan.....	52
LAMPIRAN 4	Data Penelitian.....	54
LAMPIRAN 5	Analisa Data.....	62



UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran logam berat seperti Pb terhadap lingkungan merupakan suatu proses yang erat hubungannya dengan penggunaan bahan tersebut oleh manusia. Sumber masukan Pb yang terutama adalah dari udara, yang berasal dari asap kendaraan bermotor. Sumber lain adalah dari makanan yang dikemas dalam kaleng dan air minum yang mengadsorpsi Pb dari tanah tempat sumber air minum tersebut. Kandungan Pb dalam air tanah adalah sebesar 1-60 ppm. (Anonymous, 2006).

Sumber pencemaran Pb dalam tanah berasal dari asap kendaraan bermotor yang kemudian teremisi di udara dan mengendap di tanah. Pb yang terdapat di dalam sedimen atau tanah dapat melakukan proses pertukaran ion dan adsorpsi. Hal ini terutama terjadi pada pertikel halus dengan permukaan yang luas dan gugus bermuatan negatif seperti tanah liat (kaolit, klorit, montmorilonit) dan zat-zat humin (asam humus, asam fulfik, humin) (Siregar, 2005).

Konsentrasi batas Pb yang diperbolehkan menurut peraturan menteri kesehatan RI No.416/MENKES/PER/IX/90 tentang syarat-syarat dan pengawasan kualitas air pada air minum adalah sebesar : 0,05 ppm (Anonim, 1990).

Senyawa Pb yang masuk ke dalam tubuh melalui makanan dan minuman akan diikuti dalam proses metabolisme tubuh. Pb masuk ke dalam tubuh melalui saluran pencernaan dan pernafasan. Kadar normal Pb yang masuk ke dalam tubuh manusia kira-kira 0,3 mg. Bagi orang normal dengan masukan 0,6 mg Pb/hari dalam jangka waktu lama dapat menderita keracunan. Masukan Pb dengan kadar lebih besar dari 0,6 mg/hari akan mempercepat akumulasi dan timbulnya keracunan. Paparan bahan tercemar Pb dapat mengakibatkan gangguan neurologi yang menyebabkan penurunan tingkat intelegensia pada anak-anak dan kanker darah. Adapun gejala keracunan yang khas dari Pb adalah: gastroenteritis, anemia, dan ensefalopati (Anonymous, 2005).

Besarnya dampak keracunan yang ditimbulkan oleh Pb, menuntut adanya perhatian yang lebih terhadap keberadaan Pb di

lingkungan. Kecilnya batas konsentrasi yang diperbolehkan maka diperlukan suatu metode analisis yang memiliki ketelitian dan ketepatan yang tinggi untuk memonitor keberadaannya.

Metode analisis kuantitatif yang telah digunakan untuk mengidentifikasi seberapa besar kadar ion Pb dalam air adalah dengan metode spektrofotometri serapan atom dan polarografi. Namun dari metode yang telah digunakan ini terdapat beberapa kekurangan. Pada metode spektrofotometri serapan atom kekurangannya adalah harganya yang mahal karena memerlukan lampu katoda yang berbeda untuk menganalisis ion yang berbeda pula. Sedangkan kekurangan dari metode polarografi adalah tidak dimungkinkannya diadakan pengukuran yang konstan, dan adanya interferensi yang disebabkan oleh luasnya konsentrasi dari logam yang bersifat elektropositif (Rosenstein, 2001).

Beberapa tahun terakhir ini telah dikembangkan beberapa metode baru sebagai suatu usaha penyempurnaan teknik untuk menentukan kadar Pb dalam air. Salah satu metode yang telah dikembangkan itu adalah elektroda selektif ion (ESI), yang merupakan perluasan dari teknik elektro analitik yang lebih luas cakupannya. ESI merupakan suatu sensor elektrokimia potensiometrik yang terdiri atas membran, yang memberikan respon secara selektif terhadap spesi ion tertentu dan bagian luarnya mengadakan kontak dengan ion yang akan ditentukan. Kelebihan dari metode ini adalah selektivitas, sensitivitas, keakuratan dan ketepatan analisis yang relatif tinggi (Dastjerdi, 2004).

ESI Pb tipe kawat berlapis yang telah pernah dibuat adalah ESI Pb sebagai anion PbCl_4^{2-} berbahan aktif garam ammonium kuertener aliquid-336 yang memperlihatkan kinerja yang cukup baik untuk monitoring Pb. Kelebihan ESI yang telah dibuat ini antara lain konstruksinya yang kecil dan sederhana, serta sensitivitas dengan harga faktor *Nernst* sebesar 29,8 mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi $5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-2}$ M, waktu respon yang relatif cepat dan selektivitas yang bagus terhadap ion utama yang disensornya. Akan tetapi ESI ini memiliki kekurangan berupa usia pemakaian yang pendek yakni 40 hari dan limit deteksi yang tinggi, yaitu 0,27 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa ESI yang dibuat belum mampu merespon Pb dalam larutan pada konsentrasi rendah karena adanya gangguan kation yang berada bersama Pb dalam larutan (Anggraini, 2007).

Penelitian tentang ESI Cl⁻ untuk penentuan ion klorida dalam darah menunjukkan bahwa kehadiran koion seperti Na⁺ dan K⁺ memperburuk respon potensial ESI Cl⁻. Hal ini dikarenakan adanya gangguan yang disebabkan oleh ketidaksempurnaan membran penukar anion dalam mengeluarkan koion dan dicegah dari difusi melewati lapisan antar muka. Untuk mengatasi gangguan ini, maka ke dalam membran ditambahkan bahan lain yang berfungsi sebagai gugus penukar kation yang memiliki gugus sulfonat. Gugus sulfonat ini akan mengikat kation yang keberadaannya mengganggu dalam membran. Keberadaan gugus sulfonat ini mampu mengurangi dekomposisi ammonium kuarterer klorida, sehingga dapat menghalangi gangguan koion dan mampu meningkatkan selektivitas serta kinerja ESI Cl⁻ (Oka,1981).

Pada membran valinomisin berpendukung PVC dengan bahan aktif antibiotik depsipectida siklis untuk sensor ion kalium menunjukkan pengaruh anion yang sangat kecil. Hal ini karena ekstraksi kompleks kation-karir netral yang sangat kecil sehingga perubahan kecil jumlah kompleks yang terekstraksi diimbangi oleh residu gugus negatif yang tertinggal pada saat pembuatan matriks polimer atau berasal dari impuritis (Bakker,1997).

Valinomisin yang merupakan pengemban netral membentuk kompleks dengan ion kalium. Kompleks yang terbentuk diselimuti oleh gugus lipofilik yang secara efektif melindungi kalium dari medium membran yang polaritasnya rendah. Meskipun demikian, ekstraksi ion kalium ke dalam membran memerlukan koekstraksi anion lipofilik untuk menjaga kenetralan muatan membran (Bakker,1997).

Di (2-Ethyl Hexyl) Phosporic Acid (D2EHPA) merupakan senyawa pengemban yang berfungsi sebagai pengikat logam yang akan berperan sebagai agen pengompleks. Ekstraksi dan transpor dari kation logam oleh senyawa pengemban ditentukan oleh pertukaran ion logam yang terjadi di dalam larutan. D2EHPA di dalam membran berfungsi sebagai membran penukar kation yang akan mengikat koion pengganggu yang ada di dalam membran. D2EHPA yang memiliki gugus fosfat bermuatan negatif akan mengikat koion pengganggu yang bermuatan positif seperti Na⁺. Dengan demikian membran bermuatan netral karena terjadinya kesetimbangan di dalam membran dengan terikatnya koion yang mengganggu oleh D2EHPA (Basualto, *et al.*, 2006).

Berdasarkan hal itu, maka pada penelitian ini akan dibuat ESI Pb tipe kawat terlapis dengan menambahkan D2EHPA sebagai ekstraktor logam yang dicampurkan dengan bahan aktif di dalam membran. Keberadaan D2EHPA diharapkan mampu untuk mengikat kation-kation yang merupakan ion pengganggu yang berada bersama-sama Pb dalam larutan, untuk kemudian membentuk kompleks yang lebih kuat. Dengan demikian ESI mampu untuk merespon ion Pb secara selektif dalam larutan dengan konsentrasi rendah, dengan rentang konsentrasi yang lebih lebar sehingga menghasilkan ESI yang memiliki kemampuan untuk mengukur larutan pada konsentrasi yang lebih rendah dan memberikan limit deteksi yang lebih kecil.

Ion bermuatan negatif dengan sifat hidrofobisitas yang hampir sama dengan ion utama di dalam membran dimungkinkan dapat mengganggu respon ESI. Berdasarkan hal itu, maka pada penelitian ini juga akan dilakukan uji selektivitas ESI yang telah dibuat terhadap keberadaan ion asing NO_3^- dan S^{2-} . Pemilihan ion asing ini didasarkan pada tingkat hidrofobisitas, dimana pada umumnya ESI lebih selektif terhadap anion yang lebih hidrofobik. Ion NO_3^- merupakan ion yang hidrofob. Sedangkan ion S^{2-} kurang hidrofob, tetapi memiliki muatan yang lebih besar. ESI ini diharapkan juga mampu memperlebar rentang konsentrasi pengukuran, memperpanjang usia pemakaian, serta dapat meningkatkan selektivitas dan sensitivitas yang akan meningkatkan kinerja elektroda selektif ion PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis ini sehingga dapat dijadikan sebagai suatu alat ukur alternatif untuk pengukuran polutan Pb dalam air minum.

1.2 Perumusan masalah

- Berapakah konsentrasi D2EHPA yang perlu ditambahkan dalam membran?
- Bagaimanakah kinerja ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis dengan penambahan D2EHPA?
- Bagaimanakah kinerja ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis yang diaplikasikan untuk mendeteksi adanya timbal dalam air minum?

1.3 Batasan Masalah

- Komposisi D2EHPA yang ditambahkan dalam membran adalah sebesar 1%; 0,5% dan 0,25% yang dipilih berdasarkan optimasi terhadap komposisi membran.
- Komponen bahan membran yang digunakan adalah bahan aktif alikuat 336-PbCl₄²⁻, PVC, D2EHPA dan *plasticizer* DBP dalam pelarut THF dengan perbandingan % berat membran 4:30:0,5:65,6 dalam pelarut THF 1:3.
- Kisaran konsentrasi Na₂PbCl₄ yang digunakan dalam pengukuran adalah 5×10^{-8} – 5×10^{-2} M
- Karakteristik sifat dasar ESI PbCl₄²⁻ tipe kawat terlapis yang diuji meliputi: faktor *Nernst*, kisaran konsentrasi linier, limit deteksi pengukuran, waktu respon, selektivitas dengan a_i = ion utama (PbCl₄²⁻) dengan konsentrasi 5×10^{-8} – 5×10^{-2} M dan a_j = ion asing (NO³⁻ dan S²⁻) dengan konsentrasi 5×10^{-2} M serta usia pemakaian.
- Evaluasi terhadap karakterisasi dasar ESI didasarkan pada sifat *Nernstian* atau harga *slope* dari kurva E (mV) vs –log[PbCl₄²⁻].
- Sampel air minum yang diuji adalah: air minum yang diambil dari air sumur penduduk di daerah Summersari dan Watu Aji, Kecamatan Lowokwaru, Malang.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan D2EHPA terhadap kinerja elektroda selektif ion PbCl₄²⁻ agar ESI dapat digunakan untuk monitoring Pb dalam air minum dan mengkarakterisasi sifat dasar dari ESI PbCl₄²⁻ yang telah dibuat.

1.5 Manfaat Penelitian

- Diperoleh ESI PbCl₄²⁻ sebagai suatu metode alternatif untuk pengukuran Pb dalam air minum secara langsung yang sederhana, cepat dan murah.
- Meningkatkan penguasaan IPTEK di bidang pembuatan elektroda indikator sehingga mengurangi kebutuhan impor akan elektroda selektif ion Pb.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Timbal (Pb)

Timbal di alam biasanya ditemukan dalam bentuk bijihnya bersama seng, perak dan sebagian besar tembaga yang kemudian diekstraksi secara bersama-sama. Mineral utama timbal adalah galena (PbS) yang mengandung 86,6% timbal. Mineral lainnya adalah cerussite (PbCO₃) dan anglesite (PbSO₄) (Calvert, 2002).

Timbal merupakan logam berat yang lunak berwarna kebiru-biruan atau abu-abu keperakan dengan titik leleh 327,5 °C dan titik didih 1515 °C pada tekanan atmosfer. Kelimpahan logam ini di bumi berkisar pada angka 52,3% dengan isotop 204, 206, 207, dan 208. Densitas Pb adalah sebesar 11,3437 g/cm³ yang menunjukkan angka lebih besar daripada kebanyakan logam seperti besi (7,86), dan tembaga (8,933) akan tetapi lebih kecil daripada merkuri (13,6) (Calvert, 2002).

Timbal mempunyai simbol unsur Pb dengan bilangan oksidasi +2 dan +4. Pada bilangan oksidasi +2 reaksi Pb²⁺ dengan anion tertentu membentuk senyawa yang lebih stabil. Pb dapat bereaksi dengan ion klorida membentuk endapan timbal klorida (PbCl₂).



PbCl₂ merupakan garam kurang larut dengan kelarutan 10 g/l pada suhu 20°C. Endapan larut dalam air panas (33,4 g/l pada 100 °C) tetapi memisah lagi sebagai kristal-kristal yang panjang seperti jarum pada keadaan setengah dingin. Endapan PbCl₂ juga melarut dalam asam klorida berlebih membentuk ion kompleks tetrakloroplumbat (II), dengan reaksi sebagai berikut:



Jika endapan dicuci dan ditambahkan amonia encer akan terjadi perubahan dan terbentuk timbal hidroksida dengan reaksi sebagai berikut (Vogel, 1990):



Sumber masukan Pb yang terutama adalah dari udara, makanan dan minuman. Pb di udara berasal dari senyawa hasil pembakaran bensin yang tidak sempurna dan dari kegiatan berbagai macam industri. Sumber masukan Pb pada makanan berasal dari makanan yang dikemas dalam kaleng yang mengandung 100-300 µg

Pb/hari. Sedangkan masukan Pb pada air minum adalah karena penggunaan pipa berlapis Pb, dan peralatan makanan keramik berglasur. Kadar Pb dalam tanah berkisar 5-25 ppm, dalam air tanah 1-60 ppm dan agak lebih rendah dalam air permukaan. (Anonymous, 2006).

Logam Pb banyak digunakan pada industri baterai, kabel, cara (Sebagai zat pewarna), penyepuhan, pestisida, dan yang paling banyak digunakan sebagai zat anti letup pada bensin. Pb juga digunakan sebagai zat penyusun patri atau solder dan sebagai formulasi penyambung pipa yang mengakibatkan air untuk rumah tangga mempunyai kemungkinan kontak dengan Pb (Anonymous, 2006).

2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI) Tipe Kawat Terlapis

Elektroda Selektif Ion (ESI) adalah sel paro elektrokimia (elektroda) yang menggunakan membran selektif ion sebagai elemen pengenal (sensor). Potensialnya merespon secara selektif aktivitas (konsentrasi) ion tertentu dalam larutan yang diukur. Membran ESI merespon ion tertentu secara selektif dengan bagian luarnya mengadakan kontak dengan larutan analit. Sedangkan bagian dalamnya berisi larutan pembanding dalam dengan aktivitas tertentu yang mengadakan kontak dengan elektroda pembanding (Williard, *et al.*, 1988; Anonymous, 2006).

ESI telah digunakan untuk pengukuran analitik pada berbagai macam jenis ion sejak tahun 1900. Kegunaan dan kesederhanaan elektroda selektif ion telah menggantikan metode analisa lainnya dengan kinerjanya yang lambat dan susah. ESI menghasilkan potensial yang proporsional terhadap konsentrasi analit (Anonymous, 2003).

ESI menggunakan membran sebagai sensor. Dengan demikian maka membran merupakan bagian terpenting dari ESI. Membran merupakan suatu lapisan penghantar muatan yang memisahkan larutan sampel dengan larutan bagian dalam membran serta mengatur pergerakan spesi ionik dari kedua larutan yang dipisahkan. Pergerakan spesi ion ini menyebabkan gradien konsentrasi ion yang selanjutnya menimbulkan potensial yang terukur sebagai beda potensial membran elektroda selektif ion dengan elektroda pembanding (Atikah, 2006).

Membran yang digunakan dalam ESI adalah membran selektif ion yang lebih merespon analit yang disensornya dibandingkan ion lain yang berada bersama-sama dalam sampel (Wroblewski, 2005).

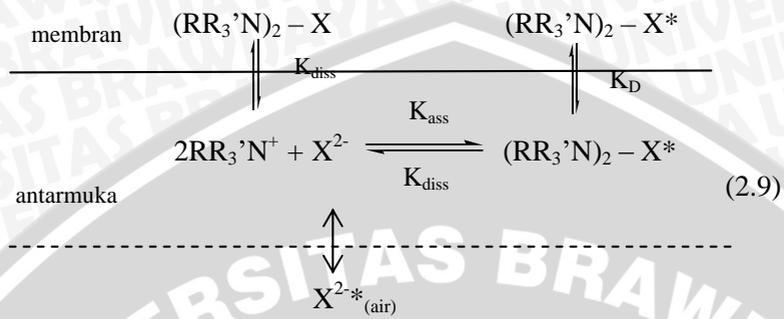
Sifat yang harus dimiliki oleh membran selektif ion agar ESI memiliki sensitivitas dan selektivitas yang baik terhadap ion yang disensornya adalah : 1) bersifat hidrofobik dan mempunyai tetapan dielektrik tinggi 2) mampu menghantarkan listrik meskipun kecil $\approx 10^6 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ yang ditimbulkan oleh migrasi ion $-$ ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah dan kerapatan muatan tinggi 3) dapat bereaksi dengan ion analit secara selektif melalui tiga tipe ikatan, yaitu : pertukaran ion, kompleksasi dan kristalisasi 4) fluks perpindahan kecil sekali yang dapat dicapai dengan penggunaan bahan pendukung PVC-*plasticizer* 5) bersifat lentur sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi (Laksminarayanaiah, 1969;1976, Mears (a) dalam Bungay,1986, dalam Atikah, 2006).

Pada saat digunakan untuk pengukuran analisis bagian luar membran elektroda selektif ion kontak dengan larutan analit. Bahan aktif membran mengalami dissosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran – larutan. Jika ion yang ada dalam larutan dapat menembus batas antarmuka membran – larutan yang tidak saling bercampur, maka akan terjadi reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia. Kesetimbangan ini akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran – larutan. Beda potensial yang timbul ditentukan oleh aktivitas ion target yang dinyatakan dengan persamaan *Nernst* sebagai berikut (Bailey, 1976):

$$E = E^0 - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{a_{x^- \text{ air}}}{a_{x^- \text{ membran}}} \quad (2.8)$$

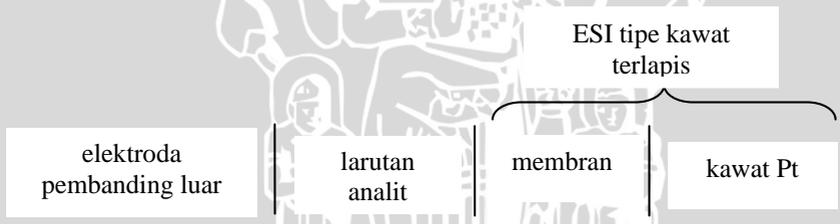
- dengan E^0 = potensial standar dari elektroda
- R = konstanta gas (8,314 JK⁻¹ mol⁻¹)
- T = suhu kamar (25°C atau 298 K)
- F = bilangan Faraday (96485 C mol⁻¹)
- n = muatan dari analit

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



Elektroda dikelompokkan menjadi beberapa tipe berdasarkan sifat dari membran yang digunakan antara lain: elektroda kaca, elektroda cairan penukar ion, elektroda membran padat, elektroda selektif ion pendeteksi gas, dan elektroda enzim (Britannica, 2006).

ESI tipe kawat terlapis menggunakan kawat Pt untuk menggantikan elektroda pembanding dalam yang digunakan pada sel elektrokimia pada umumnya. Digunakan logam Pt karena merupakan logam inert yang dapat terjadi reaksi redoks. ESI tipe kawat terlapis tersusun dari kawat Pt yang dilapisi oleh membran selektif ion, yang dapat dinotasikan sebagai berikut (Anonymous, 2006):



Gambar 2.1 Skema sel elektroda selektif ion tipe kawat terlapis

Perbedaan potensial disekitar membran merupakan beda potensial pada antarmuka membran – larutan. Potensial membran adalah potensial listrik yang timbul pada antarmuka membran yang memisahkan 2 larutan elektrolit (Lakshminarayanaiah, 1976).

Pengukuran dengan menggunakan ESI didasarkan pada pengukuran beda potensial antara potensial ESI yang terukur dengan potensial elektroda pembanding luar. Potensial elektroda setara

dengan logaritma dari aktivitas ion X, dan juga setara dengan logaritma dari konsentrasi. Sehingga jika persamaan *Nernst* (persamaan 2.8) disederhanakan menjadi (Bailey, 1976):

$$E = E^0 - \frac{59,12}{n_x} \log a_x \quad (2.11)$$

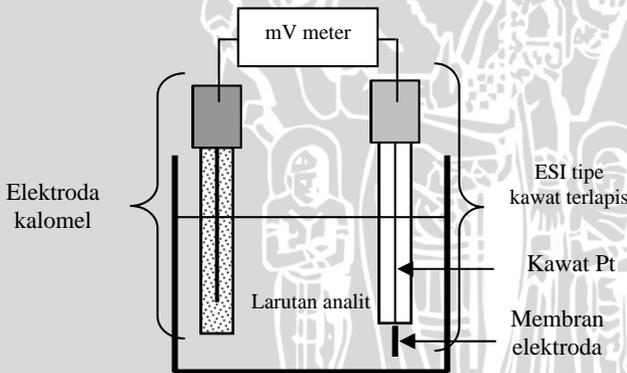
Jika n dari suatu ion = 2 (merupakan ion divalen), maka persamaan Nernst untuk ion divalen adalah (Bailey, 1976):

$$E = E^0 - 29,56 \log a_x \quad (2.12)$$

Jika larutan mengandung ion lain, maka beda potensial dalam larutan tersebut dapat dihitung menurut persamaan *Nicolskii-Eisemann* (Bailey, 1976):

$$E_2 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log(a_A + K_{A,B} a_B^{z/z_A}) \quad (2.13)$$

Secara skematis pengukuran suatu larutan dengan menggunakan ESI dapat ditunjukkan pada Gambar 2.3 di bawah ini (Brian,1997):



Gambar 2.2 Rangkaian pengukuran ESI

2.2.1 Komponen ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis

ESI tipe kawat terlapis ini terbuat dari beberapa komponen antara lain: badan elektroda, konduktor elektronik, membran cair dengan bahan pendukung polimer (PVC).

2.2.1.1 Badan Elektroda

Badan elektroda ESI tipe kawat terlapis yang dipergunakan adalah plastik polietilen (PE). Plastik polietilen (PE) ini digunakan untuk membungkus bagian dari kawat Pt yang tidak dilapisi membran. PE bersifat inert yang berfungsi untuk mencegah kontak langsung kawat Pt dengan larutan analit agar tidak menyebabkan kesalahan dalam pembacaan potensial (Lakshminarayanaiah, 1976).

2.2.1.2 Konduktor Elektronik

Kawat Platina (Pt) yang merupakan suatu konduktor elektronik yang baik karena bersifat inert, sehingga tidak menimbulkan efek terhadap larutan analit – membran. Selain itu kawat Pt ini bersifat kuat dan merupakan penghantar listrik yang baik (Camman, 1979). Kawat Pt ini digunakan untuk menggantikan sistem elektroda pembanding dalam. Karena itu konstruksinya berukuran lebih kecil dari ukuran tipe ESI pada umumnya (ESI tipe tabung). Pada konstruksi ESI tipe kawat terlapis, kawat Pt dengan diameter ~1mm ujungnya dilelehkan untuk membentuk knop yang akan dikaitkan pada kabel koaksial RG-58. Pemakaian kabel koaksial RG-58 ini dimaksudkan untuk menghilangkan gangguan listrik pada rangkaian listrik potensiometer (Lakshminarayanaiah, 1976).

2.2.1.3 Membran ESI tipe kawat terlapis

Membran elektroda terdiri dari bahan aktif, bahan pendukung polimer PVC, pelarut untuk polimer dan *plasticizer* (dibutilftalat/DBP). Bahan aktif yang digunakan pada membran adalah Aliquat 336-Cl (metil ammonium trioktil klorida) yang merupakan garam ammonium kuarterner yang tidak larut dalam air dan berantai panjang sehingga mempunyai berat molekul besar. Aliquat 336 terdekomposisi dari sejumlah kation organik yang digabung dengan ion klorida, $[R_3-N^+-CH_3] Cl^-$. Karena struktur ammonium yang mempunyai muatan positif (+) sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain, misalnya anion $PbCl_4^{2-}$ (Cognis, 2006). Bahan aktif tersebut harus tidak larut dalam larutan analit dan konsentrasinya dalam membran harus dijaga agar tetap konstan (Vesely, *et al.*, 1978).

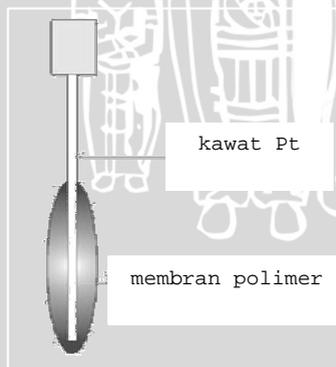
Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC yang bersifat kaku, inert dan kuat yang mempunyai temperatur transisi gelas relatif tinggi (81 °C) sehingga

diperlukan penambahan *plasticizer* untuk menurunkannya sehingga dihasilkan membran yang bersifat lentur. PVC merupakan asam lewis yang memiliki ikatan rangkap sehingga harus dilarutkan dalam pelarut yang bersifat basa lewis seperti tetra hidro furan (THF) yang merupakan donor elektron dengan konstanta dielektrik 7,6 dan mempunyai viskositas rendah (0,48 cP pada suhu 25 °C) (Sax and Lewis, 1987; Vesely, *et al.*, 1978).

Plasticizer yang digunakan adalah DBP (dibutilftalat) yang merupakan senyawa ester hidrofobik dengan viskositas 0,203 poise pada suhu 20°C mempunyai berat molekul besar (278,35 g/mol) serta tidak larut dalam air. *Plasticizer* yang digunakan harus bersifat tidak mudah menguap, mempunyai viskositas yang cukup dan tidak larut dalam larutan analit serta dapat meningkatkan selektivitas bahan aktif. Penambahan *plasticizer* ini bertujuan untuk menurunkan temperatur transisi gelas membran untuk menghasilkan membran yang fleksibel dan memiliki harga temperatur transisi gelas (T_g) suhu kamar (Thomas, 1985; Vesely, *et al.*, 1978).

Sifat membran cair penukar ion yaitu harus mempunyai hambatan listrik yang kecil atau konduktivitasnya tinggi. Hal ini dipengaruhi oleh 2 faktor antara lain: 1) porositas dari membran dan 2) kerapatan muatan penukar ion. Membran yang baik dalam pembuatan membran adalah membran dengan porositas rendah dan kerapatan muatan penukar ion tinggi (Bailey, 1976).

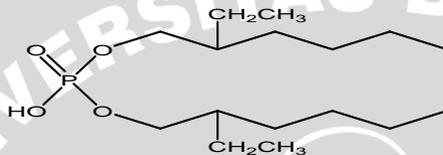
Konstruksi ESI tipe kawat terlapis, secara sederhana dapat ditunjukkan oleh gambar 2.4 (Lynde, 1997):



Gambar 2.3 Konstruksi ESI tipe kawat terlapis

2.3 Di (2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA)

D2EHPA adalah senyawa organik dengan rumus molekul $C_{16}H_{35}O_4P$ dengan berat molekul 322,42 g/mol, berupa cairan bening kekuningan dan larut dalam pelarut organik. D2EHPA yang merupakan salah satu senyawa yang mengandung gugus fosfat (PO_4^{3-}) dan atom H yang mengikat 2 gugus etil (CH_2CH_3) dengan struktur sebagai berikut (Aniel, *et al.*, 1970) :



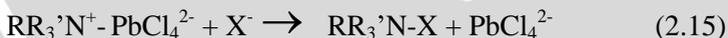
Gambar 2.4 Struktur D2EHPA

D2EHPA dalam pelarut organik seperti tetra hidro furan (THF) akan membentuk dimernya. Dalam bentuk dimer jika terjadi ikatan dengan ion logam maka dimer tersebut akan memutuskan satu ikatan hidrogen dari dua ikatan dalam dimer tersebut menghasilkan spesi tak bermuatan yang lebih terdistribusi dalam suatu pelarut organik dalam proses ekstraksi pelarut (Aniel, *et al.*, 1970):

D2EHPA merupakan asam lemah yang bereaksi dengan ion logam membentuk kompleks tidak bermuatan yang larut dalam pelarut organik (Skoog *et al.*, 1988). D2EHPA yang berikatan bersama bahan aktif alikuat 336- $PbCl_4^{2-}$ akan mengikat kation/koion (X^+) yang dapat mengganggu dalam larutan dengan reaksi sebagai berikut:



Sedangkan apabila ada ion-ion asing/anion (X^-) yang bersifat sebagai pengganggu dalam larutan, maka akan terjadi reaksi seperti di bawah ini:



2.4 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Tipe Kawat Terlapis

(Wroblewski, 2003) :

Kualitas ESI ditunjukkan oleh karakteristik dari ESI oleh beberapa parameter yaitu faktor *Nernst* dan rentang konsentrasi

linier, limit deteksi, waktu respon dan usia pemakaian. Beberapa parameter tersebut perlu ditentukan untuk setiap elektroda karena menunjukkan layak tidaknya suatu ESI tersebut untuk digunakan sebagai alat pengukuran.

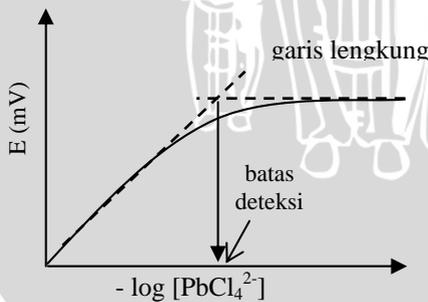
2.4.1 Faktor *Nernst* dan Rentang Konsentrasi Linier

Faktor *Nernst* menunjukkan kualitas dari suatu ESI yang ditunjukkan oleh kemiringan (*slope*) dari kurva E (mV) dengan $-\log [\text{PbCl}_4^{2-}]$. Harga faktor *Nernst* secara teoritis adalah sebesar $(29,56 \pm 10\%)$ mV/dekade konsentrasi untuk anion divalen. ESI masih dapat digunakan jika harga tersebut mempunyai kedapat ulangan (*reproduksibilitas*) yang cukup baik (Wroblewski, 2005).

Rentang konsentrasi linier merupakan rentang konsentrasi yang masih berada pada daerah linier. Rentang konsentrasi linier ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{PbCl}_4^{2-}]$ berupa garis lurus yang memenuhi persamaan *Nernst* (Wroblewski, 2005).

2.4.2 Limit Deteksi Pengukuran

Limit deteksi pengukuran merupakan batas konsentrasi terendah dari respon *Nernstian* ESI yang diperoleh dari perpotongan garis singgung fungsi garis lurus dengan garis melengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap $-\log [\text{PbCl}_4^{2-}]$. Selanjutnya perpotongan kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan pada absis (sumbu x) sehingga dapat diketahui konsentrasi batas deteksi dari ESI (Evans, 1991):



Gambar 2.5 Grafik penentuan limit deteksi

2.4.3 Waktu Respon

Waktu respon ESI adalah waktu yang diperlukan suatu elektroda dalam memberikan respon potensial bernilai konstan. Waktu respon tidak bergantung pada kondisi percobaan. ESI diharapkan menghasilkan waktu respon cepat, sehingga semakin cepat elektroda memberi respon potensial yang konstan maka semakin baik kinerja dari ESI tersebut. Beberapa faktor yang mempengaruhi waktu respon adalah (Bailey, 1976):

1. Tipe membran, perbedaan tipe membran memberikan kecepatan yang berbeda dalam merespon potensial yang terukur yaitu: membran padat > membran PVC > membran cair.
2. Mobilitas ion, semakin cepat pergerakan ion pada permukaan elektroda memberikan waktu respon yang semakin cepat pula.

Perubahan dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah, ion pengganggu serta melarutnya bahan aktif atau *plasticizer* ke luar membran memperpanjang waktu respon. Perubahan dari konsentrasi rendah ke tinggi, prakondisi awal dalam larutan ion yang disensornya serta pengadukan mempercepat waktu respon (Atikah, 2006).

2.4.4 Selektivitas

Selektivitas merupakan kemampuan Elektroda Selektif Ion untuk membedakan antara ion yang berbeda dalam larutan yang sama. Koefisien selektivitas $K_{A,B}^{pot}$ didefinisikan sebagai ukuran selektivitas dari elektroda untuk ion utama, A (ion yang ditentukan) dengan adanya ion pengganggu, B (Bailey, 1976). Jika $K_{A,B}^{pot} > 1$ maka ESI lebih merespon secara selektif terhadap ion pengganggu B daripada ion utama A. Pada umumnya $K_{A,B}^{pot} < 1$ yang berarti bahwa ESI lebih merespon secara selektif ion utama A daripada ion pengganggu B (Umezawa, *et al.*, 2000). Semakin tinggi $K_{A,B}^{pot}$, maka semakin besar dampak dari ion pengganggu B. Ion asing tidak mengganggu kerja ESI jika harga $K_{A,B}^{pot} < -2,5$, cukup mengganggu jika $K_{A,B}^{pot} = -1,4 - 0,26$ dan mengganggu jika $K_{A,B}^{pot} \geq 0,8$ (Kneebone, 1973; Lee, 1986 dalam Atikah, 2005).

Derajat selektivitas dari elektroda untuk ion utama, A dan ion pengganggu, B dapat digambarkan oleh koefisien selektivitas berdasarkan persamaan *Nicolskii-Eisemann* (Bailey, 1976) :

$$E_2 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log(a_A + K_{A,B} a_B^{n/z}) \quad (2.14)$$

Ada dua metode untuk menentukan harga koefisien selektivitas yaitu metode larutan terpisah dan metode larutan tercampur. Pada metode larutan terpisah, potensial elektroda diukur dalam larutan yang mengandung ion utama A tanpa adanya ion pengganggu B dan kemudian diukur dalam larutan yang mengandung ion pengganggu B tanpa adanya ion utama A. Sedangkan pada metode larutan tercampur, potensial elektroda diukur dalam larutan yang mengandung aktivitas ion pengganggu, B (a_B) tetap dan aktivitas ion utama, A (a_A) bervariasi. Metode larutan tercampur ini merupakan metode yang direkomendasikan oleh IUPAC. Pada penelitian ini koefisien selektivitas ditentukan dengan metode larutan tercampur dengan mengukur potensial elektroda larutan yang mengandung aktivitas ion utama tertentu (E_1) kemudian potensial elektroda larutan yang mengandung aktivitas ion utama A (a_A) dan aktivitas ion pengganggu (a_B) (E_2). Pada masing-masing pengukuran diperoleh persamaan sebagai berikut (Bailey, 1976; Umezawa, *et al.*, 2000):

$$E_1 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_A \quad (2.15)$$

$$E_2 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log(a_A + K_{A,B} a_B^{n/z}) \quad (2.16)$$

dengan mengurangkan E_1 ke E_2 maka akan diperoleh persamaan :

$$E_2 - E_1 = -2,303 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{a_A + K_{A,B}^{pot} a_B^{n/z}}{a_A} \right) \quad (2.17)$$

dengan memasukkan harga ketetapan gas ideal (R) = 8,314 JK⁻¹mol⁻¹, ketetapan Faraday (F) = 96.485Cmol⁻¹, temperatur (T) = 298 °K dan muatan (n) PbCl₄²⁻ = 2, maka diperoleh harga :

$$E_2 - E_1 = -0,0296 \log \left(\frac{a_A + K_{A,B}^{pot} a_B^{n/z}}{a_A} \right) \quad (2.18)$$

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{-0,0296} \right)} a_A - a_A}{a_B^{n/z}} \quad (2.19)$$

sehingga koefisien selektivitas untuk ion PbCl₄²⁻ terhadap ion pengganggu X⁻ dalam larutan dapat ditulis sebagai berikut :

$$K_{PbCl_4^{2-}, X^-}^{pot} = \frac{10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{-0,0296}\right)} a_{PbCl_4^{2-}} - a_{PbCl_4^{2-}}}{a_{X^-}^{n/z}} \quad (2.20)$$

2.4.5 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).

Hilangnya komponen membran *plasticizer*, *ionofor* yang terpartisi ke larutan sampel karena kurang hidrofobik memperpendek usia pemakaian ESI. Sebaliknya, penggunaan *plasticizer* dan *ionofor* hidrofobik akan menghasilkan ESI dengan usia pemakaian yang lama (Atikah, 2006).

2.5 Hipotesis

1. Pembuatan membran dengan variasi konsentrasi D2EHPA dapat meningkatkan kinerja ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat berlapis.
2. Metode ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat berlapis dapat digunakan untuk mendeteksi adanya ion Pb dalam air minum secara langsung.
3. Metode ESI memiliki kelebihan dalam hal kecepatan, keakuratan, selektivitas dan sensitivitas serta dapat digunakan secara langsung untuk analisis lapangan yang praktis.

BAB III

METODE 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 mulai bulan Mei hingga bulan September 2007.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat-alat Penelitian

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah: potensiometer (pH meter) merek Orion model 420A, elektroda pembanding kalomel, peralatan gelas yang lazim di gunakan di laboratorium kimia, pemanas listrik merek Ikamag RH Janke & Kunkel Ika Labortechnik, neraca analitik merek Adventurer Model AR 2130, oven, statif, kertas lilin, kertas saring Whatman No.1, pengaduk magnet, botol semprot, botol sampel, sendok takar, bola hisap dan stopwatch.

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah batang teflon, kawat platina 49,9 % dari Aldrich (panjang 10 cm; diameter 0,5 mm), Aliquat336-klorida (Sigma), D2EHPA, polimer polivinilklorida (PVC) dengan BM tinggi 160.000 (Sigma), *plasticizer* dibutilftalat (DBP) (Sigma), Tetrahidrofuran (THF) (E-Merck), Kabel koaksial RG-58, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (E-Merck), HCl 37 % (E-Merck), NaCl (E-Merck), $(\text{NH}_4)_2$ (E-Merck), NaNO_3 (E-Merck), plastik polietilen (PE) (Teknis), HNO_3 (Sigma), alkohol 96 %, akuades, dan sampel air minum dari air sumur penduduk di daerah Sumpersari dan Watu Aji, Kecamatan Lowokwaru, Malang.

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan berdasarkan prinsip potensiometri dengan mengukur besarnya potensial sel dari sederetan larutan Na_2PbCl_4 menggunakan ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis. Adapun tahapan penelitian adalah sebagai berikut:

- a. Preparasi
 - ✓ Pembuatan larutan Na_2PbCl_4 0,05 M
- b. Pembuatan elektroda
 - ✓ Pembuatan badan elektroda
 - ✓ Pembuatan membran
 - ✓ Pembuatan elektroda selektif ion PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis
- c. Karakterisasi sifat dasar elektroda selektif ion PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis
 - ✓ Faktor *Nernst* dan rentang konsentrasi linier
 - ✓ Limit deteksi
 - ✓ Waktu respon
 - ✓ Selektivitas
 - ✓ Usia pemakaian
- d. Penerapan ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis untuk penentuan kadar Pb sebagai PbCl_4^{2-} dalam sampel air minum.

3.4 Cara Kerja

Cara kerja pada penelitian ini mengacu pada cara kerja yang telah dilakukan oleh Anggraini (2007) dengan beberapa tahapan kerja.

3.4.1 Preparasi larutan

3.4.1.1 Pembuatan larutan induk Na_2PbCl_4 0,05 M

Pembuatan larutan induk Na_2PbCl_4 0,05 M dilakukan dengan penimbangan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak 1,655 g, dilarutkan dalam akuades ± 10 mL dalam gelas kimia. Ditambah HCl 37% sebanyak 0,8 mL hingga terbentuk endapan. Endapan tersebut disaring menggunakan kertas saring Whatman No. 1 selanjutnya dicuci dengan akuades sebanyak 3 kali untuk menghilangkan sisa HNO_3 dalam larutan. Kemudian endapan yang diperoleh ditambah dengan akuades 25 mL dan dipanaskan di atas pemanas listrik pada suhu 60°C sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Selanjutnya larutan tersebut didinginkan pada suhu kamar, ditambah dengan 0,585 g NaCl dan diaduk hingga jernih (semua PbCl_2 yang ada larut). Larutan dipindahkan dalam labu takar 100 mL secara kuantitatif dan diencerkan dengan aquades sampai tanda batas (Vogel, 1990).

3.4.2 Pembuatan Elektroda

3.4.2.1 Pembuatan Badan Elektroda

Badan elektroda ini dibuat dari kawat platina dengan panjang 10 cm dan diameter 0,5 mm, pada kedua ujungnya sepanjang 1,5 cm dibiarkan terbuka sedang bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilen (PE) yang bersifat inert. Ujung sebelah atas kawat disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensio/pH meter, sedangkan ujung bawahnya dibersihkan dari kotoran mekanik dan lemak dengan merendamnya dalam asam nitrat (HNO_3) pekat selama lima menit. Selanjutnya dibilas dengan akuades dan dikeringkan dengan alkohol 96%.

3.4.2.2 Pembuatan Membran

Komposisi membran merujuk pada penelitian Anggraini 2007, dengan membuat modifikasi pada bahan pembuat membran berupa penambahan D2EHPA. Pada penelitian ini pembuatan membran diawali dengan melakukan optimasi membran dengan membuat 3 komposisi perbandingan % berat PVC: Aliquat 336- PbCl_4^{2-} : D2EHPA: DBP dalam pelarut THF dengan perbandingan berat volume = 1:3 seperti pada tabel 3.1

Tabel 3.1 Perbandingan komposisi bahan pembentuk membran

Komposisi membran	% berat				Faktor <i>Nernst</i>
	PVC	Aliquat 336- PbCl_4^{2-}	D2EHPA	DBP	
1	30	4	1,0	65,00	26,66
2	30	4	0,5	65,50	29,25
3	30	4	0,25	65,75	27,03

Dari berbagai komposisi di atas ditentukan komposisi optimum membran yang dicari berdasarkan harga faktor *Nernst* yang paling mendekati harga faktor *Nernst* teoritis, yaitu pada komposisi D2EHPA 0,5% berat.

3.4.2.3 Pembuatan ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis

Konstruksi ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis yang terdiri dari: badan elektroda yang terbuat dari teflon, ujung elektroda yang berupa kawat Pt, membran serta kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung elektroda selektif ion ke alat potensiometer yang diperoleh gambar 3.1 dibawah ini :



Gambar 3.1 Konstruksi badan ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis

Selanjutnya ujung kawat platina yang telah dicelupkan ke dalam membran dikeringkan di udara terbuka selama 30 menit yang dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu 50°C selama 12 jam. ESI didinginkan dan diprakondisikan dalam larutan Na_2PbCl_4 0,05 M selama 12 jam selain supaya ion PbCl_4^{2-} menempel secara menetap pada komponen membran juga untuk menghilangkan ion klorida yang masih tertinggal dalam membran (Atikah, 2005). Potensial larutan di tentukan dengan menggunakan elektroda kalomel jenuh sebagai pembanding.

3.4.3 Karakterisasi Sifat Dasar ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis

3.4.3.1 Faktor *Nernst* dan Rentang Konsentrasi linier

Diperoleh dengan melakukan pengukuran potensial ESI pada variasi rentang konsentrasi Na_2PbCl_4 5×10^{-8} , 5×10^{-7} , 5×10^{-6} , 5×10^{-5} , 5×10^{-4} , 5×10^{-3} , dan 5×10^{-2} M yang diperoleh dengan pengenceran larutan baku induk, selanjutnya diukur harga potensialnya dengan potensiometer. Pembacaan potensial dilakukan saat alat

potensiometer menunjukkan harga potensial yang tetap. Data hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap $-\log [\text{PbCl}_4^{2-}]$. Grafik yang diperoleh merupakan garis lurus pada selang konsentrasi tertentu dengan kemiringan sebesar $-2,303.RT/n.F$ yang merupakan harga faktor *Nernst*. Sedangkan grafik yang berupa garis lurus menunjukkan daerah kisaran konsentrasi pengukuran.

3.4.3.2 Limit Deteksi Pengukuran

Limit deteksi pengukuran dapat ditentukan dari hasil pengukuran 3.4.3.1. Limit deteksi pengukuran ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis diperoleh dari perpotongan garis singgung fungsi garis lurus dengan garis melengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap $-\log [\text{PbCl}_4^{2-}]$. Perpotongan kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan terhadap sumbu x, sehingga dapat diketahui konsentrasi limit deteksi dari ESI.

3.4.3.3 Waktu Respon

Penentuan waktu respon bertujuan untuk mengetahui berapa waktu yang diperlukan oleh ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis menghasilkan harga potensial yang konstan. Untuk keperluan ini dilakukan pengukuran potensial terhadap larutan Na_2PbCl_4 dengan variasi konsentrasi 5×10^{-8} , 5×10^{-7} , 5×10^{-6} , 5×10^{-5} , 5×10^{-4} , 5×10^{-3} , dan 5×10^{-2} M. Masing – masing konsentrasi diukur potensialnya pada selang waktu 15, 30, 45, 60, 75, 105, dan 120 detik. Selanjutnya dibuat kurva hubungan antara E (mV) terhadap waktu respon. Semakin cepat waktu yang diperlukan untuk mencapai harga potensial yang konstan menunjukkan semakin baik kualitas ESI.

3.4.3.4 Koefisien Selektivitas

Koefisien selektivitas diperoleh dengan melakukan pengukuran potensial larutan yang mengandung ion utama PbCl_4^{2-} 5×10^{-8} - 5×10^{-2} M. Kemudian dilakukan pengukuran potensial larutan yang mengandung ion utama PbCl_4^{2-} 5×10^{-8} - 5×10^{-2} M dan ion pengganggu 5×10^{-3} M (anion yang ada dalam air minum : sulfida dan nitrat) dan ditentukan harga koefisien selektivitas menurut persamaan 2.15.

3.4.3.5 Usia Pemakaian

Ditentukan dengan pengukuran potensial sederetan variasi konsentrasi larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-8} , 5×10^{-7} , 5×10^{-6} , 5×10^{-5} , 5×10^{-4} , 5×10^{-3} , dan 5×10^{-2} M pada selang waktu tertentu. Makin jauh penyimpangan dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 29,56 mV perdekade konsentrasi, maka elektroda tersebut sudah tidak dapat digunakan lagi.

3.4.4 Penerapan ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis untuk penentuan Pb dalam sampel air Minum

Penerapan ESI PbCl_4^{2-} untuk penentuan Pb dalam air minum dilakukan dengan mengambil sampel air sumur yang lokasinya berada dekat dengan sumber polusi kendaraan bermotor kemudian diukur konsentrasi Pb yang terdapat dalam sampel. Sampel air minum diukur dengan menggunakan ESI PbCl_4^{2-} dengan cara menyelupkan elektroda PbCl_4^{2-} ke dalam sampel air dan diukur potensialnya. Potensial yang terukur di ekstrapolasikan pada kurva standar dan di hitung konsentrasi Pb.

3.5 Analisa Data

Ketepatan (akurasi) dapat didefinisikan sebagai kedekatan hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya dari suatu jumlah yang diukur. Kecermatan (presisi) adalah kedekatan hasil dari beberapa pengukuran yang biasanya dinyatakan dalam standar deviasi (Day dan Underwood, 1996). Akurasi ditentukan dengan menghitung % kesalahan relatif dari suatu perlakuan percobaan (Miller dan Miller, 1991; Skoog., *et al*, 1990):

$$\% \text{ kesalahan relatif} = \left| \frac{\bar{x} - x_i}{\bar{x}} \right| \times 100 \% \quad (3.1)$$

dengan

\bar{x} = nilai rata-rata hasil pengukuran

x_i = nilai hasil pengukuran

Harga % kesalahan relatif yang semakin kecil menunjukkan semakin tinggi tingkat ketelitian hasil pengukuran sehingga akurasi dapat ditentukan sebagai berikut :

$$\text{Akurasi} = 100 \% - \% \text{ kesalahan relatif} \quad (3.2)$$

Ketelitian hasil pengukuran dapat ditentukan dengan menghitung SD (standar deviasi) dan CV (*Coefficient of variation*) dari suatu perlakuan percobaan (Skoog., *et al.*, 1990):

$$\text{SD} = \left[\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

$$\text{CV (Coefficient of variation)} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \% \quad (3.4)$$

$$\text{Presisi} = 100 \% - \text{CV} \quad (3.5)$$

Uji Q dilakukan untuk mengetahui apakah suatu data masih bisa dipakai dalam penelitian, apabila $Q_{\text{hitung}} \geq Q_{\text{tabel}}$, maka data ditolak. Tetapi apabila $Q_{\text{hitung}} \leq Q_{\text{tabel}}$, maka data diterima (Fritz and Schenk, 1979) :

$$Q_{\text{ untuk hasil terbesar}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (3.6)$$

$$Q_{\text{ untuk hasil terkecil}} = \frac{X_3 - X_2}{X_3 - X_1} \quad (3.7)$$

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengaruh Variasi Konsentrasi D2EHPA Terhadap Karakterisasi Sifat Dasar ESI PbCl_4^{2-} Tipe Kawat Terlapis

Untuk mengetahui pengaruh variasi konsentrasi D2EHPA terhadap kinerja ESI PbCl_4^{2-} maka dilakukan perbandingan terhadap ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis tanpa penambahan D2EHPA yang telah dibuat oleh Anggraini (2007) ditinjau dari beberapa karakterisasi sifat dasar yang merupakan besaran-besaran yang karakteristik yang dimiliki oleh suatu elektroda.

Karakteristik sifat dasar ini ditunjukkan oleh beberapa parameter yaitu faktor *Nernst* dan rentang konsentrasi linier, limit deteksi pengukuran, waktu respon, selektivitas dan usia pemakaian. Suatu ESI dikatakan memiliki kualitas ESI yang baik apabila harga faktor *Nernst* yang dihasilkan dari pengukuran mendekati harga teoritisnya yaitu $29,56 \pm 10\%$ ($32,52 - 26,50$) mV/dekade konsentrasi untuk ion divalen. Rentang konsentrasi liniernya cukup panjang, memiliki limit deteksi pengukuran yang rendah, waktu respon yang cepat (<1 menit) tingkat selektivitas yang tinggi dan mempunyai usia pemakaian yang lama (Bailey, 1976).

4.1.1 Faktor *Nernst*, Rentang Konsentrasi Linier dan Limit Deteksi

Perbedaan harga faktor *Nernst*, rentang konsentrasi linier dan limit deteksi antara ESI dengan dan tanpa penambahan D2EHPA dapat dilihat pada Tabel 4.1 di bawah ini:

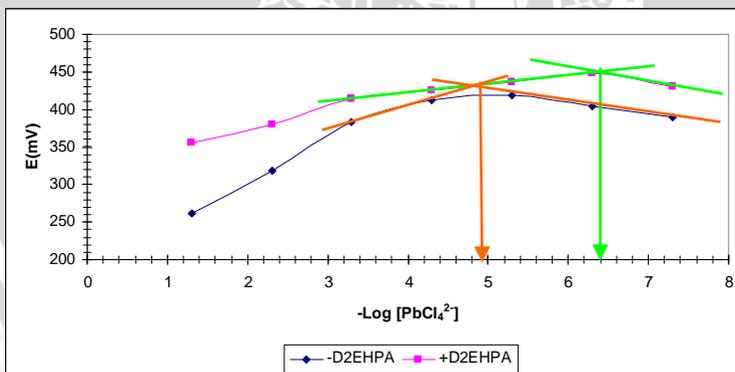
Tabel 4.1 Perbandingan karakterisasi sifat dasar ESI PbCl_4^{2-} dengan dan tanpa penambahan D2EHPA

Konsentrasi D2EHPA (% berat)	Faktor <i>Nernst</i> (S)	Rentang konsentrasi linier (M)	Limit deteksi (M)
0,00	29,8	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
0,25	27,0	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
0,50	29,3	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
1,00	26,6	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$

Dari Tabel 4.1 di atas dapat dinyatakan bahwa pada penambahan D2EHPA sebanyak 0,5% memberikan hasil karakteristik sifat dasar ESI yang paling baik, karena faktor *Nernst* yang dihasilkan paling mendekati harga faktor *Nernst* teoritis dengan rentang konsentrasi yang panjang dan limit deteksi yang rendah. Pada penambahan D2EHPA sebanyak 0,5% berat ke dalam larutan membran, dimungkinkan bahwa pada komposisi tersebut merupakan jumlah konsentrasi optimum membran yang diperlukan untuk meningkatkan sifat hidrofobisitas membran dan mengikat ion pengganggu (koion) yang ada bersama Pb didalam larutan. Sehingga pada konsentrasi tersebut ESI $PbCl_4^{2-}$ memberikan karakteristik yang optimum.

Perubahan harga faktor *Nernst* untuk ESI $PbCl_4^{2-}$ tanpa penambahan D2EHPA adalah sebesar 0,2 sedangkan untuk ESI $PbCl_4^{2-}$ dengan penambahan D2EHPA 0,5% adalah sebesar 0,3. Walaupun harga faktor *Nernst* dari ESI $PbCl_4^{2-}$ tanpa penambahan D2EHPA lebih mendekati harga faktor *Nernst* teoritis sebesar 29,6 mV/dekade konsentrasi, tetapi ESI $PbCl_4^{2-}$ dengan penambahan D2EHPA 0,5% memberikan rentang konsentrasi yang lebih lebar (dari $5 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ M menjadi $5 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ M) dengan limit deteksi pengukuran yang lebih rendah (dari $5 \cdot 10^{-5}$ M menjadi $5 \cdot 10^{-7}$ M).

Rentang konsentrasi linier dari suatu elektroda merupakan daerah dari suatu kurva E (mV) terhadap $-\log [PbCl_4^{2-}]$ yang masih menunjukkan garis linier seperti yang ditunjukkan oleh data pada lampiran Tabel 4.1.2 dan Gambar 4.1 dibawah ini:



Gambar 4.1 Kurva E (mV) terhadap $-\log [PbCl_4^{2-}]$ untuk penentuan kisaran konsentrasi dan batas deteksi dengan dan tanpa penambahan D2EHPA.

Dari hasil pengukuran menggunakan ESI PbCl_4^{2-} dengan tanpa penambahan D2EHPA didapatkan rentang konsentrasi linier pada 5×10^{-5} - 5×10^{-2} M atau 10,35 – 10350 ppm. Sedangkan ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA memberikan rentang konsentrasi linier yang lebih panjang, yaitu pada 5×10^{-7} - 5×10^{-2} M atau 0,1035 – 10350 ppm. Ini dikarenakan adanya D2EHPA 0,5% dapat meningkatkan sifat hidrofobisitas membran sehingga menjadikan membran bersifat lebih homogen. Selain itu D2EHPA juga berfungsi sebagai pengikat ion pengganggu (koion) yang ada dalam membran sehingga akan meningkatkan stabilitas pertukaran ion PbCl_4^{2-} antara larutan uji dan membran sehingga menghasilkan rentang konsentrasi yang lebih luas. Garis lengkung setelah garis linier dari kurva merupakan daerah non-linier yang berarti bahwa pada konsentrasi tersebut ESI PbCl_4^{2-} sudah tidak lagi memberikan respon potensial yang memenuhi harga faktor *Nernst* teoritis.

Untuk menentukan limit deteksi pengukuran dapat ditentukan dengan cara membuat garis singgung antara fungsi garis lurus dan fungsi garis melengkung yang titik potongnya diekstrapolasikan ke sumbu X dari kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{PbCl}_4^{2-}]$ seperti pada Gambar 4.1 di atas.

Dari Gambar 4.1 tersebut dapat dilihat bahwa limit deteksi ESI PbCl_4^{2-} hasil penelitian tanpa D2EHPA adalah sebesar 5×10^{-5} M atau 2,07 ppm. Sedangkan dengan penambahan D2EHPA 0,5% memberikan limit deteksi yang mampu mengukur analit pada konsentrasi yang lebih rendah, yaitu sebesar 5×10^{-7} M atau 0,10 ppm yang merupakan konsentrasi terendah dari ion PbCl_4^{2-} yang dapat diukur oleh ESI PbCl_4^{2-} .

Pada ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis tanpa penambahan D2EHPA, gangguan yang ada di dalam membran tidak dapat diatasi dengan baik karena kurangnya sifat hidrofobisitas membran dan tidak adanya pengikatan ion pengganggu (koion) secara optimal sehingga ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis belum menghasilkan kinerja yang optimum.

Hasil di atas menunjukkan bahwa keberadaan D2EHPA 0,5% di dalam membran dapat mengikat ion pengganggu (koion) di dalam larutan dan menghasilkan ESI yang mampu merespon ion Pb secara lebih baik dalam larutan dengan konsentrasi lebih kecil, sehingga memberikan nilai limit deteksi yang lebih rendah dari nilai

limit deteksi yang dihasilkan oleh ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis tanpa penambahan D2EHPA.

Adanya ion lain seperti Na^+ yang ada dalam larutan uji yang bersifat sebagai koion menyebabkan ketidak seimbangan dalam membran. Penambahan D2EHPA ke dalam membran yang memiliki gugus fosfat bermuatan negatif akan mengikat gugus Na^+ untuk membentuk ikatan yang lebih kuat dan kemudian dibawa ke luar membran, yang menyebabkan terjadinya kesetimbangan kembali dalam membran, dengan reaksi sebagai berikut :



Dengan adanya D2EHPA gangguan ion lain di dalam membran akan dapat diminimalkan, sehingga membran bersifat netral dan lebih hidrofob yang menjadikan reaksi pertukaran ion di dalam membran berlangsung lebih stabil pula dan dengan demikian ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA memberikan rentang konsentrasi yang lebih luas dan limit deteksi yang lebih rendah dibandingkan dengan ESI PbCl_4^{2-} tanpa penambahan D2EHPA.

Potensial standar (E^0) suatu ESI tipe kawat terlapis mempunyai harga yang berubah-ubah terutama pada satu minggu pertama setelah ESI dibuat, sehingga untuk mengetahui kestabilan harga E^0 maka dilakukan pengukuran potensial selama 7 hari dalam minggu pertama pembuatan yang datanya dapat dilihat pada lampiran L.4.2

Tabel 4.2 Persamaan *Nernst* sebagai fungsi waktu (t) untuk ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis dengan dan tanpa penambahan D2EHPA.

+ D2EHPA	- D2EHPA
$E^0 = (337,17 - 0,32t) \text{ mV}$	$E^0 = (419,9 - 1,26t) \text{ mV}$
$\Delta E^0 = 0,32 \text{ mV/jam}$	$\Delta E^0 = 1,26 \text{ mV/jam}$

Keterangan : + : dengan penambahan
 - : tanpa penambahan

Perubahan potensial ini hanya dipengaruhi oleh perubahan E^0 , faktor *Nernst* tidak mempengaruhi karena harga faktor *Nernst* yang diperoleh masih mempunyai nilai dalam rentang *Nernstian*.

Harga E^0 yang tidak stabil dipengaruhi oleh ketidaksetimbangan yang terjadi pada antarmuka membran dengan larutan pembanding dalam ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis (Nielsen dan Hansen, 1976).

Elektroda terbuat dari membran penukar ion cair dengan pendukung polimer sehingga elektroda yang dibuat sulit dibuat dengan bentuk yang sama. Jika dilihat dari sifat kelarutan komponen membrannya yaitu kelarutan bahan aktif membrannya (d_e) lebih besar dari kelarutan bahan pendukung membran (d_m). Hal ini menyebabkan bahan pendukung membran (*plasticizer* DBP) lebih terkonsentrasi pada permukaan membran sehingga dapat menghalangi bahan aktif membran mengadakan kontak dengan larutan analit. Hal ini dapat mempengaruhi harga potensial yang terukur. Adanya ketidak homogenan dari komponen membran ini dapat menyebabkan terjadinya perubahan harga E^0 dari waktu ke waktu.

Berdasarkan Tabel 4.2 di atas dapat dilihat bahwa untuk ESI $PbCl_4^{2-}$ dengan penambahan D2EHPA 0,5% menghasilkan perubahan harga E^0 yang lebih kecil daripada ESI $PbCl_4^{2-}$ tanpa penambahan D2EHPA. Hal ini dikarenakan penambahan D2EHPA 0,5% menyebabkan membran bersifat lebih hidrofobik dan homogen sehingga membran dapat mengadakan kontak secara lebih optimal dengan larutan analit dan memberikan respon potensial yang lebih stabil (mampu memperlambat terjadinya perubahan harga E^0/E^0 kecil). Karena terjadinya perubahan E^0 , maka sebelum digunakan untuk pengukuran hendaknya elektroda tersebut diprakondisi terlebih dahulu dalam larutan Na_2PbCl_4 0,05 M agar membran jenuh dengan larutan sehingga ion-ion yang bersifat sebagai pengganggu bisa dikeluarkan dari membran sehingga dihasilkan respon potensial yang lebih stabil dan juga dibuat kurva kalibrasi setiap akan dilakukan pengukuran.

4.1.2 Waktu Respon

Waktu respon adalah waktu yang diperlukan suatu elektroda dalam memberikan respon potensial bernilai konstan. Dalam suatu pengukuran, waktu respon dari ESI $PbCl_4^{2-}$ yang cepat menggambarkan karakteristik yang lebih baik dan kinetika reaksi pertukaran ion lebih cepat. Semakin cepat elektroda tersebut memberi respon potensial konstan maka semakin baik kinerja dari

elektroda tersebut. Sehingga ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis yang dihasilkan ini baik digunakan untuk tujuan pengukuran.

Perbandingan waktu respon antara ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA 0,5% dan ESI PbCl_4^{2-} tanpa penambahan D2EHPA dapat dilihat pada Tabel 4.3 dibawah ini, data L.4.4 dan Gambar L.4.1 pada lampiran.

Tabel 4.3 Perbandingan Waktu respon ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis ESI PbCl_4^{2-} dengan dan tanpa penambahan D2EHPA

No	[PbCl_4^{2-}] (M)	-Log [PbCl_4^{2-}]	Waktu respon (detik)	
			+ D2EHPA	- D2EHPA
1	5.10^{-8}	7,30	45,0	60,0
2	5.10^{-7}	6,30	30,0	45,0
3	5.10^{-6}	5,30	30,0	45,0
4	5.10^{-5}	4,30	15,0	30,0
5	5.10^{-4}	3,30	15,0	30,0
6	5.10^{-3}	2,30	<15,0	30,0
7	5.10^{-2}	1,30	<15,0	15,0

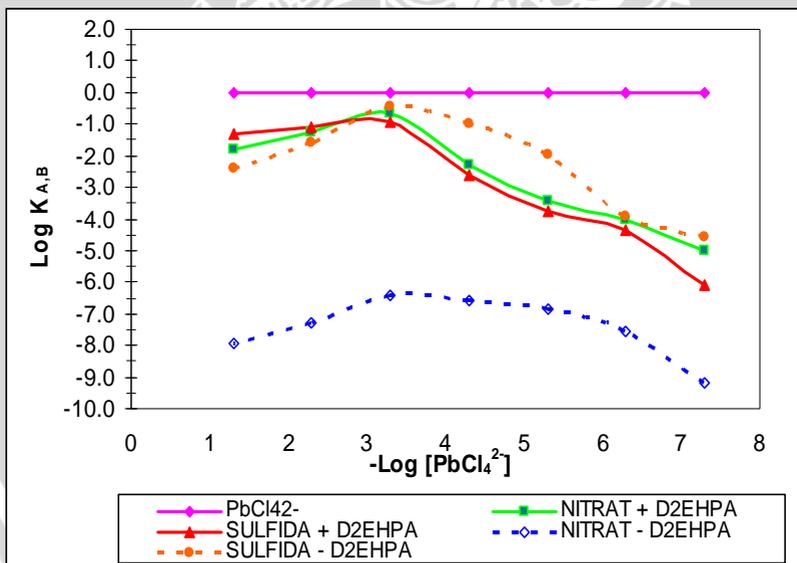
Dari Tabel 4.3 di atas dapat diketahui bahwa semakin besar konsentrasi PbCl_4^{2-} , maka waktu respon yang diberikan juga semakin cepat. Karena pada konsentrasi tinggi, jumlah ion PbCl_4^{2-} yang berada dalam larutan lebih banyak, sehingga proses pertukaran ion di dalam membran juga berlangsung cepat. Dengan demikian, kesetimbangan tercapai lebih cepat dan memberikan waktu respon yang cepat pula.

Pada konsentrasi terendah dari masing-masing ESI PbCl_4^{2-} dengan dan tanpa penambahan D2EHPA, waktu respon yang diberikan adalah sama, yaitu sebesar 30 detik. Konsentrasi tersebut merupakan konsentrasi terendah dari ESI PbCl_4^{2-} untuk dapat mencapai waktu kesetimbangan pertukaran ion yang juga merupakan konsentrasi terendah untuk menjenuhkan membran dengan larutan sehingga waktu yang diberikan oleh masing-masing ESI PbCl_4^{2-} berharga sama. Akan tetapi pada rentang konsentrasi yang sama, ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA 0,5% memberikan waktu

respon yang lebih cepat dibandingkan dengan ESI $PbCl_4^{2-}$ tanpa penambahan D2EHPA. Ini disebabkan karena pada konsentrasi yang sama, membran dengan penambahan D2EHPA 0,5% menjadi lebih hidrofob, sehingga ekstraksi ke dalam fasa membran terjadi lebih cepat, maka proses pertukaran ion $PbCl_4^{2-}$ juga terjadi dengan lebih cepat karena adanya ion kontra yang menggantikan gugus penukar anion. Dengan demikian kesetimbangan tercapai lebih cepat pula dengan waktu respon yang dihasilkan untuk mencapai respon potensial bernilai konstan juga lebih cepat. Ini juga menunjukkan bahwa ESI $PbCl_4^{2-}$ yang dibuat dengan menambahkan D2EHPA 0,5% memiliki tingkat sensitivitas yang lebih tinggi dibandingkan ESI $PbCl_4^{2-}$ tanpa penambahan D2EHPA.

4.1.3 Selektivitas

Selektivitas ESI $PbCl_4^{2-}$ merupakan kemampuan ESI untuk membedakan antara ion yang berbeda dalam larutan yang sama. Pengukuran terhadap selektivitas dapat dilihat pada Gambar 4.2 di bawah ini:



Gambar 4.2 Pengaruh ion asing (selektivitas) terhadap Kinerja ESI $PbCl_4^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis

Dari Gambar 4.2 di atas dapat dilihat bahwa selektivitas ESI PbCl_4^{2-} terhadap ion NO_3^- dengan penambahan D2EHPA mengalami peningkatan dibandingkan dengan ESI PbCl_4^{2-} tanpa penambahan D2EHPA. Akan tetapi keberadaan NO_3^- dengan atau tanpa D2EHPA tidak mengganggu kinerja ESI PbCl_4^{2-} . Penambahan D2EHPA ke dalam membran akan meningkatkan sifat hidrofobisitas membran, sehingga ekstraksi ion NO_3^- ke dalam membran mengalami peningkatan, maka ESI PbCl_4^{2-} akan lebih merespon keberadaan ion NO_3^- yang menjadikan selektivitas ESI PbCl_4^{2-} meningkat. Pada ion S^{2-} keberadaannya tanpa penambahan D2EHPA kurang selektif dibandingkan dengan adanya penambahan D2EHPA 0,5%. Penambahan D2EHPA 0,5% akan menurunkan sifat hidrofobisitas membran sehingga kemampuan ekstraksi S^{2-} ke dalam membran mengalami penurunan, sehingga ESI kurang merespon ion S^{2-} dan menjadikan selektivitasnya menurun.

Hasil penentuan koefisien selektivitas ($K_{A,B}^{pot}$) ESI PbCl_4^{2-} terhadap ion asing 5×10^{-3} M dan ion PbCl_4^{2-} bervariasi 5×10^{-8} - 5×10^{-2} M dengan metode larutan tercampur ditunjukkan oleh Tabel 4.4 di bawah ini :

Tabel 4.4 Pengaruh Ion Asing (Selektivitas) terhadap Kinerja ESI PbCl_4^{2-} Tipe Kawat Terlapis

[PbCl_4^{2-}] M	-log [PbCl_4^{2-}]	$K_{A,B}^{pot}$ ESI PbCl_4^{2-} terhadap anion			
		Sulfida + D2EHPA	Sulfida - D2EHPA	Nitrat + D2EHPA	Nitrat - D2EHPA
$5 \cdot 10^{-8}$	7,3	$8,29 \pm 2,28 \times 10^{-7}$	$2,81 \pm 0,14 \times 10^{-5}$	$9,54 \pm 4,56 \times 10^{-6}$	$6,93 \pm 0,13 \times 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-7}$	6,3	$4,58 \pm 2,10 \times 10^{-5}$	$1,22 \pm 0,13 \times 10^{-4}$	$9,56 \pm 8,56 \times 10^{-5}$	$2,62 \pm 0,17 \times 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-6}$	5,3	$1,68 \pm 1,21 \times 10^{-4}$	$1,08 \pm 0,28 \times 10^{-2}$	$3,64 \pm 5,70 \times 10^{-4}$	$1,44 \pm 0,12 \times 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-5}$	4,3	$2,35 \pm 1,30 \times 10^{-3}$	$1,03 \pm 0,16 \times 10^{-1}$	$5,17 \pm 3,23 \times 10^{-3}$	$2,57 \pm 0,14 \times 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	3,3	$1,22 \pm 2,61 \times 10^{-1}$	$3,64 \pm 0,12 \times 10^{-1}$	$2,23 \pm 1,33 \times 10^{-1}$	$3,96 \pm 0,17 \times 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	2,3	$7,95 \pm 1,96 \times 10^{-2}$	$2,71 \pm 0,32 \times 10^{-2}$	$5,58 \pm 0,65 \times 10^{-2}$	$5,05 \pm 0,19 \times 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	$5,01 \pm 1,55 \times 10^{-2}$	$4,06 \pm 0,25 \times 10^{-3}$	$1,63 \pm 1,87 \times 10^{-2}$	$1,20 \pm 0,11 \times 10^{-8}$
Rata-rata		$3,63 \pm 1,86 \times 10^{-2}$	$7,26 \pm 0,49 \times 10^{-2}$	$4,30 \pm 3,70 \times 10^{-2}$	$1,27 \pm 0,07 \times 10^{-7}$

Berdasarkan Tabel 4.4 tersebut diketahui bahwa ($K_{A,B}^{pot}$) dipengaruhi oleh konsentrasi ion PbCl_4^{2-} . Pada konsentrasi ion PbCl_4^{2-} rendah yaitu 5×10^{-8} - 5×10^{-4} M harga $K_{A,B}^{pot}$ semakin meningkat yang artinya ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis lebih merespon ion asing seperti ion NO_3^- dan S^{2-} daripada ion utama yaitu ion PbCl_4^{2-} karena

jumlah ion PbCl_4^{2-} dalam larutan rendah sehingga jumlah ion PbCl_4^{2-} dalam membran juga rendah, akibatnya membran bermuatan positif. Untuk menetralkan muatannya maka membran merespon anion lain selain ion PbCl_4^{2-} seperti ion NO_3^- dan S^{2-} sehingga harga koefisien selektivitas ($K_{A,B}^{\text{pot}}$) juga semakin besar.

Jika konsentrasi ion PbCl_4^{2-} dalam larutan tinggi, maka jumlah ion PbCl_4^{2-} yang berdifusi ke dalam membran juga besar sehingga dalam membran terjadi kelebihan ion PbCl_4^{2-} , akibatnya membran akan bermuatan negatif. Untuk menetralkan muatan membran maka membran akan merespon kation yang ada dalam larutan seperti H^+ dan Pb^{2+} , sehingga akan memberikan harga koefisien selektivitas ($K_{A,B}^{\text{pot}}$) yang kecil. Pada kondisi ini ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis lebih merespon ion PbCl_4^{2-} daripada ion asing seperti ion NO_3^- dan S^{2-} .

Berdasarkan harga koefisien selektivitas ($K_{A,B}^{\text{pot}}$) dari Tabel 4.4 diatas, maka urutan selektivitas ESI PbCl_4^{2-} terhadap ion asing adalah $\text{PbCl}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{S}^{2-}$. Urutan selektivitas tersebut semakin meningkat seiring dengan meningkatnya lipofilisitas yang sesuai dengan deret *Hofmeister*. Pada umumnya ESI lebih selektif terhadap anion yang lebih hidrofobik karena memiliki energi bebas transpor dan entalpi hidrasi yang lebih kecil, sehingga lebih mudah bergerak di dalam membran yang mengakibatkan ESI PbCl_4^{2-} merespon secara lebih selektif. Ion NO_3^- merupakan ion yang lebih hidrofobik daripada ion S^{2-} maka ESI PbCl_4^{2-} lebih selektif terhadap ion NO_3^- dibandingkan dengan ion S^{2-} .

Urutan selektivitas yang dihasilkan ini berbeda dengan urutan selektivitas yang dihasilkan oleh ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis tanpa menggunakan D2EHPA, dimana urutan selektivitasnya adalah $\text{PbCl}_4^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{NO}_3^-$.

Urutan selektivitas yang berbeda antara ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA dan tanpa D2EHPA disebabkan karena karena D2EHPA meningkatkan hidrofobisitas membran sehingga entalpi solvasi yang dihasilkan lebih kecil, yang memudahkan proses ekstraksi ke fasa organik. Dengan demikian kesetimbangan ekstraksi pelarut dicapai lebih cepat pada membran dengan penambahan D2EHPA daripada membran tanpa D2EHPA, sehingga respon potensial yang diberikan lebih cepat. Apabila konsentrasi RR_3N^+ dibuat tetap karena adanya penambahan D2EHPA, maka mekanisme

kesetimbangan lebih dipengaruhi oleh asosiasi ion yang lebih kuat karena tingkat hidrofobisitas yang semakin besar dengan kehadiran D2EHPA 0,5% sehingga koefisien selektivitas ($K_{A,B}^{pot}$) menurun yang mengakibatkan selektivitasnya meningkat.

Menurut Danesi (1971a & 1971b) dalam Atikah (2005) selektivitas ESI tergantung pada harga konstanta pertukaran ion $K_{A,B}$ dan konstanta asosiasi ion RR'3N-A dan RR'3N-B yang menunjukkan bahwa selektivitas ESI tergantung jari-jari. Pada umumnya anion yang lebih hidrofobik berjari-jari lebih besar mempunyai energi bebas transpor dan entalpi solvasi lebih kecil dibandingkan dengan anion hidrofilik sehingga ESI $PbCl_4^{2-}$ lebih selektif terhadap anion hidrofobik berjari-jari lebih besar seperti NO_3^- dibanding dengan anion hidrofilik yang berjari-jari lebih kecil seperti S^{2-} . Sehingga dapat dikatakan bahwa urutan selektivitas ESI $PbCl_4^{2-}$ terhadap anion ditentukan oleh hidrofobisitas anion yang ditentukan oleh jari-jari ion karena jari-jari ion menentukan energi bebas transfer dan entalpi solvasi dalam larutan.

Berdasarkan Tabel 4.4 dan gambar 4.2 dapat diketahui bahwa ESI $PbCl_4^{2-}$ tidak dipengaruhi oleh ion nitrat dan sulfida. Hal ini karena harga ($K_{A,B}^{pot}$) < 1 dimana menurut Kneebone, 1973; Lee, 1986 dalam Atikah, 2005, Ion asing tidak mengganggu kerja ESI jika harga ($K_{A,B}^{pot}$) < -2,5, cukup mengganggu jika ($K_{A,B}^{pot}$) = -1,4 – 0,26 dan mengganggu jika ($K_{A,B}^{pot}$) ≥ 0,8.

Kinerja ESI $PbCl_4^{2-}$ tidak diganggu oleh ion NO_3^- dan S^{2-} karena NO_3^- merupakan anion monovalen sedangkan $PbCl_4^{2-}$ merupakan anion divalen yang mempunyai kerapatan muatan lebih besar daripada ion NO_3^- sehingga NO_3^- tidak mampu menggantikan $PbCl_4^{2-}$ yang ada dalam membran. Meskipun kerapatan muatan ion S^{2-} sama dengan $PbCl_4^{2-}$, ion S^{2-} tidak mengganggu kinerja ESI $PbCl_4^{2-}$ karena jari-jari $PbCl_4^{2-}$ lebih besar daripada ion S^{2-} sehingga ion S^{2-} tidak mampu menggantikan semua $PbCl_4^{2-}$ yang ada dalam membran.

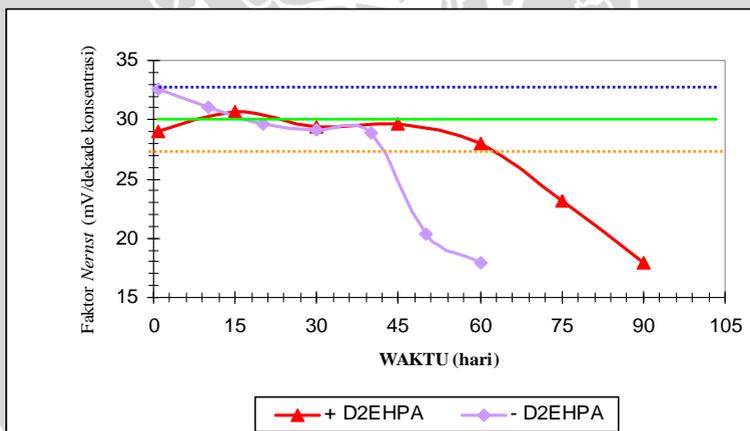
4.1.4 Usia Pemakaian

Usia pemakaian merupakan ukuran lamanya suatu elektroda masih dapat digunakan untuk pengukuran dan masih memberikan ketelitian yang diinginkan. Pada penelitian ini, pengukuran dilakukan

tiap selang waktu 15 hari sampai didapatkan harga faktor *Nernst* yang mulai menyimpang dari harga teoritisnya. Setelah itu pengukuran dihentikan. Hasil pengukuran untuk ESI dengan penambahan D2EHPA dan tanpa penambahan D2EHPA dapat dilihat dari pada data lampiran L.4.5 serta Tabel 4.5 dan Gambar 4.3 dibawah ini :

Tabel 4.5 Penentuan usia pemakaian ESI PbCl_4^{2-}

No	Waktu (hari) ESI PbCl_4^{2-} + D2EHPA	Faktor <i>Nernst</i> (S) ESI PbCl_4^{2-} + D2EHPA	Waktu (hari) ESI PbCl_4^{2-} - D2EHPA	Faktor <i>Nernst</i> (S) ESI PbCl_4^{2-} - D2EHPA
1	1	29,02	1	32,63
2	15	30,64	10	31,03
3	30	29,44	20	29,69
4	45	29,60	30	29,17
5	60	28,05	40	28,94
6	75	23,15	50	20,31
7	90	17,93	60	17,97



Gambar 4.3 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari)

Gambar 4.3 ini menunjukkan bahwa pada hari ke-1 sampai hari ke-60 harga faktor *Nernst* untuk ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA masih relatif konstan dan mengalami penurunan setelah hari ke-60. Tetapi untuk ESI PbCl_4^{2-} tanpa D2EHPA terlihat mulai mengalami penurunan pada hari ke-45. Penurunan grafik ini menunjukkan harga faktor *Nernst* yang sudah menyimpang jauh dari harga teoritisnya. Tetapi dapat dinyatakan bahwa ESI masih dapat digunakan sampai hari ke-75 untuk ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA karena ESI ini masih memiliki harga koefisien korelasi yang besar yaitu $r = 0,9761$. Sedangkan untuk ESI PbCl_4^{2-} tanpa penambahan D2EHPA masih bisa digunakan sampai hari ke-50 dengan harga koefisien korelasi sebesar 0,9555. Harga r yang mendekati 1 menunjukkan bahwa ESI yang dibuat masih memiliki tingkat linieritas yang tinggi dan memberikan korelasi antara harga potensial dan aktivitas ion yang diukur di dalam rentang konsentrasi yang memenuhi faktor *Nernst* sesuai dengan persamaan 2.8.

Semakin menurunnya respon ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis ini bisa diakibatkan oleh adanya penguraian ion-ion dari komponen pembentuk membran yang terdistribusi ke dalam larutan sampel sehingga membran menjadi tidak homogen yang mengakibatkan respon dan sensitivitas ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis menurun dan memberikan harga faktor *Nernst* yang menyimpang jauh dari harga teoritis. Untuk ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA terbentuk membran yang lebih hidrofobik, sehingga penguraian komponen yang ada di dalam membran menjadi lebih lama dan menjadikan distribusi komponen pembentuk membran ke dalam larutan sampel juga lebih lama dengan demikian tingkat kehomogenan membran menjadi menjadi lebih baik sehingga memberikan usia pemakaian yang lebih panjang daripada ESI PbCl_4^{2-} tanpa D2EHPA.

4.2 Penerapan ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis untuk penentuan Pb dalam sampel air minum

Penerapan ESI PbCl_4^{2-} salah satunya dapat digunakan untuk pengukuran konsentrasi Pb dalam air minum. Pada penelitian ini sampel air minum yang digunakan adalah air minum yang diambil dari air sumur yang berada di daerah pemukiman penduduk Sumpersari dan Watu Aji, Kecamatan Lowokwaru, Malang. Sampel air minum diukur dengan menggunakan ESI PbCl_4^{2-} dengan cara

menyelupkan elektroda $PbCl_4^{2-}$ kedalam sampel air dan diukur potensialnya. Potensial yang terukur dikorelasikan pada kurva standar dari larutan $PbCl_4^{2-}$ dengan konsentrasi $5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-8}$ M kemudian dihitung konsentrasi Pb yang dapat terukur.

Tabel 4.6 Pengukuran Pb untuk sampel air sumur Sumpersari dan Watu Aji

4.6.1 Konsentrasi Pb dalam sampel air sumur Sumpersari

ESI1	ESI2	ESI3	rerata	$[PbCl_4^{2-}]$ terukur (ppm)
424,9	423	425,6	424,5	$3,34 \cdot 10^{-1}$
431	429	433	431	$2,01 \cdot 10^{-1}$
421	422	423,4	422,13	0,4029
Rata-rata			425,877	$3,13 \cdot 10^{-1}$

4.6.2 Konsentrasi Pb dalam sampel air sumur Watu Aji

ESI1	ESI2	ESI3	rerata	$[PbCl_4^{2-}]$ terukur (ppm)
376,8	380,2	377	378	12,877
378,7	375,4	375,1	376,4	14,536
379,5	379,2	378,3	379	11,85
Rata-rata			377,8	13,087

Dari hasil pengukuran yang telah dilakukan, didapatkan konsentrasi Pb yang terkandung dalam sampel air sumur dengan cara mengekstrapolasikan potensial yang terukur pada kurva baku dengan persamaan $Y = 29,355x + 246,25$ pada lampiran L.4.2. yang memberikan hasil sebesar $3,13 \cdot 10^{-1} \pm 6,10 \cdot 10^{-3}$ ppm dengan akurasi 99,99% dan presisi 98,04% untuk daerah Sumpersari dan sebesar $13,08 \pm 1,060$ ppm dengan akurasi 99,99% dan presisi 91,89% untuk daerah Watu Aji. Sedangkan ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis yang dibuat oleh Anggraini (2007) digunakan untuk penentuan Pb sebagai $PbCl_4^{2-}$ dalam air limbah buatan dapat mengukur konsentrasi Pb pada konsentrasi $5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$ M atau 103,5 – 10350 ppm dan memberikan kesalahan sebesar 0,09 – 0,63% dengan akurasi sebesar 99,91% dan presisi sebesar 99,37%.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa:

1. Penambahan D2EHPA dengan konsentrasi 0,5% kedalam membran dapat meningkatkan sensitivitas ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis dengan harga faktor *Nernst* 29,33 mV/dekade konsentrasi.
2. Memperlebar rentang konsentrasi linier dari 5.10^{-2} - 5.10^{-5} M menjadi 5.10^{-2} - 5.10^{-7} M.
3. Menurunkan limit deteksi pengukuran dari 5.10^{-5} M (2,07 ppm) menjadi 5.10^{-7} M (0,10 ppm).
4. Mempercepat waktu respon dari 45 detik menjadi 30 detik pada konsentrasi terendah ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis dengan penambahan D2EHPA 0,5% (5.10^{-7} M) dan dari 30 detik menjadi 15 detik pada konsentrasi terendah ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis tanpa penambahan D2EHPA (5.10^{-5} M).
5. Memberikan urutan selektivitas yang berbeda, yaitu: $\text{PbCl}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{S}^{2-}$ untuk ESI PbCl_4^{2-} dengan penambahan D2EHPA 0,5% dan $\text{PbCl}_4^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{NO}_3^-$ untuk ESI PbCl_4^{2-} tanpa penambahan D2EHPA.
6. ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis yang telah diaplikasikan mampu mengukur konsentrasi Pb pada rentang konsentrasi 5.10^{-2} - 5.10^{-7} M (10350 – 0,1035 ppm) dengan akurasi 99,99% dan presisi 98,04% untuk daerah Sumpersari dan akurasi 99,99% dan presisi 91,89% untuk daerah Watu Aji. Sedangkan ESI yang diaplikasikan pada sampel limbah hanya dapat mengukur Pb pada rentang konsentrasi 5.10^{-2} - 5.10^{-7} M (10350 – 0,1035 ppm) dengan akurasi sebesar 99,99% dan presisi sebesar 99,36%.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk aplikasi ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis pada sampel uji air minum dengan menggunakan ekstraktor yang berbeda, seperti SDS.

DAFTAR PUSTAKA

Anonymous, 2003, Ion Selective Electrode, <http://www.wikipedia.org>, tanggal akses: 15 April 2006.

Anonymous, 2005, Mekanisme Keracunan Timbal, <http://www.pikiran-rakyat.com>, tanggal akses : 10 Maret 2006.

Anonymous¹, 2006, Bahaya Logam Berat Dalam Makanan, <http://www.idionline.org/info-idi-isi.php?>, tanggal akses : 09 Maret 2006.

Anonymous², 2006, General Terms Relevant to Ion-Selective Electrode, IUPAC Compendium of Chemical Technology, http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha08sec321.pdf, tanggal akses : 29 Mei 2006.

Anonim., 1990. *PERMENKES/No.416/IX/90* Tentang syarat-syarat dan pengawasan kualitas air pada air minum. Jakarta.

Anonim., 1995. Salinan keputusan menteri lingkungan hidup mengenai baku mutu limbah industri. Departemen Lingkungan Hidup. Jakarta.

Aniel, K.E.D., M. Schripad, S.M. Khopkar dan R.A. Chalmer., 1970. *Solvent extraction of metals*. Van Nostrand Reinhold Company. London.

Anggraini, E., 2007. Pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif ion PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis untuk mendeteksi Pb dalam air limbah. Skripsi. Universitas Brawijaya. Malang. Hal 41, 44-45.

Atikah., 1994. Pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif nitrat tipe kawat terlapis. Tesis Pasca Sarjana. ITB. Bandung. hal 12-13,18, 26-28, 96.

Atikah., 2005. Fenomena transport ion nitrat tipe kawat terlapis membran dengan aliquat 336-nitrat. Disertasi Doktor. ITB. Bandung. hal 20.

Atikah, Qonitah,F, dan Misbah,K., 2006. Inovasi rekayasa pembuatan sensor Pb untuk monitoring Pb dalam air limbah. Proposal Penelitian. Malang. hal 1-4.

Bailey, P.L., 1976. Analysis with ion selective electrodes, Heyden and Son Ltd. Britain. 35-36, 55-57.

Basualto, C., et al., 2006, Extraction Of Cadmium From Aqueous Solutions ByY Emulsion Liquid Membranes Using Stirred Transfer Cell Contractor, <http://www.scielo.br>, tanggal akses : 17 mei 2008.

Brian, M., 1997, Ion Selective Electrodes:Measurement Considerations,<http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chemed/echem/ise.htm>, tanggal akses : 20 Juni 2006.

Britannica, 2006, Analysis, <http://www.britannica.com/eb/article-80819>, tanggal akses : 23 Juni 2006, 52-58.

Calvert,J.B,2002,Lead,<http://www.du.edu/~j.calvert/phys/lead.htm>, tanggal akses: 22 Maret 2006.

Camman, K., 1979. Working with ion selective electrodes. Spring – Verlag Berlin Herdelberg. New York. 165.

Cognis, C., 2006, *Aliquat 336*, <http://www.cognis.com>, tanggal akses: 14 April 2006.

Dastjerdi, L,S., dan Naader,A., 2004. Coated wire linear alkylbenzenesulfonate sensor based on polypyrrole and improvement of selectivity behavior. *Anal. Chem.* April. 505 195-196.

Evans, A., 1991. Potentiometry and ion selective electrodes, John Wiley and Sons. New York, 1987. 66-67.

Fritz, J.S., dan Schenk, G.H., 1979. Quantitative analytical chemistry, 4th edition. Allyn and Bacon,inc. USA. 127.

Lakshminarayanaiah, N., 1976. Membranes electrodes. Academic Press. London. 62 – 64, 98 – 99,160, 223 – 225, 237.

Lynde, S.A., 1997, **Environmental Sampling and Monitoring Primer**, <http://cwr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/ise/ise.html>, tanggal akses: 10 Juni 2006.

Mulder, M., 1991. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publisher. London. 165-167.

Nielsen, H. J dan Hansen , E. H., 1976. New nitrate ion-selective electrodes based on quarternary ammonium compounds in nonporous polymer membranes. *Anal. Chim.Acta*.1-16.

Oka, S., Yaichiro, S., dan Shu, R., 1981. Direct potentiometric determination of chloride ion in whole blood. *Anal.chem.* 53:588-593.

Rosenstein, C, and Stanley,K., 2001. Electroanalytical Methods, <http://www.claksonlab.com/CADS.pdf> , tanggal akses : 22 Maret 2006.

Sax, N.I.dan Lewis, R.J., 1987. Hawley's condensed chemical dictionary. 11th Ed. Van Nostrand Reinhold. New York. 1139-1140.

Siregar, B.E.M., 2005. Pencemaran Udara : Respon Tanaman dan Pengaruh Pada Manusia, <http://www.library.usu.ac.id>, tanggal akses : 08 November 2007.

Skoog, D.A., D.M West dan F.J., Holler., 1988. Analytical chemistry. 5th ed. Saunders College Publishing. Philadelphia. 468.

Thomas, J. D. R., 1985. Solvent polymeric membrane ion selective electrodes. *Anal. Chim. Act.*,180, 289 – 297.

Umezawa, Y., P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, dan S. Amemiya., 2000. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part 1. inorganic cations. *Pure Appl. Chem.* 72(10):1852-1854.

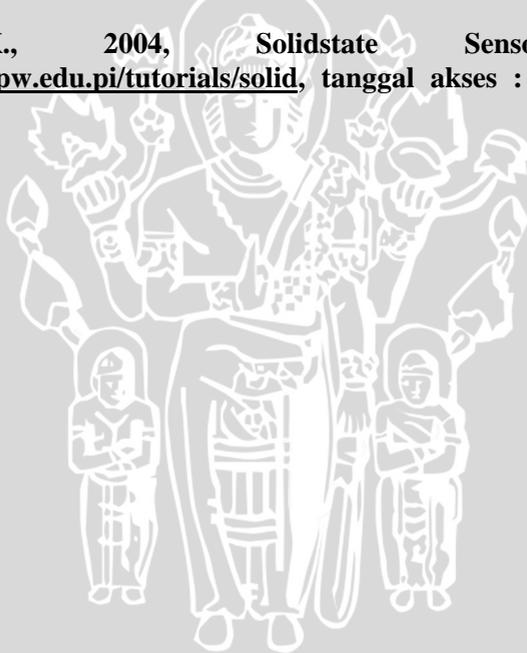
Vesely, J., Dalibor, W. dan Karel, S., 1978. Analysis with ion selective electrodes. Ellis Horwood limited Publishers, Chichester. 18-20, 22, 44, 90-96.

Vogel., 1990. Buku teks analisis anorganik kualitatif makro dan semimikro. P.T Kalmam Media Pustaka. Jakarta. hal 207.

Williard, H.H., Linne, L. M., Frank, A. S. dan John, A. D., 1988. Instrumental methods of analysis. 7th Ed. Wadsworth Publishing Company. California. 682-685.

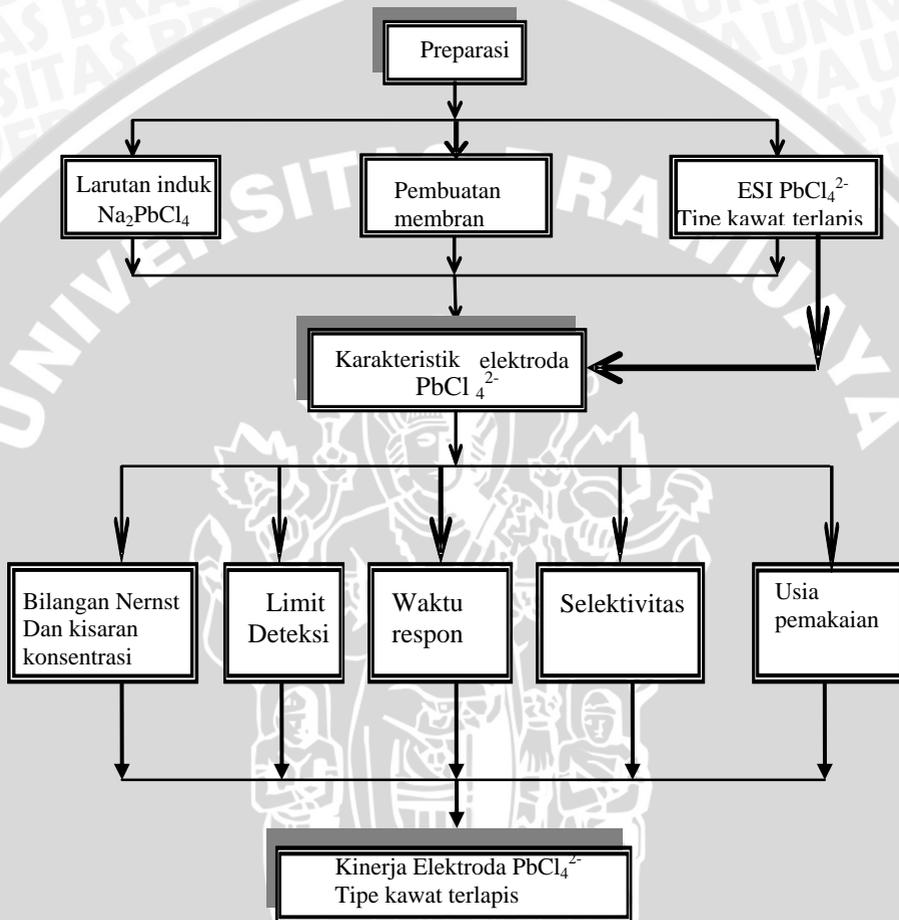
Wroblewski, W., 2005, Ion Selective Electrode, <http://www.wikipedia.org>, tanggal akses : 15 April 2006.

Wygladacs, K., 2004, Solidstate Sensors, <http://csrr.ch.pw.edu.pl/tutorials/solid>, tanggal akses : 15 April 2006.

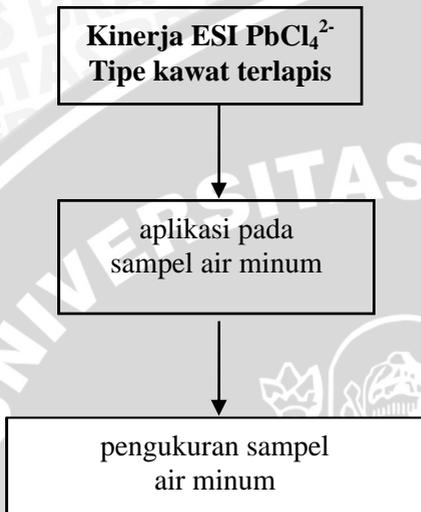


LAMPIRAN 1. DIAGRAM ALIR PENELITIAN

L.1.1 DIAGRAM ALIR PENELITIAN



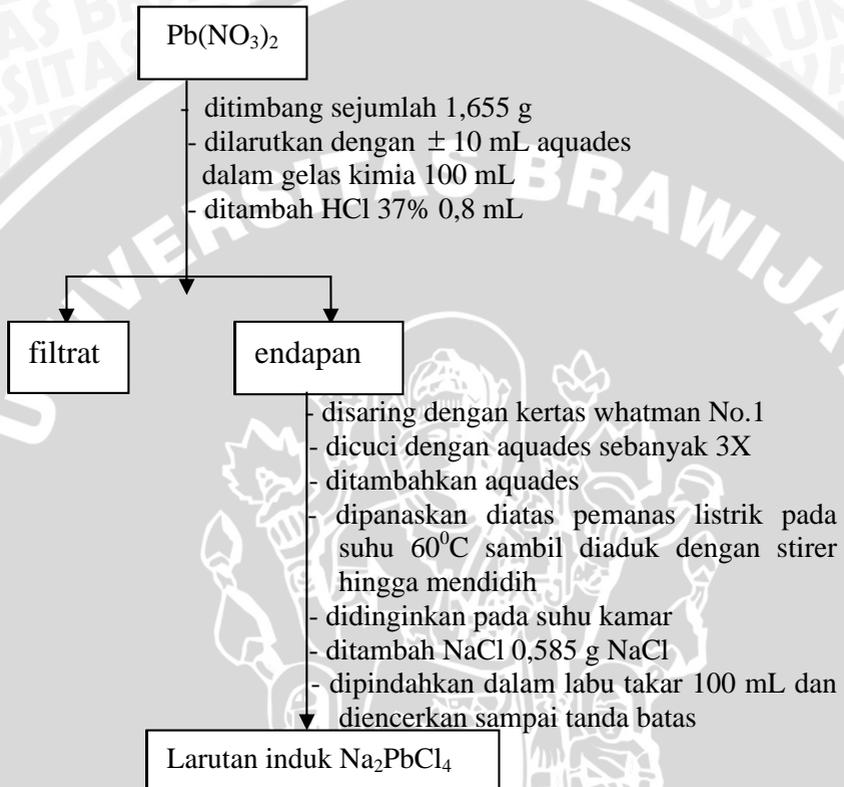
L.1.2. Penerapan ESI $PbCl_4^{2-}$ Tipe kawat terlapis untuk penentuan kadar Pb dalam sampel air minum



L.1.3. PROSEDUR KERJA

L.1.3.1 Preparasi larutan

L.1.3.1.1 Pembuatan larutan Induk Na_2PbCl_4 5×10^{-2} M



L.1.3.2 Pembuatan elektroda

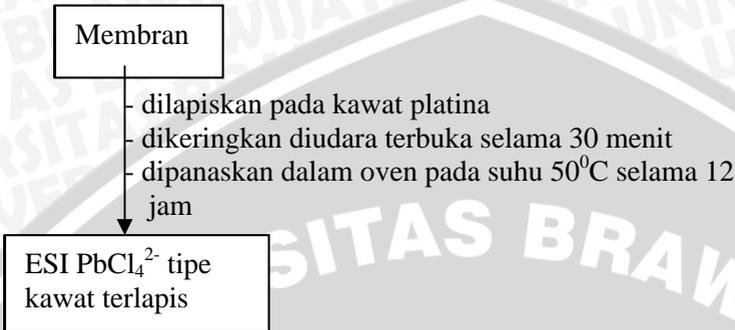
L.1.3.2.1 Pembuatan membran

Aliquat 336- PbCl_4^{2-} :PVC,
D2EHPA:DBP (4:30:0.5:65,5 %b/b)

- ditimbang
- dilarutkan dalam pelarut THF dengan perbandingan berat volume 1:3
- diaduk dengan *stirer* selama 30-60 menit

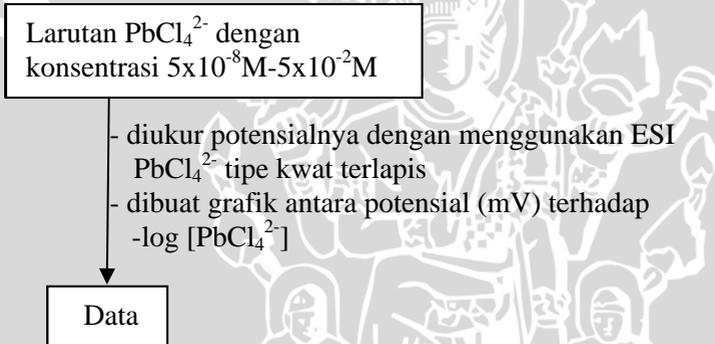
Membran

L.1.3..2.2 Pembuatan ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis

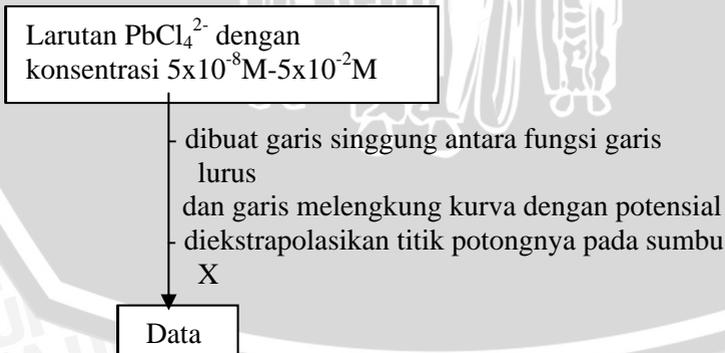


L.1.3.3. Uji kualitas ESI $PbCl_4^{2-}$

L.1.3..3.1 Faktor *Nernst* dan rentang pengukuran



L.1.3.3.2 Limit deteksi



L.1.3.3.3 Waktu Respon

Larutan PbCl_4^{2-} dengan konsentrasi $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ - $5 \times 10^{-2} \text{ M}$

- dilakukan kontak dengan elektroda
- diukur dengan interval waktu 5 menit sampai tercapai harga potensial yang konstan

Data

L.1.3.3.4 Koefisien Selektivitas

✓ Pembuatan Larutan $\text{NO}_3^- 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

NaNO_3

- ditimbang sebanyak 0,106 g
- dimasukkan ke dalam *beaker glass* 50 mL
- ditambah sedikit akuades
- diaduk hingga larut
- dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL secara kuantitatif
- diencerkan dengan akuades hingga tanda batas
- dikocok hingga homogen

Larutan $\text{NO}_3^- 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

✓ Pembuatan Larutan $\text{S}^{2-} 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$

- dipipet 0,085 mL
- dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL
- diencerkan dengan akuades hingga tanda batas
- dikocok hingga homogen

Larutan $\text{S}^{2-} 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

✓ Pengukuran Potensial

- Tanpa Ion Asing

Larutan PbCl_4^{2-} 5×10^{-8} - 5×10^{-2} M

- diukur potensialnya

Data

- Dengan Ion Asing

➤ Ion NO_3^-

Larutan PbCl_4^{2-} 5×10^{-8} - 5×10^{-2} M
dengan adanya larutan NO_3^- 5×10^3 M

↓ diukur potensialnya

Data

➤ Ion S^{2-}

Larutan PbCl_4^{2-} 5×10^{-8} - 5×10^{-2} M
dengan adanya larutan NO_3^- 5×10^3 M

↓ diukur potensialnya

Data

L.1.3.3.5 Usia Pemakaian

Larutan PbCl_4^{2-} dengan
konsentrasi 5×10^{-8} M - 5×10^{-2} M

- diukur potensialnya pada selang waktu tertentu
- dikorelasikan dengan penyimpangan terhadap harga faktor *Nernst* teoritis

Data

L.1.3.4 Aplikasi Pada Sampel Air Minum

Sampel air minum

- diukur potensialnya dengan menggunakan
ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis

Data

- diekstrapolasikan pada kurva standar

Konsentrasi Pb



LAMPIRAN 2. PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

L.2.1 Pembuatan larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-2} M



- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ yang diperlukan:

$$\begin{aligned} \text{mol Pb}(\text{NO}_3)_2 &= M \times V \\ &= 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L} \\ &= 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{massa Pb}(\text{NO}_3)_2 &= \text{mol} \times \text{Mr} \\ &= 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 331 \text{ g/mol} \\ &= 1,655 \text{ gram} \end{aligned}$$

jadi berat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ yang ditimbang sebesar 1,655 gram.

- HCl 37% (b/b) ($\rho = 1,19 \text{ g/mL}$) yang ditambahkan:

$$\begin{aligned} \text{mol HCl} &= 2 \times 5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,01 \text{ mol} \\ \text{massa HCl} &= \text{mol} \times \text{Mr} \\ &= 0,01 \text{ mol} \times 36,5 \text{ g/mol} = 0,365 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\text{volume HCl} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,365 \text{ g}}{1,19 \text{ g/mL}} = 0,307 \text{ mL}$$

untuk HCl 37 % (b/b), maka volume yang ditambahkan =

$$\text{volume HCl} = 0,307 \text{ mL} \times \frac{100}{37} = 0,83 \text{ mL}$$

jadi volume HCl yang dipipet sebanyak 0,8 mL

- NaCl yang ditambahkan:

$$\begin{aligned} \text{mol NaCl} &= 2 \times 5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,01 \text{ mol} \\ \text{massa NaCl} &= \text{mol} \times \text{Mr} \\ &= 0,01 \text{ mol} \times 58,5 \text{ g/mol} = 0,585 \text{ gram} \end{aligned}$$

jadi berat NaCl yang ditimbang sebesar 0,585 gram.

L.2.1.1 Contoh perhitungan konversi ppm Pb dalam larutan Na_2PbCl_4 0.05 M

- $\text{ppm Pb} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \text{Mr Pb} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$

$$= 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 207 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$= 10350 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 10350 \text{ ppm}$$

Jadi larutan Na_2PbCl_4 0,05 M mengandung 10350 ppm Pb

L.2.2 Contoh perhitungan untuk pembuatan larutan Na_2PbCl_4 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ hingga $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ dari 0,05 M

- Pembuatan 100 mL larutan Na_2PbCl_4 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$

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

$$V_1 \times 5 \times 10^{-2} \text{ M} = 100 \text{ mL} \times 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

Jadi volume larutan Na_2PbCl_4 0,05 M yang dibutuhkan untuk pembuatan 100 mL larutan Na_2PbCl_4 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ sebanyak 10 mL

L.2.3 Perhitungan Larutan NO_3^- $5 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$\begin{aligned} \text{mol NaNO}_3 &= M \times V \\ &= 0,05 \text{ mol/L} \times 0,025 \text{ L} \\ &= 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ \text{massa NaNO}_3 &= n \times \text{Mr} \\ &= 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 84,99 \text{ g/mol} \\ &= 0,106 \text{ g} \end{aligned}$$

Jadi NaNO_3 yang ditimbang sebesar 0,106 g

L.2.4 Perhitungan Larutan S^{2-} $5 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$\begin{aligned} \text{mol (NH}_4)_2\text{S} &= M \times V \\ &= 0,05 \text{ mol/L} \times 0,025 \text{ L} \\ &= 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ \text{massa (NH}_4)_2\text{S} &= n \times \text{BM} \\ &= 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 68 \text{ g/mol} \\ &= 0,085 \text{ g} \\ \text{volume (NH}_4)_2\text{S} &= \frac{m}{\rho} \\ &= \frac{0,085 \text{ g}}{0,99 \text{ g/mL}} \\ &= 0,085 \text{ mL} \end{aligned}$$

LAMPIRAN 3. PEMBUATAN LARUTAN

L.3.1 Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-3} M dari larutan Na_2PbCl_4 0,05 M

Dipipet 10 mL Na_2PbCl_4 0.05 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.2 Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-4} M dari Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-3} M

Dipipet 10 mL Na_2PbCl_4 5×10^{-3} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.3 Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-5} M dari Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-4} M

Dipipet 10 mL Na_2PbCl_4 5×10^{-4} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.4 Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-6} M dari Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-5} M

Dipipet 10 mL Na_2PbCl_4 5×10^{-5} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.5 Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-7} M dari Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-6} M

Dipipet 10 mL Na_2PbCl_4 5×10^{-6} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.6 Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-8} M dari Larutan Na_2PbCl_4 5×10^{-7} M

Dipipet 10 mL Na_2PbCl_4 5×10^{-7} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.7 Larutan $\text{NO}_3^- 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

NaNO_3 ditimbang sebanyak 0,106g pada gelas alroji, dipindahkan ke dalam *beaker glass* 50 mL dan dilarutkan dengan akuades. Dipindahkan ke dalam labu ukur 25 mL secara kuantitatif, diencerkan dengan akuades hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen. Larutan $\text{NO}_3^- 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ diperoleh dari pengenceran larutan $\text{NO}_3^- 5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

L.3.8 Larutan $\text{S}^{2-} 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ dipipet sebanyak 0,085 mL, dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL secara kuantitatif, diencerkan dengan akuades hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen. Larutan $\text{S}^{2-} 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ diperoleh dari pengenceran larutan $\text{S}^{2-} 5 \times 10^{-2} \text{ M}$.



LAMPIRAN 4. DATA PENELITIAN

L.4.1 Data Pengukuran Potensial

Tabel L.4.1 Pengukuran Potensial

Tabel 4.1.1 Hasil rata-rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis dengan komposisi D2EHPA 1%

No	[PbCl_4^{2-}] (M)	p[PbCl_4^{2-}]	E(mV) ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis			
			1	2	3	Rerata
1	$5 \cdot 10^{-8}$	7,30	-66	-69	-70	-68,33
2	$5 \cdot 10^{-7}$	6,30	-111	-111	-111	-111
3	$5 \cdot 10^{-6}$	5,30	-115	-117	-97	-109,66
4	$5 \cdot 10^{-5}$	4,30	-113	-113	-113	-113
5	$5 \cdot 10^{-4}$	3,30	-116	-119	-122	-119
6	$5 \cdot 10^{-3}$	2,30	-155	-154	-152	-153,66
7	$5 \cdot 10^{-2}$	1,30	-174	-170	-173	-172,33
8	Faktor Nernst (S) =		29	25,5	25,5	26,66
9	$E^0(\text{mV/dekade konsentrasi}) =$		-215,03	-206,31	-207,65	-209,68
10	Kisaran konsentrasi =		$5 \cdot 10^{-2} \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$			
12	SD_{Slope}		2,02			
13	% SD_{Slope} relatif		0,07			

Tabel 4.1.2 Hasil rata-rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis dengan komposisi D2EHPA 0,5 %

No	$[\text{PbCl}_4^{2-}]$ (M)	$p[\text{PbCl}_4^{2-}]$	E(mV) ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis			
			1	2	3	Rerata
1	5.10^{-8}	7,30	422,4	435	433,7	430,36
2	5.10^{-7}	6,30	431,8	461,8	450,7	448,1
3	5.10^{-6}	5,30	430,8	439,4	438,9	436,36
4	5.10^{-5}	4,30	426,1	422,4	427	425,16
5	5.10^{-4}	3,30	414,7	413,6	415,6	414,63
6	5.10^{-3}	2,30	379,5	378,8	380,6	379,46
7	5.10^{-2}	1,30	357,5	354,8	355,6	355,96
8	Faktor Nernst (S) =		28,6	29,4	30	29,33
9	E^0 (mV/dekade konsentrasi) =		318,12	314,78	314,93	315,84
10	Kisaran konsentrasi =		$5.10^{-2} \sim 5.10^{-7}$ M			
12	SD_{Slope}		0,70			
13	% SD_{Slope} relative		0,02			

Tabel 4.1.3 Hasil rata-rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis dengan komposisi D2EHPA 0,25 %

No	$[\text{PbCl}_4^{2-}]$ (M)	$p[\text{PbCl}_4^{2-}]$	E(mV) ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis			
			1	2	3	Rerata
1	5.10^{-8}	7,30	509,1	507,6	498,2	504,96
2	5.10^{-7}	6,30	502,3	491,6	486	493,3
3	5.10^{-6}	5,30	477,5	476,6	472,1	475,4
4	5.10^{-5}	4,30	449,4	450,3	452,5	450,73
5	5.10^{-4}	3,30	410,4	408,5	409,6	409,05
6	5.10^{-3}	2,30	367,3	361,3	366,5	365,03
7	5.10^{-2}	1,30	383,6	382,6	383,1	383,1
8	Faktor Nernst (S) =		27,51	27,7	26,4	27,03
9	E^o (mV/dekade konsentrasi) =		327,18	324,45	329,64	327,52
10	Kisaran konsentrasi =		$5.10^{-2} \sim 5.10^{-7}$ M			
12	SD_{Slope}		0,70			
13	% SD_{Slope} relative		0,02			

L.4.2 Data Pengukuran Potensial Selama 7 Hari Pengukuran

Tabel L.4.2 Hasil rata-rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis selama 7 hari dengan komposisi D2EHPA 0.5%

No	$[\text{PbCl}_4^{2-}]$ (M)	$-\log [\text{PbCl}_4^{2-}]$	E (mV) ESI PbCl_4^{2-} pada hari ke						
			1	2	3	4	5	6	7
1	5.10^{-8}	7.30	488.13	489.06	478.46	483.06	430.36	448.46	413.56
2	5.10^{-7}	6.30	488.16	483.46	470.06	460.4	448.1	398.56	351.13
3	5.10^{-6}	5.30	461.73	472.02	460.63	449.73	436.36	405.1	346.23
4	5.10^{-5}	4.30	458.53	452.9	447.93	453.83	425.16	408.46	361.23
5	5.10^{-4}	3.30	434.7	423.23	425.6	419.73	414.63	415.43	324.1
6	5.10^{-3}	2.30	402.46	395.76	396.26	356.06	379.46	355.23	269.55
7	5.10^{-2}	1.30	376.2	368.4	365.43	377.3	355.96	339.63	282.66
8	Faktor Nernst (S) =		29.25	28.09	30.08	29.32	29.33	26.66	29.02
9	E° (mV/dekade konsentrasi) =		337.17	331.40	326.56	319.61	315.87	305.01	228.11
10	Koef. Regresi =		0.8995	0.9907	0.9982	0.9998	0.9928	0.9934	0.9998
11	Kisaran konsentrasi=		0.103 – 10350 ppm	1.035 – 10350 ppm	1.035 – 10350 ppm	10.35 – 10350 ppm	0.103– 10350 ppm	103.5 – 10350 ppm	10.35 – 10350 ppm
12	SD =		4.0548	1.5623	1.2220	3.3292	0.7023	3.8791	3.5156
13	% SD =		0.146	0.053	0.04	0.147	0.023	0.168	0.136

L.4.3 Data Pengukuran Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam

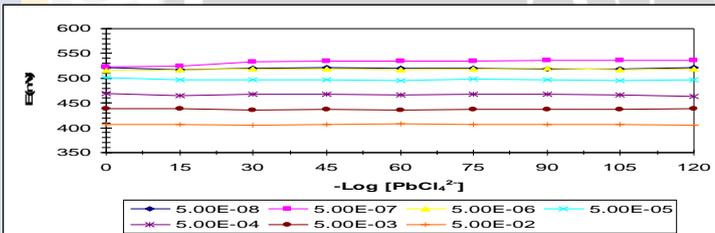
Tabel L.4.3 Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam

Percobaan	t (jam)	Persamaan Nernst	
1	awal	+ D2EHPA	$E = 337,17 + 29,25 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
		- D2EHPA	$E = 419,9 + 28,5 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
2	awal + 24	+ D2EHPA	$E = 331,40 + 28,09 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
		- D2EHPA	$E = 415,0 + 30,2 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
3	awal + 48	+ D2EHPA	$E = 326,56 + 30,08 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
		- D2EHPA	$E = 376,4 + 29,5 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
4	awal + 72	+ D2EHPA	$E = 319,61 + 29,32 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
		- D2EHPA	$E = 277,8 + 28,3 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
5	awal + 96	+ D2EHPA	$E = 315,87 + 29,33 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
		- D2EHPA	$E = 276,9 + 28,5 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
6	awal + 120	+ D2EHPA	$E = 305,01 + 26,66 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
		- D2EHPA	$E = 237,0 + 29,7 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
7	awal + 144	+ D2EHPA	$E = 228,11 + 29,02 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$
		- D2EHPA	$E = 207,1 + 29,2 \cdot \log a_{PbCl_4}^{2-}$

keterangan : awal = hari pertama saat dilakukan pengukuran potensial dengan ESI $PbCl_4^{2-}$ tipe kawat terlapis.

L 4.4 Data Penentuan Waktu Respon
Tabel L.4.4 Penentuan Waktu Respon

[PbCl ₄ ²⁻] (M)	E (mV) pada waktu (detik)								
	0	15	30	45	60	75	90	105	120
5.10 ⁻⁸	522,13	517,53	520,3	521,23	519,36	519,6	518,6	519,23	520,86
5.10 ⁻⁷	522,5	524,06	532,46	535,03	535,26	535,16	536,26	535,93	536,03
5.10 ⁻⁶	515,53	516,53	518,63	518,5	517,7	518,4	519,5	517,43	518,53
5.10 ⁻⁵	500,63	497,1	496,73	496,5	495	497,8	496,5	494,7	497,36
5.10 ⁻⁴	468,5	464,5	467,36	467,4	466,9	467,4	467,5	465,7	463,53
5.10 ⁻³	438,6	438,4	436,43	437,6	435,43	436,56	437,3	437,4	438,23
5.10 ⁻²	406,63	406,36	405,2	407,4	407,46	406,43	407,4	406,53	405,5



Gambar L.4.1 Waktu respon ESI PbCl₄²⁻ tipe kawat terlapis dengan penambahan D2EHPA

L.4.5 Data penentuan usia pemakaian

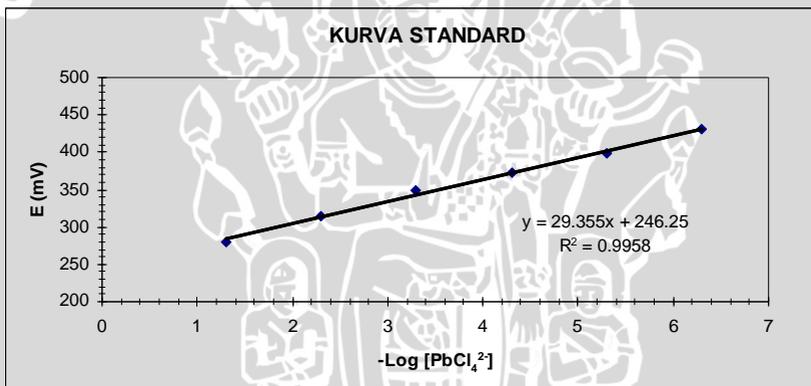
Tabel L.4.5 Penentuan usia pemakaian

No	Waktu (hari)	E (mV) pada konsentrasi Na_2PbCl_4 (M)							Faktor Nernst (S)
		5.10^{-8}	5.10^{-7}	5.10^{-6}	5.10^{-5}	5.10^{-4}	5.10^{-3}	5.10^{-2}	
1	1	413.56	351.13	346.23	361.23	324.1	269.55	282.66	29.02
2	15	483.46	475.23	463.93	450.27	428.6	398.16	367.32	30.64
3	30	480.2	480.22	453.18	450.61	426.24	396.17	367.35	29.44
4	45	450.15	468.1	456.39	445.19	434.64	399.44	375.45	29.60
5	60	500.44	488.78	470.8	445.53	404.27	353.9	376.34	28.05
6	75	497.76	475.1	464.33	469.52	435.21	411.52	400.24	23.15
7	90	503.93	580.16	549.23	536.26	522.23	508.96	491.03	17.93

L.4.6 Data Pengukuran Pb dengan ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis

Tabel 4.6 Hasil Pengukuran Pb dengan ESI PbCl_4^{2-} tipe kawat terlapis untuk kurva standar

$[\text{PbCl}_4^{2-}]$ (M)	$-\text{Log} [\text{PbCl}_4^{2-}]$	E (mV)
$5 \cdot 10^{-7}$	6,3	430,56
$5 \cdot 10^{-6}$	5,3	399,45
$5 \cdot 10^{-5}$	4,3	372,13
$5 \cdot 10^{-4}$	3,3	349,73
$5 \cdot 10^{-3}$	2,3	314,28
$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	280,66
Slope =		29,35
Intersep =		246,25
R =		0,9978



Gambar L.4.2 Kurva standar pengukuran Pb

LAMPIRAN 5. ANALISA DATA

L.5.1 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) =

- Awal + 24 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+24}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{337,17 - 331,40}{24} \right) \text{mV/jam} = 0,24 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 48 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+48}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{337,17 - 326,56}{48} \right) \text{mV/jam} = 0,22 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 72 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+72}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{337,17 - 319,61}{72} \right) \text{mV/jam} = 0,24 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 96 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+96}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{337,17 - 315,87}{96} \right) \text{mV/jam} = 0,22 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 120 jam

$$\Delta E^{\circ} = \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{awal+120}}{t} \right)$$

$$= \left(\frac{337,17 - 305,01}{120} \right) \text{mV/jam} = 0,26 \text{ mV/jam}$$

- Awal + 144 jam

$$\Delta E^{\circ} = \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{awal+144}}{t} \right)$$

$$= \left(\frac{337,17 - 228,11}{144} \right) \text{mV/jam} = 0,75 \text{ mV/jam}$$

rata – rata perubahan ΔE° sebagai fungsi waktu adalah

$$\Delta E^{\circ} = \left(\frac{(0,24 + 0,22 + 0,24 + 0,22 + 0,26 + 0,75) \text{mV/jam}}{6} \right)$$

$$= 0,32 \text{ mV/jam}$$

- Persamaan Nernst sebagai fungsi waktu yang diperoleh adalah

$$\Delta E^{\circ} = (337,17 - 0,32 t) \text{ mV/jam}$$

L.5.2 Uji Q

- ◆ Sampel air sumur daerah Sumpersari

$$\begin{aligned}Q \text{ untuk hasil terkecil} &= \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \\&= \frac{8,46 \cdot 10^{-7} - 5,08 \cdot 10^{-7}}{1,02 \cdot 10^{-7} - 5,08 \cdot 10^{-7}} \\&= \frac{3,38 \cdot 10^{-7}}{5,12 \cdot 10^{-7}} \\&= 0,660\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q \text{ untuk hasil terbesar} &= \frac{X_3 - X_2}{X_3 - X_1} \\&= \frac{1,02 \cdot 10^{-7} - 8,46 \cdot 10^{-7}}{1,02 \cdot 10^{-7} - 5,08 \cdot 10^{-7}} \\&= \frac{1,74 \cdot 10^{-7}}{5,12 \cdot 10^{-7}} \\&= 0,339\end{aligned}$$

- ◆ Sampel air sumur Watu Aji

$$\begin{aligned}Q \text{ untuk hasil terkecil} &= \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \\&= \frac{3,68 \cdot 10^{-5} - 3,26 \cdot 10^{-5}}{6,48 \cdot 10^{-5} - 3,26 \cdot 10^{-5}} \\&= \frac{0,42 \cdot 10^{-5}}{3,22 \cdot 10^{-5}} \\&= 0,130\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q \text{ untuk hasil terbesar} &= \frac{X_3 - X_2}{X_3 - X_1} \\
 &= \frac{6,48 \cdot 10^{-5} - 3,68 \cdot 10^{-5}}{6,48 \cdot 10^{-5} - 3,26 \cdot 10^{-5}} \\
 &= \frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{3,2 \cdot 10^{-5}} \\
 &= 0,869
 \end{aligned}$$

Tabel Uji Q

Hasil yang dipertanyakan	Formula untuk uji	N	Q _{0.90}	Q _{0.96}	Q _{0.99}
Nilai terkecil (X ₁)	$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$	3	0.94	0.98	0.99
		4	0.76	0.85	0.93
Nilai terbesar (X ₃)	$Q = \frac{X_3 - X_2}{X_3 - X_1}$	5	0.64	0.73	0.82

Dari uji Q nilai terkecil dan terbesar untuk masing-masing sampel dari daerah Sumbersari dan Watu Aji terlihat bahwa $Q_{\text{hitung}} \leq Q_{\text{tabel}}$. maka disimpulkan bahwa semua data dapat diterima.

L.5.3 Perhitungan konsentrasi sampel air minum

L.5.3.1 Sampel Air Sumbersari

$$Y = 29,355x + 246,25$$

$$X = \frac{Y - 246,25}{29,355}$$

$$= \frac{424,5 - 246,25}{29,355}$$

$$= 6,073$$

konsentrasi sampel = anti Log 6,073

$$= 8,45 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{ppm} &= 8,45 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 395 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \\ &= 3,34 \cdot 10^{-1} \end{aligned}$$

L.5.3.2 Sampel Air Watu Aji

$$Y = 29,355x + 246,25$$

$$X = \frac{Y - 246,25}{29,355}$$

$$= \frac{378 - 246,25}{29,355}$$

$$= 4,488$$

konsentrasi sampel = anti Log 4,488

$$= 3,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{ppm} = 3,26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 395 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$= 12,877$$

L.5.4. Perhitungan SD, CV, Kr, Akurasi dan Presisi

🍷 Sampel air sumur Sumpersari

Pengukuran	E (mV)	konsentrasi terukur (ppm) (X_i)	$X_i - \bar{X}$	$[X_i - \bar{X}]^2$
1	424,5	$3,34 \cdot 10^{-1}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$4,66 \cdot 10^{-4}$
2	431	$2,01 \cdot 10^{-1}$	$-1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$
3	422,1	0,4029	$9,03 \cdot 10^{-2}$	$8,16 \cdot 10^{-3}$
rata-rata	425,86	$3,13 \cdot 10^{-1}$		$7,05 \cdot 10^{-3}$

$$\begin{aligned} \text{SD} &= \left[\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{1}{3} (7,05 \cdot 10^{-3}) \right]^{1/2} \\ &= 6,10 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$CV \text{ (Coefficient of variation)} = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \%$$

$$= \frac{6,10 \cdot 10^{-3}}{3,13 \cdot 10^{-1}} \times 100 \%$$

$$= 1,953 \%$$

$$\% \text{ kesalahan relatif} = \left| \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \right| \times 100 \%$$

$$Kr_1 = \frac{2,16 \cdot 10^{-2}}{3,13 \cdot 10^{-1}} \times 100 \%$$
$$= 6,90 \%$$

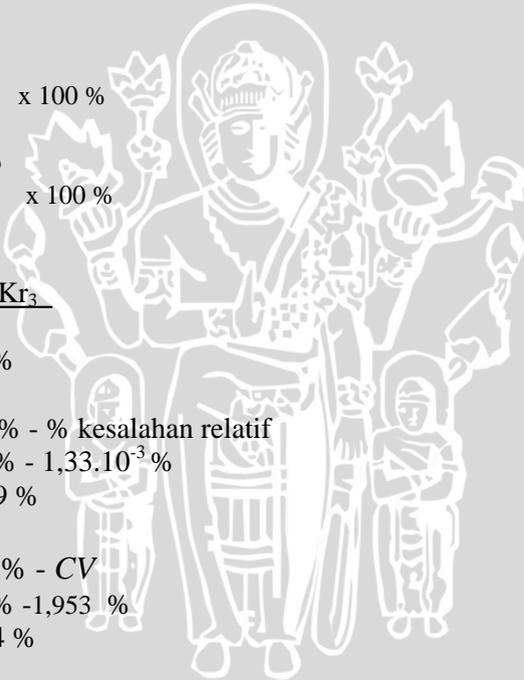
$$Kr_2 = \frac{-1,12 \cdot 10^{-1}}{3,13 \cdot 10^{-1}} \times 100 \%$$
$$= -35,80 \%$$

$$Kr_3 = \frac{9,03 \cdot 10^{-2}}{3,13 \cdot 10^{-1}} \times 100 \%$$
$$= -28,9 \%$$

$$Kr = \frac{Kr_1 + Kr_2 + Kr_3}{3}$$
$$= 1,33 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\text{Akurasi} = 100 \% - \% \text{ kesalahan relatif}$$
$$= 100 \% - 1,33 \cdot 10^{-3} \%$$
$$= 99,99 \%$$

$$\text{Presisi} = 100 \% - CV$$
$$= 100 \% - 1,953 \%$$
$$= 98,04 \%$$



 Sampel air sumur Watu Aji

Pengukuran	E (mV)	konsentrasi terukur (M) (X_i)	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$
1	378	12,877	-0,2106	0,0443
2	376,4	14,536	1,4483	2,0976
3	379	11,85	-1,2376	1,5318
rata-rata	377,8	13,0876		1,2246

$$SD = \left[\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{1}{3} (1,2246) \right]^{1/2}$$

$$= 1,0605$$

$$CV \text{ (Coefficient of variation)} = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \%$$

$$= \frac{1,0605}{13,0876} \times 100 \%$$

$$= 8,1034 \%$$

$$\% \text{ kesalahan relatif} = \left| \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \right| \times 100 \%$$

$$Kr_1 = \frac{-0,2106}{13,0876} \times 100 \%$$

$$= -1,609 \%$$

$$Kr_2 = \frac{1,4483}{13,0876} \times 100 \%$$

$$= 11,066 \%$$

$$Kr_3 = \frac{-1,2376}{13,0876} \times 100 \%$$

$$= -9,456 \%$$

$$\begin{aligned} \text{Kr} &= \frac{\text{Kr}_1 + \text{Kr}_2 + \text{Kr}_3}{3} \\ &= 3,33 \cdot 10^{-4} \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Akurasi} &= 100 \% - \% \text{ kesalahan relatif} \\ &= 100 \% - 3,33 \cdot 10^{-4} \% \\ &= 99,99 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Presisi} &= 100 \% - \text{CV} \\ &= 100 \% - 8,1034 \% \\ &= 91,89 \% \end{aligned}$$



UNIVERSITAS BRAWIJAYA



This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.