

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA
SELEKTIF ION FORMIAT TIPE KAWAT TERLAPIS
BERBAHAN AKTIF ALIQUAT 336 FORMIAT UNTUK
PENENTUAN KADAR FORMALIN PADA MAKANAN**

SKRIPSI

oleh

KURNIA KUMALA DEWI

0510923031-92



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2009**

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA
SELEKTIF ION FORMIAT TIPE KAWAT TERLAPIS
BERBAHAN AKTIF ALIQUAT 336 FORMIAT UNTUK
PENENTUAN KADAR FORMALIN PADA MAKANAN**

SKRIPSI

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

oleh

KURNIA KUMALA DEWI

0510923031-92



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2009**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA
SELEKTIF ION FORMIAT TIPE KAWAT TERLAPIS
BERBAHAN AKTIF ALIQUAT 336 FORMIAT UNTUK
PENENTUAN KADAR FORMALIN PADA MAKANAN**

oleh

**KURNIA KUMALA DEWI
0510923031-92**

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

**Menyetujui,
Dosen Pembimbing I**

Dr. Atikah, Apt., M.Si

NIP. 131 573 958

**Menyetujui,
Dosen Pembimbing II**

Dr. Ir. H. Chasan Bisri

NIP. 130 809 316

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

**Dr. Sasangka Prasetyawan, MS
NIP. 131 653 134**

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini :

Nama : Kurnia Kumala Dewi
NIM : 0510923031-92
Jurusan : Kimia
Penulis skripsi berjudul :

**” Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion
Formiat Tipe Kawat Terlapis Berbahan Aktif Aliquat 336
Formiat untuk Penentuan Formalin pada Makanan”**

Dengan ini menyatakan bahwa :

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

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, April 2009
Yang menyatakan,

(Kurnia Kumala Dewi)
NIM. 0510923031-92

Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Formiat Tipe Kawat Terlapis Berbahan Aktif Aliquat 336 Formiat untuk Penentuan Kadar Formalin pada Makanan

ABSTRAK

Tujuan dari penelitian ini adalah membuat dan menentukan karakter elektroda selektif ion formiat tipe kawat terlapis berbahan aktif Aliquat 336 formiat untuk menentukan kadar formalin pada makanan. ESI formiat terdiri atas membran yang merespon analit yang mana terbuat dari bahan aktif Aliquat 336 formiat berpendukung campuran PVC dan *plasticizer*. Pada penelitian ini, *plasticizer* divariasi untuk mendapatkan karakter optimum yang mana *plasticizer* yang digunakan adalah DOP dan DBP. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *plasticizer* yang menghasilkan karakter ESI optimum adalah DOP dengan faktor Nernst $43,7 \pm 2,17$ mV/dekade konsentrasi, waktu respon 30 detik dan kisaran konsentrasi 10^{-4} hingga 10^{-1} M. ESI dengan *plasticizer* DOP memiliki usia pakai 8 hari dan prakondisi optimal 3 jam. Formaldehid yang ada di makanan dioksidasi terlebih dahulu menjadi ion formiat menggunakan asam kromat agar dapat direspon oleh ESI formiat. Analisa secara statistik menunjukkan bahwa ESI formiat dapat digunakan untuk mengukur kadar formaldehid antara 71 ppm hingga 128 ppm. Untuk sampel di bawah 71 ppm, formaldehid bisa diukur menggunakan metode adisi standart dengan menambahkan larutan standart formaldehid ke dalam sampel.

Kata kunci : ESI formiat, penentuan kadar formalin

Preparation and Characterization of Formate Coated Wire Electrode with Aliquat 336-Formate as Active Material for Formalin Measurement at Food

ABSTRACT

The aim of this research is to prepare and characterize formate Coated Wire Electrode (CWE) with Aliquat 336-formate as active material which is selective for formate ion to determine formalin in food. Formate CWE consisted of membran as sensor material made of Aliquat 336-formate supported by mixture of polyvinylchloride and plasticizer in THF. In this research, plasticizer was optimized using DBP and DOP to get optimum character of formate CWE. Based on the optimation results, DOP was chosen as plasticizer which gave optimum CWE characteristics. CWE with DOP gave Nernst factor of $43,7 \pm 2,17$ mv/decade concentration, respon time of 30 seconds, linear respon range from 10^{-4} up to 10^{-1} M, life time of 8 days and optimized precondition of 3 hours. Formaldehyde in food was previously oxidized by chromic acid to be formate ion which can be responed by formate CWE. Statistical analysis showed that potentiometric method using formate CWE can determine formalin in food from 71 ppm up to 128 ppm. Formalin sampel less than 71 ppm can be determined using standart addition method by adding standart formaldehyde solution.

Keyword : formate coated wire electrode, formalin measurement

KATA PENGANTAR

Segala puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas segala limpahan karunia-Nya yang telah diberikan sehingga dapat menyelesaikan penulisan tugas akhir dengan judul **Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Formiat Tipe Kawat Terlapis Berbahan Aktif Aliquat 336 Formiat Untuk Penentuan Kadar Formalin Pada Makanan**. Penulisan tugas akhir ini merupakan salah satu syarat kelulusan dan memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang kimia di Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Penulis juga mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada semua pihak yang telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung selama pelaksanaan penelitian. Ungkapan terima kasih tersebut penulis sampaikan kepada:

1. Dr. Atikah, Apt., MS selaku Dosen Pembimbing I, atas segala pengarahan, perhatian, tenaga, pikiran, kesabaran dan segala sesuatu yang telah diberikan selama penyusunan tugas akhir ini.
2. Dr. Ir. Chasan Bisri, selaku Dosen Pembimbing II atas bimbingan dan kesabaran yang diberikan selama penyusunan tugas akhir ini.
3. Dr. Hermin Sulistyarti, yang telah memberikan bimbingan dan arahan dalam penyelesaian tugas akhir ini.
4. Drs. Warsito, MS, Dra. Sri Wardhani, Msi, Ir. Bambang Ismuyanto, MS dan Dr. Sasangka P, MS sebagai dosen penguji atas segala saran dan masukan terhadap tugas akhir ini.
5. Drs. Sutrisno, M.Si. selaku Dosen Penasehat Akademik atas nasehat dan perhatiannya selama melaksanakan studi.
6. Kedua orang tua yang selalu mengiringi penulis dengan doa, perhatian dan kasih sayang serta dukungan hingga terselesainya tugas akhir ini.
7. Semua teman-teman di Jurusan Kimia atas doa dan dukungannya.

Penulis menyadari bahwa tugas akhir ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis mengharap kritik dan saran guna perbaikan dan penyempurnaannya sehingga dapat bermanfaat bagi kita semua.

Malang, April 2009

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN.....	iii
ABSTRAK.....	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR.....	vi
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR LAMPIRAN	xi
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Perumusan Masalah.....	3
1.3. Batasan Masalah.....	3
1.4. Tujuan Penelitian.....	4
1.5. Manfaat Penelitian.....	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1. Formalin.....	5
2.2. Elektroda Selektif Ion.....	6
2.3. Elektroda Selektif Ion Tipe Kawat Telapis.....	8
2.4. Karakteristik ESI	12
2.5. Metode Spektrofotometri.....	14
2.6. Analisa Data	15
2.7. Hipotesis	16
BAB III. METODE PENELITIAN	17
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian.....	17
3.2. Alat dan Bahan Penelitian	17
3.3. Tahapan Penelitian	17
3.4. Cara Kerja.....	18
3.4.1 Preparasi Larutan.....	18
3.4.2 Pembuatan Bahan Aktif Aliquat 336 Formiat	20

3.4.3	Optimasi Komposisi Membran	20
3.4.4	Pembuatan Larutan Membran	21
3.4.5	Pembuatan ESI tipe kawat terlapis	21
3.4.6	Karakterisasi ESI Formiat	22
3.5.	Validasi Metode.....	24
BAB IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN	27
4.1.	Pembuatan ESI Formiat Tipe Kawat Terlapis	27
4.2	Optimasi Prakondisi	29
4.3	Karakterisasi ESI Formiat.....	30
4.4	Penentuan kadar fomaldehid pada sampel tahu.....	34
BAB V.	PENUTUP.....	36
5.1.	Kesimpulan.....	36
5.2.	Saran	36
	DAFTAR PUSTAKA.....	37
	LAMPIRAN.....	40



DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1	Mekanisme Pertukaran Ion..... 7
Gambar 2.2	ESI tipe kawat terlapis..... 8
Gambar 2.3	Skema pengukuran ion pada ESI..... 9
Gambar 2.4	Rumus struktur DBP..... 11
Gambar 2.5	Rumus struktur DOP..... 11
Gambar 2.6	Kurva hubungan antara potensial dengan log a_1 serta penentuan limit deteksi dan faktor Nernst..... 13
Gambar 2.7	Reaksi asam kromotropat dengan formaldehid 15
Gambar 3.1	Konstruksi ESI formiat tipe kawat terlapis..... 22
Gambar 4.1	Konstruksi ESI formiat tipe kawat terlapis yang telah dibuat..... 27
Gambar 4.2	Kurva hubungan antara waktu prakondisi dengan faktor Nernst untuk menentukan waktu prakondisi optimal 30
Gambar 4.3	Kurva hubungan E(mV) dan $-\log[\text{HCOO}^-]$ untuk penentuan faktor Nernst, kisaran konsentrasi dan limit deteksi 31
Gambar 4.4	Kurva hubungan antara E sel dengan waktu untuk penentuan waktu respon 32
Gambar L.2.5	Kurva standart formaldehid..... 50
Gambar L.2.6	Kurva standart formiat..... 51

DAFTAR TABEL

		Halaman
Tabel 2.1	Kandungan formalin pada makanan di Jakarta	5
Tabel 3.1	Pembuatan larutan standart HCOONa	19
Tabel 3.2	Perbandingan komposisi bahan pembentuk membran.....	20
Tabel 3.3	Tabel konsentrasi formaldehid yang ditambahkan ke dalam sampel	24
Tabel 3.4	Tabel pembuatan larutan standart formaldehid.....	25
Tabel 4.1	Data karakteristik ESI formiat dengan menggunakan variasi <i>platicizer</i>	28
Tabel 4.2	Tabel waktu respon tiap konsentrasi	32
Tabel 4.3	Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam	33
Tabel 4.4	Tabel hasil penentuan kadar formaldehid secara spektrofotometri dan potensiometri menggunakan ESI formiat.....	34
Tabel L.2.1a	Data Karakterisasi ESI formiat dengan <i>plasticizer</i> DOP	44
Tabel L.2.1b	Data Karakterisasi ESI formiat dengan <i>plasticizer</i> DBP	45
Tabel L.2.2	Hasil penentuan waktu respon.....	46
Tabel L.2.3	Pengukuran Potensial untuk Penentuan Life Time	48
Tabel L.2.4	Data pengaruh lama perendaman terhadap potensial ESI formiat tipe kawat terlapis	49
Tabel L.2.5a	Data kurva standart pengukuran kadar formaldehid secara Spektrofotometri	50
Tabel L.2.5b	Tabel penentuan kadar formaldehid dalam sampel secara spektrofotometri.....	50
Tabel L.2.6	Data kurva standart pengukuran kadar formaldehid secara Spektrofotometri	51
Tabel L.2.7	Pengukuran sampel tahu secara potensiometri.....	52
Tabel L.2.8a	Tabel perhitungan \bar{x} dan S	53
Tabel L.2.8b	Hasil Perhitungan t hitung.....	53

DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

Lampiran 1	Perhitungan Pembuatan Larutan	40
Lampiran 2	Data Hasil Penelitian.....	44

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Formalin merupakan larutan 37 % formaldehid dalam air dan metanol hingga 15 % sebagai pengawet. Formalin biasanya dipakai sebagai pembunuh kuman, pembasmi lalat, pencegah korosi, bahan peledak, cairan pembalsam, atau pengawet mayat (Nuryasin, 2006).

Jika terkonsumsi dalam jangka panjang, formaldehid dapat merusak hati, ginjal, limpa, pankreas, dan otak. Keracunan akut formalin dapat menimbulkan vertigo dan perasaan mual dan muntah (Maulany, 2006). Selain itu formaldehid dapat membentuk mutasi gen pada sel mamalia karena kemampuannya bereaksi dengan makromolekul seperti DNA, RNA, dan protein sehingga dapat menimbulkan kanker, terutama kanker hidung dan tenggorokan (WHO, 2001).

Menurut peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No. 722/MenKes/Per/IX/88, formalin merupakan bahan tambahan yang dilarang digunakan dalam makanan (Badan POM, 2006). Tetapi pada kenyataannya formalin disalahgunakan oleh produsen makanan yang tidak bertanggung jawab sebagai pengawet karena makanan yang ditambahkan formalin akan memiliki tekstur yang kenyal, segar dan tahan lama. Selain itu, mereka memilih formalin karena harganya murah dan mudah didapatkan (Kompas, 2005).

Makanan yang biasa ditambahkan formalin ke dalamnya adalah produk makanan yang biasa dikonsumsi oleh seluruh lapisan masyarakat seperti tahu, kwe tiau, bakso, ayam, ikan segar dan ikan asin. Makanan-makanan ini biasanya diproduksi oleh usaha kecil menengah (UKM) yang tidak terdaftar di badan POM sehingga kualitasnya kurang terkontrol. Oleh sebab itu diperlukan pengawasan yang rutin terhadap kadar formalin pada makanan agar makanan yang beredar di masyarakat tetap terjaga kualitasnya.

Metode-metode yang biasa digunakan untuk menentukan kadar formalin adalah metode spektrofotometri dan HPLC. Meskipun kedua metode tersebut memiliki akurasi yang tinggi, metode ini memerlukan pereaksi dan instrumentasi yang mahal. Dengan demikian metode-metode tersebut kurang praktis digunakan untuk analisis lapangan yang dilakukan secara rutin. Oleh karena itu,

pada penelitian ini akan dikembangkan elektroda selektif ion formiat tipe kawat berlapis berbahan aktif Aliquat 336 formiat sebagai alat pengukur kadar formalin dalam makanan untuk mengatasi kelemahan metode sebelumnya.

Elektroda selektif ion (ESI) tipe kawat berlapis awalnya dikembangkan oleh James *et al* (1972) yang membuat sensor anion berupa ESI tipe kawat berlapis bermembran garam Aliquat 336 (garam metil trioktil amonium kuarterner). Aliquat 336 merupakan garam ammonium kuarterner yang mampu berasosiasi dengan anion sehingga mampu berinteraksi dengan anion target dan membantu transport ion target secara selektif dari larutan sampel ke membran. Hal inilah yang menyebabkan terjadinya respon potensial pada antar muka membran. Pada penelitian ini, Aliquat 336 diekstraksi dengan garam formiat agar terbentuk Aliquat 336 formiat sehingga dapat berinteraksi dengan ion formiat di dalam analit secara selektif. ESI dibuat dengan mengganti sistem elektroda pembanding dalam oleh suatu konduktor elektronik berupa kawat platina sehingga memiliki konstruksi sederhana dan murah (Cunningham dan Freiser, 1986). Dengan demikian, diharapkan ESI formiat ini dapat dijadikan suatu alternatif metode pengukuran formalin yang cepat, praktis, akurat, dan tepat untuk mengontrol formalin dalam makanan.

Supaya dapat diukur menggunakan ESI formiat, formalin dioksidasi terlebih dahulu supaya membentuk ion formiat. Oksidator yang dipakai adalah oksidator-oksidator menengah agar formalin tidak teroksidasi lebih lanjut menjadi CO_2 . Salah satu oksidator tersebut adalah asam kromat (Goswami, 1972). Ion formiat inilah yang akan berinteraksi dengan membran pada ESI formiat dan menimbulkan potensial listrik yang terukur secara potensiometri.

ESI yang ideal akan menunjukkan respon potensial Nernstian (bersifat sensitif), limit deteksinya rendah, selektif (selektif untuk formiat), serta usia pemakaian lama. Karakter ini dapat dicapai oleh membran yang mikroporus, bersifat cukup hidrofobik, lentur sehingga memiliki konduktivitas cukup besar. Oleh sebab itu, pembuatan membran untuk ESI formiat ini dilakukan dengan mencampur bahan aktif Aliquat 336 formiat dengan pendukung polimer campuran polivinil klorida (PVC) yang memiliki ketahanan fisik dan *plasticizer* dalam pelarut tetrahidrofur (THF) (Buck and Lindner, 2001).

Plasticizer memegang peranan penting dalam asosiasi bahan aktif. *Plasticizer* yang digunakan pada penelitian ini adalah DOP dan DBP. DOP merupakan *plasticizer* yang memiliki kesamaan panjang rantai dengan Aliquat 336 dan cukup hidrofobik. DBP memiliki parameter kelarutan yang cukup besar sehingga cukup larut dalam membran dan membentuk fasa yang homogen. Homogenitas dan hidrofobitas yang baik akan berpengaruh pada karakter ESI (Atikah, 1994). Dengan demikian diharapkan variasi *plasticizer* ini akan memberikan karakter ESI yang optimum. Kemudian ESI formiat yang dihasilkan dikarakterisasi dan diaplikasikan pada sampel makanan. Metode validasi yang digunakan adalah spektrofotometri menggunakan asam kromotropat sebagai pengompleks formalin.

1.2 Perumusan Masalah

1. *Plasticizer* apa yang menghasilkan karakteristik ESI formiat optimum?
2. Bagaimana karakteristik dasar ESI formiat yang dihasilkan?
3. Bagaimana aplikasi ESI formiat untuk menentukan kadar formalin dalam makanan?

1.3 Batasan Masalah

1. Komponen bahan membran yang digunakan adalah bahan aktif aliquat 336-formiat, PVC, dan *plasticizer* dalam pelarut THF.
2. *Plasticizer* yang digunakan adalah DOP dan DBP dengan komposisi bahan membran yang sama yaitu 4:32:64.
3. Karakteristik dasar ESI formiat tipe kawat terlapis yang diuji antara lain : faktor Nernst, rentang konsentrasi linear, limit deteksi, waktu respon, dan usia pakai
4. Kisaran konsentrasi larutan baku HCOONa dalam pengukuran adalah $10^{-8} - 10^{-1}$ M.
5. Oksidator yang digunakan adalah H_2CrO_4
6. Sampel yang digunakan adalah tahu yang beredar di pasaran yang direndam dengan formalin berbagai konsentrasi
7. Metode validasi yang digunakan adalah spektrofotometri menggunakan pengompleks asam kromotropat.

1.4 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mengetahui jenis *plasticizer* yang dapat menghasilkan karakter ESI formiat yang optimum.
2. Mengetahui karakter ESI formiat yang dihasilkan
3. Dapat mengaplikasikan ESI formiat untuk mengukur kadar formalin pada makanan.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah dapat menentukan kadar formalin pada makanan dengan metode potensiometri menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI) formiat tipe kawat terlapis.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Formalin

Formaldehid memiliki rumus molekul HCHO, berupa senyawa tak berwarna, larut dalam air dan alkohol, mudah terbakar, dan merupakan gas berbau tajam. Mempunyai titik didih $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan titik beku $-118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Formalin mempunyai titik didih $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan *flash point* $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Sax and Lewis, 1987).

Penelitian pengawetan tahu dengan formalin telah dilakukan oleh Winarno. Hasil yang didapat memperlihatkan bahwa tahu yang direndam dalam larutan formalin 2 % sekitar 30 menit dapat memperpanjang masa simpan sampai 4-5 hari pada suhu kamar, tekstur tahu menjadi keras dan tidak berlendir. Tahu yang tidak direndam formalin hanya bertahan 2 hari saja, setelah itu akan menjadi asam dan rusak (Fery, 2008).

Adapun kandungan formalin pada makanan di Jakarta berdasarkan penelitian Badan POM dapat dilihat pada Tabel 2.1 (Badan POM, 2006).

Tabel 2.1 Kandungan formalin pada makanan di Jakarta

Jenis Makanan	Kadar Formalin
Ikan asin	5,86-40,18 ppm
Tahu	3,12-107,36 ppm
Mi basah	168,37-413,84 ppm
Mi keriting	50,36 ppm
Mi ayam super	4.06-10 ppm
Kwe tiaw	3,1 ppm

Aldehid dapat dioksidasi menjadi asam karboksilatnya menggunakan oksidator-oksidator menengah. Salah satu oksidator menengah yang dapat mengoksidasi aldehid adalah asam kromat. Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut (Goswami, 1971):



Oksidasi aldehid oleh asam kromat ini akan lebih cepat terjadi dengan pemanasan dan akan dihasilkan larutan berwarna kehijauan sebagai akibat bertambahnya ion Cr^{3+} .

2.2 Elektroda Selektif Ion

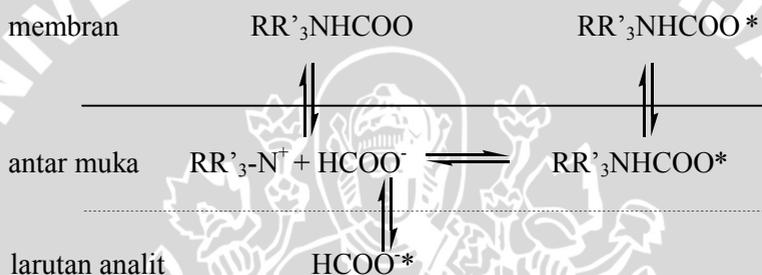
Elektroda selektif ion (ESI) adalah suatu sel setengah elektrokimia yang menggunakan membran sebagai sensor kimia lingkungan ionik dan mengatur aktivitas (konsentrasi) ion-ion, yang potensialnya berubah-ubah secara reversibel terhadap perubahan aktivitas ion dalam larutan yang dapat menembus antarmuka membran larutan yang diukurinya (Bailey, 1976; Lakshminarayanaiah, 1976; dan Camman, 1979).

Sifat yang harus dimiliki membran selektif ion agar ESI memiliki sensitifitas dan selektivitas yang baik terhadap ion yang disensornya adalah : (1) bersifat hidrofobik dan mempunyai tetapan dielektrik tinggi (Lakshminarayanaiah, 1976), (2) menghantarkan listrik meskipun kecil $\approx 10^6 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ yang ditimbulkan migrasi ion-ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah yang kerapatan muatan tinggi (Lakshminarayanaiah, 1976), (3) dapat bereaksi dengan ion analit secara selektif melalui 3 tipe ikatan yaitu : pertukaran, kompleksasi dan kristalisasi (Lakshminarayanaiah, 1976), (4) fluks perpindahan kecil sekali, yang padat dicapai dengan penggunaan bahan pendukung PVC-*plasticizer* (Lakshminarayanaiah, 1976), (5) bersifat lentur (fleksible) sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi, meskipun mobilitas bukan merupakan faktor utama yang menentukan selektifitas ESI, dan (6) stabil terhadap pH, larutan yang mengandung bahan organik dan oksidator (Lakshminarayanaiah, 1976).

Saat digunakan dalam pengukuran, sisi luar dari membran ESI mengadakan kontak dengan larutan yang mengandung ion yang dianalisis dan bagian dalamnya kontak dengan larutan yang mempunyai aktifitas ion tetap yang mengadakan kontak dengan elektroda pembanding yang sesuai (Laitenan dan Harris, 1975 dalam Yulianingsih, 2007). Pada sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan, bahan aktif membran (MX) akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas (M^+ dan X^-) pada

antarmuka membran–larutan. Hal ini menyebabkan permukaan membran bermuatan positif sehingga anion-anion dari ion yang sejenis (X^-) dari larutan bermigrasi menuju permukaan membran. Ion-ion (X^-) tersebut saling menggantikan posisinya untuk berikatan dengan gugus tetap membran (M^+). Reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran ini akan berlangsung terus menerus hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia. Kesetimbangan ini akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran–larutan (Bailey, 1976).

Reaksi pertukaran ion pada antarmuka membran-larutan analit dapat dinyatakan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Mekanisme Pertukaran Ion

Respon potensial ESI terjadi jika ion dapat menembus batas antarmuka dua fasa sehingga akan terjadi kesetimbangan elektrokimia, menyebabkan timbulnya beda potensial. Beda potensial yang dihasilkan dapat dinyatakan dengan Persamaan 2.1.

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{HCOO^- - air}}{a_{HCOO^- - membran}} \quad \dots(2.1)$$

- dengan E = beda potensial sel
 E^0 = potensial elektroda standar
 a = aktivitas ion analit
 n = muatan ion yang ditentukan
 R = tetapan gas ideal ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 T = suhu (K)
 F = tetapan Faraday (96.485 Cmol^{-1})

Karena membran yang digunakan tetap, harga $a_{\text{HCOO}^- - \text{membran}}$ dan E^0 tetap. Dengan demikian perubahan potensial ditentukan oleh $a_{\text{HCOO}^- - \text{air}}$ sehingga Persamaan Nerst yang dihasilkan adalah :

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_{\text{HCOO}^- - \text{air}} \quad \dots(2.2)$$

2.3 Elektroda Selektif Ion Tipe Kawat Terlapis

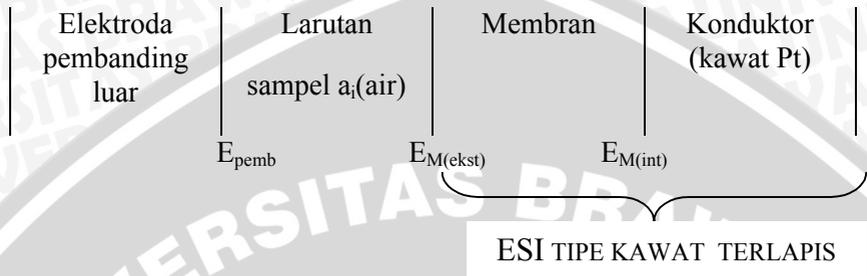
ESI tipe kawat berlapis merupakan penyederhanaan dari konstruksi ESI tipe tabung. ESI tipe kawat berlapis mengganti sistem pembanding dalam dengan menggunakan konduktor elektronik berupa kawat platina. Elektroda kawat berlapis merupakan sebuah tipe Elektroda Selektif Ion dengan bahan elektroaktif yang digabungkan dalam membran polimer tipis berpendukung secara langsung pada konduktor logam. Substrat dalam elektroda kawat berlapis biasanya kawat platina, tetapi perak, tembaga dan grafit juga dapat digunakan. Gambar dari elektroda kawat berlapis dapat dilihat pada Gambar 2.2 (Wygładacs, 2005).



Gambar 2.2 ESI tipe kawat berlapis

Potensial elektroda dapat ditentukan hanya ketika kontak internal membentuk suatu sistem yang dapat didefinisikan dengan baik secara elektrokimia dan akibat adanya alasan stabilitas. Dalam elektroda tipe kawat berlapis didukung oleh adanya suatu setengah sel oksigen (Hulanicki, 1976).

Adapun skema pengukuran ion menggunakan ESI tipe kawat terlapis dapat dilihat pada Gambar 2.3 (IUPAC, 1997).



Gambar 2.3 Skema pengukuran ion pada ESI

Perbedaan potensial di sekitar 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).

Jika potensial elektroda pembanding kalomel = $E_{pembanding}$, potensial Pt dengan permukaan membran = $E_{M(int)}$, sedangkan potensial membran dengan larutan analit = $E_{M(ekst)}$, maka diperoleh Persamaan 2.3 (Bailey, 1976).

$$E = E_{M(int)} + E_{M(ekst)} - E_{pemb} \quad \dots(2.3)$$

Oleh karena harga E_{pemb} tetap dan $E_{M(int)}$ diharapkan memberikan potensial yang tetap, maka perubahan potensial sel ditentukan oleh $E_{M(ekst)}$, sehingga pada sensor formiat didapatkan Persamaan 2.4.

$$E_{M(eks)} = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_{HCOO^- - air} \quad \dots(2.4)$$

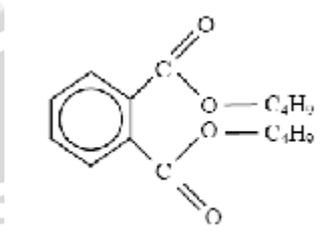
ESI ini memiliki kelemahan secara teoritis yakni sistem redoks yang terjadi pada antarmuka konduktor-membran belum diketahui dan harganya tidak menentu. Selama pengukuran potensiometri menunjukkan harga E^0 tidak tetap. Beberapa pelarut organik yang digunakan dalam pembuatan membran ESI dapat melarutkan sebagian air, menimbulkan potensial asimetris (drift potensial).

Membran elektroda yang dipakai terdiri dari bahan pendukung polimer (PVC), bahan elektroaktif, pelarut untuk polimer dan *plasticizer*. Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC (Vesely, *et al*, 1978). Fungsi PVC disini adalah sebagai matriks polimer homogen yang akan membentuk sebuah fasa membran yang tidak larut dalam air, tidak mudah menguap, dan larutan organik yang akan melarutkan bahan aktif. Bahan ini secara luas digunakan sebagai matriks pada ESI karena sifatnya yang kaku, tahan terhadap pelarut, dan berpori-pori kecil. PVC yang diperdagangkan pada umumnya amorf, ataktik, mempunyai segmen kristalin sindiotaktik, memiliki T_g relatif tinggi (80 °C). Derajat kristalinitas dari PVC ini diperlukan agar membrane bersifat permeable dan fleksibel. Selain itu, PVC ini menunjukkan stabilitas yang baik terhadap bahan kimia dan air (Kesting, 1985).

Supaya membran yang terbentuk mampu menghantarkan listrik dan memungkinkan terjadinya mobilitas ion-ion, maka temperature transisi gelasnya harus dibawah suhu kamar. PVC memiliki T_g (temperature transisi gelas) sekitar 80°C, oleh sebab itu perlu ditambahkan *plasticizer*. *Plasticizer* adalah bahan yang ditambahkan pada polimer agar diperoleh sifat-sifat polimer yang diinginkan. Bahan ini biasanya berupa pelarut organik dengan titik didih tinggi yang ditambahkan pada polimer kaku untuk meningkatkan fleksibilitasnya. Interaksi yang terjadi antara *plasticizer* dengan polimer adalah ikatan hidrogen atau gaya Van Der Waals. *Plasticizer* dapat mengurangi suhu transisi-gelas pada membran (Hallstar, 2007). *Plasticizer* yang baik untuk pembuatan ESI adalah melarutkan bahan elektroaktif, tidak mudah menguap, tidak larut dalam larutan yang akan ditentukan, dan mampu mempertahankan selektifitas dari bahan tersebut. (Vesely, *et al*, 1978).

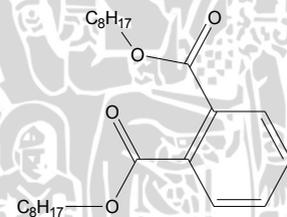
Plasticizer yang sering digunakan dalam pembuatan membran ESI adalah DOP dan DBP. DBP merupakan senyawa berbentuk cair seperti minyak dengan titik leleh -69 °C dan titik didih 360°C. Adapun rumus struktur DBP dapat dilihat pada Gambar 2.4. Senyawa ini biasanya digunakan dalam industri plastik sebagai *plasticizer* polimer, sebagai pelarut dalam industri perekat dan lain-lain. DBP memiliki d_e-d_m dengan bahan penyusun membran mendekati 0 yang menandakan bahwa membran yang dihasilkan

makin homogen. Homogenitas membran akan berpengaruh terhadap sensitifitas membran dimana makin homogen membran, makin tinggi sensitifitasnya (Pradani, 2009).



Gambar 2.4 Rumus struktur DBP

Dioktil phtalat (DOP) dapat melarutkan dengan baik PVC maupun bahan aktif metiltrioktilamonium formiat karena mempunyai kesamaan panjang rantai samping sehingga menghasilkan membran bersifat hidrofobik, tidak mudah menguap dan tidak larut dalam air. Karena itu DOP merupakan pelarut yang cocok untuk bahan aktif agar diperoleh ESI yang ideal (Atikah, 1994). Rumus struktur DOP ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Rumus struktur DOP

Bahan elektroaktif yang digunakan pada membran adalah Aliquat 336-formiat (metilamoniumtrioktil formiat) yang merupakan garam ammonium kuartener yang tidak larut dalam air dan berantai panjang sehingga mempunyai berat molekul besar. Aliquat 336 terdekomposisi dari sejumlah kation organik yang digabung dengan ion formiat, $[\text{R}_3\text{-N}^+ \text{CH}_3] \text{HCOO}^-$. Struktur ammonium mempunyai muatan positif (+) sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain, misalnya anion HCOO^- (Cognis, 2006). Bahan elektroaktif tersebut harus tidak larut dalam

larutan yang akan ditentukan dan konsentrasinya dalam membran harus dijaga agar tetap konstan (Vesely *et al.*, 1978). Jumlah Aliquat 336 yang digunakan sebagai bahan aktif pada berbagai jenis ESI anion agar dihasilkan ESI yang ideal adalah 4 % (Atikah, 1994; Pradani, 2009).

Faktor lain yang berpengaruh pada sensitivitas dan selektivitas membran PVC antara lain jumlah bahan aktif dan perbandingan berat *Plastisizer*/PVC. Perbandingan berat *Plastisizer*/PVC pada umumnya 2:1 (Vlascici *et al.*, 2006; Shamsipur *et al.*, 2007).

Komposisi optimum membran dapat diperkirakan dengan mencari harga parameter kelarutan dalam bahan aktif membran (d_e) yang harganya sama dengan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran (d_m), $d_e - d_m = 0$, harga d_m diperoleh dari Persamaan 2.5 (Nielsen dan Hansen, 1976).

$$d_m = w_{PVC} \cdot d_{PVC} + w_{plasticizer} \cdot d_{plasticizer} \quad \dots(2.5)$$

dengan

w = % berat

d_e = Parameter kelarutan bahan aktif (kal.cm^{-3})^{1/2}

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

d_{PVC} = Parameter kelarutan bahan PVC (kal.cm^{-3})^{1/2} = 9,41 (kal.cm^{-3})^{1/2}

Pembuatan membran elektroda yaitu dengan menguapkan pelarut THF dari campuran PVC dan bahan elektroaktif yang ditambahkan dengan suatu *plasticizer*, selanjutnya membran dibentuk dengan ketebalan 0,2 mm (Vesely *et al.*, 1978).

2.4 Karakteristik ESI

Karakter ESI yang ideal adalah : (a) memberikan respon cept dan reversibel, (b) menunjukkan rentang respon linier yang lebar, (c) konsentrasi limit deteksi rendah, (d) memiliki selektivitas tinggi dan (e) usia pemakaian lama.

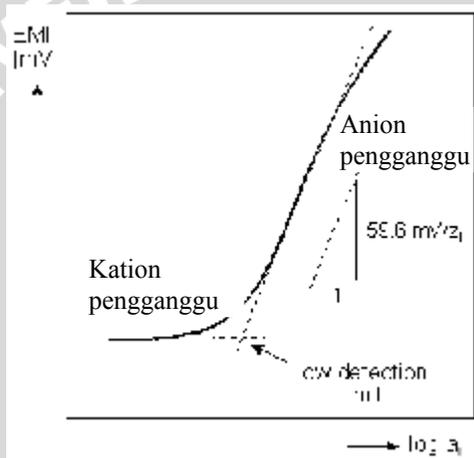
2.4.1 Respon Potensial ESI

Kepekaan pengukuran elektroda terhadap suatu ion tertentu dapat dilihat dari harga bilangan Nernst. Bilangan Nernst ditentukan dengan cara membuat kurva hubungan potensial sel terhadap $-\log$ aktifitas ion seperti ditunjukkan pada Gambar 2.6 dimana aktifitas ion sebanding dengan konsentrasi larutan. Besarnya faktor Nernst

ditunjukkan oleh besarnya kemiringan garis dari kurva tersebut seperti pada persamaan 2.6.

$$E_1 = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_1 \quad \dots(2.6)$$

Jika nilai $R=8,314 \text{ J/mol.K}$, $F=96.500 \text{ C/mol}$ pada temperature 298 K maka harga bilangan Nernst untuk ion monovalen adalah $59,2 \text{ mV/ dekad}$ e konsentrasi (Bailey, 1983).



Gambar 2.6 Kurva hubungan antara potensial dengan $\log a_1$ serta penentuan limit deteksi dan factor Nernst

2.4.2. Limit Deteksi dan kisaran konsentrasi

Pada umumnya limit deteksi menunjukkan rentang aktifitas dimana respon ESI mulai menunjukkan kehilangan sensitivitasnya terhadap ion utama yang diukur. Aktifitas limit deteksi ditentukan dengan membuat garis singgung pada Persamaan garis lurus dan melengkung kurva antara E (mV) terhadap $-\log a_1$ dimana kedua garis singgungnya saling memotong pada satu titik. Jika titik ini diekstrapolasikan pada sumbu aktifitas, akan diperoleh aktifitas limit deteksi. ESI yang ideal memiliki limit deteksi yang rendah sekitar 10^{-6} M (IUPAC, 1976).

Kisaran konsentrasi pengukuran merupakan rentang konsentrasi yang masih berada pada daerah linier. Kisaran konsentrasi pengukuran ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari kurva $E(mV)$ terhadap $-\log [analit]$ berupa garis lurus yang memenuhi Persamaan Nernst. ESI yang ideal memiliki kisaran konsentrasi yang lebar antara $1-10^{-6}$ M (Wroblewski, 2005).

2.4.3. Waktu Respon

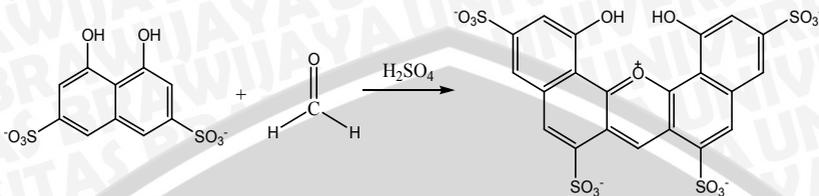
Waktu respon adalah waktu yang diperlukan suatu ESI memberikan respon potensial berharga konstan. Harga waktu respon ESI bervariasi, dari sangat cepat (mulai beberapa detik sampai ratusan detik) pada ESI bermembran penukar ion cair serta dalam menit pada ESI bermembran penukar ion padat. Waktu respon ditunjukkan ketika potensial yang dihasilkan mulai stabil atau linear. Waktu respon yang baik adalah kurang dari 1 menit (Bailey, 1976).

2.4.4. Usia Pemakaian

Usia pemakaian merupakan berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk pengukuran yakni seberapa jauh faktor Nernst respon ESI menyimpang dari harga teoritis. Hilangnya komponen membran *plasticizer*, ionofor yang terpartisi ke larutan sampel karena kurang hidrofobik memperpendek usia pemakaian ESI (Bailey, 1976).

2.5. Metode Spektrofotometri

Metode standart yang digunakan untuk mengukur kadar formalin dalam makanan adalah spektrofotometri. Reagen yang digunakan adalah asam kromotropat (asam 1,8-dihidroksinaftalen-3,6-disulfonat) dalam asam sulfat. Formalin akan bereaksi dengan senyawa tersebut menghasilkan kation dibenzoxantiliun. Kation tersebut menghasilkan warna ungu yang kemudian diukur menggunakan spektrofotometer. Panjang gelombang maksimum untuk pengukuran formalin ini adalah 580 nm (Helrich, 1990).



Gambar 2.7 Reaksi asam kromotropat dengan formaldehid

Metode spektrofotometri didasarkan pada interaksi antar energi radiasi elektromagnetik dengan molekul. Interaksi tersebut menimbulkan peristiwa penyerapan energi radiasi elektromagnetik, dimana serpan ini bersifat spesifik untuk setiap molekul. Ketika sinar radiasi dengan I_0 dilewatkan melalui sampel yang tebalnya b (cm) dengan konsentrasi c (molar) maka sebagian radiasi akan diserap dan sebagian akan diteruskan sehingga intensitas radiasi akan berkurang menjadi I . Serapan dari radiasi ini mengikuti hukum Lambert-Beer yang dapat dituliskan pada Persamaan 2.10 (Ewing, 1985).

$$\log \frac{I_0}{I} = a.b.c \quad \text{atau} \quad A = a.b.c \quad \dots(2.7)$$

Dimana : A = serapan (Absorbansi)

I_0 = intensitas radiasi sinar masuk

I = intensitas radiasi sinar keluar

a = nilai absorpsivitas molar

b = tebal kuvet

c = konsentrasi zat

2.6 Analisa Data

Untuk perhitungan rata-rata hasil pengukuran adalah sebagai berikut :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \dots(2.8)$$

Keterangan :

\bar{x} = rata-rata

\sum = jumlah sampel

i = pengulangan ke i

x_i = sampel ke i

n = jumlah pengulangan

Standart deviasi dapat dihitung dengan Persamaan sebagai berikut :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \dots (2.9)$$

Keterangan :

SD = Standart deviasi

x = sampel

\bar{x} = rata-rata

n = jumlah pengulangan

Untuk validasi metode, kedua metode diuji secara statistik menggunakan uji t. Uji t (keberartian) dilakukan untuk membandingkan dua metode dengan mengetahui apakah kedua metode memberikan selisih hasil yang berarti (berbeda nyata atau tidak). Statistik untuk menguji hipotesis ini adalah

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p \sqrt{\left(\frac{1}{N_1}\right) + \left(\frac{1}{N_2}\right)}} \dots (2.10)$$

Dengan S_p^2 adalah taksiran δ^2 yang digabungkan

$$S_p^2 = \frac{(N_1 - 1)S_1^2 + (N_2 - 1)S_2^2}{N_1 + N_2 - 2} \dots (2.11)$$

2.7 Hipotesis

1. Kedua *plasticizer* yang digunakan akan menghasilkan karakteristik ESI formiat tipe kawat terlapis yang ideal.
2. ESI formiat ini dapat digunakan untuk penentuan kadar formalin dalam makanan.

BAB III METODE PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Brawijaya Malang yang dilaksanakan pada bulan Agustus 2008 hingga Februari 2009.

3.2. Alat dan Bahan

3.2.1 Alat-alat

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah: potensiometer merek Fisher Accumet model 955, elektroda pembanding kalomel, pengaduk magnet, batang pengaduk, statif, multimeter, neraca analitik merek Adventurer model AR 2130, kaca pembesar, solder, dan seperangkat alat gelas pada umumnya.

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan antara lain: aliquat 336-klorida (metiltrioktil-amoniumklorida) (Aldrich), dibutilfat (DBP) (Sigma), dioktilfat (DOP) (Sigma), polivinilklorida (PVC) dengan BM tinggi 160.000 (Sigma), tetrahidrofuran (THF) (Merck), kawat Pt diameter 0,6 mm dan panjang 3 cm, kabel koaksial RG 58, jek RG 58, asam formiat (Merck), formaldehid (Merck), NaOH (Merck), alkohol 96 % (teknis), HNO₃ pekat (teknis), asam 1,8-dihidroksinaftalen-3,6-disulfonat (SAP), Kalium dikromat (Merck), asam sulfat pekat (Merck), Ba(OH)₂ (Merck), tahu, isolasi hitam, *tape* PTFE, timah, dan akuades. Semua bahan mempunyai derajat kemurnian pro analisis (p.a), kecuali bila disebutkan lain.

3.3 Tahapan Penelitian

Penelitian ini didasarkan pada prinsip potensiometri yang dilakukan dalam beberapa tahap yaitu :

1. Preparasi larutan
 - a. Pembuatan larutan HCOONa 1 M
 - b. Pembuatan larutan standart HCOONa 10⁻⁸-10⁻¹ M
 - c. Pembuatan larutan stok formaldehid 1000 ppm
 - d. Pembuatan 8,8% (b/v) larutan asam kromotropat
 - e. Pembuatan 4,6% (b/v) larutan Na₂S₂O₅

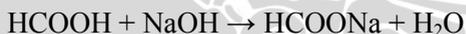
- f. Pembuatan Asam Asam Kromat 0,1 M
2. Pembuatan Elektroda
 - a. Pembuatan bahan aktif Aliquat 336 formiat
 - b. Optimasi *Plasticizer* Membran
 - c. Pembuatan Larutan Membran
 - d. Pembuatan Elektroda Selektif Ion tipe kawat terlapis
3. Karakterisasi Elektroda
 - a. Faktor Nernst, Kisaran konsentrasi pengukuran dan batas deteksi
 - b. Waktu respon
 - c. Waktu prakondisi optimum
 - d. Usia pemakaian
4. Penerapan ESI formiat tipe kawat terlapis untuk penentuan kadar formalin dalam makanan yang hasilnya divalidasi dengan metode spektrofotometri sinar tampak

3.4 Cara kerja

3.4.1 Preparasi larutan

3.4.1.1 Pembuatan larutan HCOONa 1 M

Larutan induk HCOONa 1 M dibuat dengan mereaksikan antara larutan NaOH dengan larutan HCOOH sesuai reaksi :



Larutan NaOH dibuat dengan konsentrasi 2 M sebanyak 100 ml. Padatan NaOH dengan BM 40 ditimbang sebanyak 8,0 g, kemudian dilarutkan dengan akuades secara kuantitatif hingga volume 100 mL. Larutan HCOOH juga dibuat dengan konsentrasi 2 M. HCOOH 98 % (BM 46) dengan densitas 1,22 g/mL dipipet 7,7 mL, kemudian diencerkan secara kuantitatif hingga volume 100 mL. Larutan NaOH dan larutan HCOOH kemudian dicampurkan sehingga dihasilkan HCOONa 1 M.

3.4.1.2 Pembuatan larutan standart HCOONa 10^{-8} M - 10^{-1} M

Larutan standart HCOONa 10^{-8} M sampai 10^{-1} M dapat dibuat dengan mengikuti Tabel 3.1. Setelah diambil HCOONa yang

dibutuhkan, HCOONa dipindahkan ke labu takar yang sesuai secara kuantitatif dan diencerkan hingga tanda batas.

Tabel 3.1 Pembuatan larutan standart HCOONa

Labu yang digunakan	Konsentrasi HCOONa yang diambil (M)	Volum HCOONa yang diambil (ml)	Konsentrasi HCOONa yang dihasilkan (M)
25 ml	1	2,5	10^{-1}
25 ml	10^{-1}	2,5	10^{-2}
25 ml	10^{-2}	2,5	10^{-3}
25 ml	10^{-3}	2,5	10^{-4}
25 ml	10^{-4}	2,5	10^{-5}
25 ml	10^{-5}	2,5	10^{-6}
25 ml	10^{-6}	2,5	10^{-7}
25 ml	10^{-7}	2,5	10^{-8}

3.4.1.3 Pembuatan larutan stok formaldehid 1000 ppm

Formaldehid 1000 ppm dibuat dengan memipet 1,24 mL formaldehid 37%. Kemudian dimasukkan ke dalam labu 500 ml secara kuantitatif dan diencerkan hingga tanda batas.

3.4.1.4 Pembuatan 8,8% (b/v) larutan asam kromotropat

Larutan ini dibuat dengan menimbang 0,88 g padatan asam kromotropat dan dilarutkan dalam sedikit akuades. Kemudian larutan dipindahkan ke dalam labu ukur 10 ml secara kuantitatif dan tambahkan akuades hingga tanda batas.

3.4.1.5 Pembuatan 4,6% (b/v) larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Padatan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ditimbang sebanyak 2,4 gram dan dilarutkan dengan sedikit akuades. Setelah itu dipindahkan ke labu takar 50 ml secara kuantitatif dan ditandabatkan.

3.4.1.6 Pembuatan Asam Asam Kromat 0,1 M

Padatan kalium dikromat ditimbang sebanyak 0,735 g dan dilarutkan dengan sedikit akuades. Kemudian dikondisikan agar pHnya 6. Larutan dipindahkan ke labu takar 50 ml secara kuantitatif dan ditandabatkan dengan akuades.

3.4.2 Pembuatan bahan aktif Aliquat 336 formiat

Bahan aktif aliat 336 formiat dibuat dengan mengekstraksi Aliquat 336 klorida (metiltrioktilamonium klorida) dengan larutan HCOONa 1 M. Larutan aliat 336-klorida dipipet sebanyak 10 ml, kemudian dimasukkan dalam corong pisah 50 mL kemudian ditambahkan 10 ml larutan natrium formiat 1 M dan dikocok selama 10 menit. Setelah itu, larutan didiamkan kurang lebih 1 jam agar fasa organik dan fasa airnya terpisah sempurna. Setelah terpisah, fasa air dikeluarkan dari corong. Ekstraksi fasa organik dilakukan sampai fasa air terakhir tidak mengandung ion klorida. Untuk mengetahui ada tidaknya ion klorida, fasa air diuji dengan larutan AgNO₃, jika fasa air masih mengandung ion klorida maka akan terbentuk endapan berwarna putih.

3.4.3 Optimasi *Plasticizer* Membran

Bahan penyusun membran meliputi aliat 336-formiat, serbuk PVC, dan *plasticizer* yang dilarutkan pada THF. Optimasi *plasticizer* ini bertujuan untuk mencari *plasticizer* membran yang menghasilkan karakter optimum. *Plasticizer* yang digunakan adalah DBP dan DOP.

Harga parameter kelarutan bahan pembentuk membran dihitung berdasar Persamaan 2.5. Variasi perbandingan persen berat aliat 336-formiat, persen berat PVC, dan persen berat *plasticizer* yang dilakukan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3.2. Semua komposisi membran dilarutkan dengan pelarut THF dengan perbandingan % b/v bahan pembentuk membran : pelarut = 1:3.

Tabel 3.2 Perbandingan komposisi bahan pembentuk membran

Komposisi Membran	% Berat				(d _e -d _m)
	Aliquat 336-formiat	PVC	DBP	DOP	
I	4	32	64	-	0.5368
II	4	32	-	64	1.4328

Komposisi membran yang optimum merupakan komposisi yang menghasilkan sifat ESI yang *Nernstian* dengan koefisien korelasi mendekati 1, limit deteksinya kecil, dan kisaran konsentrasi pengukurannya panjang.

3.4.4 Pembuatan Larutan Membran

Membran dibuat dengan perbandingan bahan pembentuk membran: THF = 3 g : 9 mL. Aliquat 336-formiat, PVC dan *Plasticizer* ditimbang sesuai komposisi pada Lampiran L.1.5 dalam gelas kimia, kemudian ditambah 9 mL pelarut THF. Campuran tersebut kemudian distirer kurang lebih 3 jam hingga larutan menjadi homogen dan tidak ada gelembung udara.

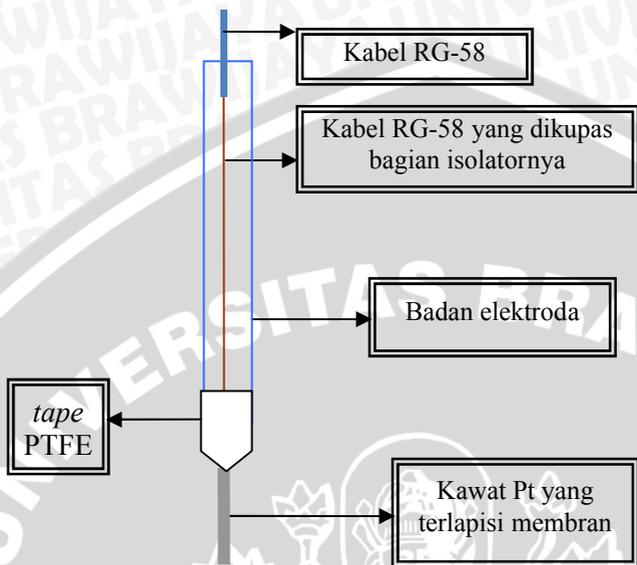
3.4.5 Pembuatan Elektroda Selektif Ion tipe kawat terlapis

3.4.5.1 Persiapan Elektroda

ESI formiat tipe kawat terlapis terdiri dari: badan elektroda, kabel koaksial RG-58 yang dihubungkan dengan kawat platina, dan membran yang dilapiskan pada kawat platina. Kawat platina yang panjangnya kurang lebih 3 cm dihubungkan dengan kabel RG-58. Rangkaian ini kemudian dimasukkan ke badan elektroda.

3.4.5.2 Pelapisan Membran

Sebelum dilapisi larutan membran, kawat Pt dicuci dengan HNO_3 pekat dan alkohol 96 %. Larutan membran yang telah dibuat, dilapiskan pada kawat Pt ESI dengan cara mencelupkannya dalam larutan membran. Selanjutnya membran dikeringkan di udara terbuka selama 30 menit yang dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu 50°C selama 12 jam. ESI didinginkan dan dibalut dengan tape PTFE di bagian ujung membran dan badan elektroda seperti terlihat pada Gambar 3.1. Kemudian dilakukan karakterisasi berdasarkan parameter-parameter yang telah ditentukan. Potensial larutan ditentukan dengan menggunakan Elektroda kalomel sebagai elektroda pembanding.



Gambar 3.1. Konstruksi ESI formiat tipe kawat terlapis

3.4.6 Karakterisasi Sifat ESI formiat Tipe Kawat Terlapis

3.4.6.1 Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi Linier

Penentuan faktor Nernst dilakukan dengan mengukur potensial yang dihasilkan oleh ESI formiat pada variasi konsentrasi larutan HCOONa 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , dan 10^{-1} M yang telah dibuat sebelumnya dengan pengulangan sebanyak 3 kali. Pembacaan dilakukan pada saat alat menunjukkan potensial yang konstan. Hasil pengukuran yang diperoleh dibuat kurva hubungan antara E (dalam mV) terhadap $-\log a_{\text{HCOO}^-}$. Kurva yang diperoleh merupakan garis lurus pada kisaran konsentrasi tertentu dengan kemiringan sebesar $-2,303 RT/nF$ merupakan faktor Nernst. Kisaran konsentrasi linier ditunjukkan oleh garis lurus pada kurva hubungan E (mV) terhadap $-\log a_{\text{HCOO}^-}$ seperti pada Gambar 2.6.

3.4.6.2 Batas Deteksi

Batas deteksi dari ESI diperoleh dengan membuat garis singgung pada fungsi garis lurus dan garis melengkung kurva antara E(mV) terhadap $-\log a_{\text{HCOO}^-}$ yang keduanya saling memotong. Perpotongan kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan

terhadap sumbu x sehingga dapat diketahui konsentrasi batas beteksi dari ESI tipe kawat berlapis yang telah dibuat. Batas deteksi ditentukan dari hasil pengukuran faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier.

3.4.6.3 Waktu Respon

Penentuan waktu respon dilakukan mengetahui berapa waktu yang diperlukan oleh ESI sehingga memperoleh harga potensial yang konstan terhadap waktu. Untuk keperluan ini dibuat sederet variasi konsentrasi larutan HCOONa 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , dan 10^{-1} M. Setiap konsentrasi diukur potensialnya pada setiap selang waktu 15, 30, 45, 60, sampai 180 detik dengan kelipatan 15 detik. Pengukuran dilakukan dengan 3 kali pengulangan. Kemudian dibuat kurva hubungan antara waktu (sumbu x) dan potensial (sumbu y), waktu respon ditunjukkan oleh waktu dimana potensial yang dihasilkan pertama kali konstan. Semakin cepat waktu yang diperlukan untuk mencapai harga potensial yang tetap maka semakin baik kualitas ESI.

3.4.6.4 Waktu Prakondisi

Penentuan pengaruh waktu prakondisi dilakukan untuk mengetahui berapa lama ESI harus direndam sebelum pemakaian dan dapat digunakan untuk mengukur aktivitas ion formiat. Hal ini ditunjukkan dengan kestabilan respon potensial dari ESI dan harga faktor Nernst serta koefisien korelasi yang terbaik. Untuk keperluan ini maka dilakukan pengukuran potensial pada sederetan variasi konsentrasi larutan HCOONa 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , dan 1×10^{-1} M dengan variasi waktu perendaman 0,5; 1, 3, 6, 12, 24 jam. Pengukuran dilakukan dengan 3 kali pengulangan dan ditentukan harga faktor Nernst seperti pada prosedur 3.3.6.1. Kemudian dibuat kurva hubungan antara waktu perendaman (sumbu x) dan waktu prakondisi (sumbu y). Waktu prakondisi optimal ditentukan dari waktu dimana harga potensialnya menunjukkan harga Nernst.

3.4.6.5 Usia Pemakaian

Penentuan usia pemakaian dilakukan untuk mengetahui berapa lama ESI masih dapat digunakan untuk mengukur aktivitas ion formiat. Hal ini ditunjukkan dengan seberapa jauh penurunan

performa ESI yang meliputi faktor Nernst dan koefisien regresi terhadap waktu (Singh *et al*, 2004). Untuk keperluan ini dilakukan pengukuran potensial pada sederetan variasi konsentrasi larutan HCOONa 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , dan 10^{-1} M pada selang waktu tertentu. Semakin jauh penyimpangan faktor nernst dari harga ketika ESI ditetapkan baik, dengan koefisien korelasi yang rendah, maka elektroda tersebut tidak dapat digunakan lagi.

3.4. Validasi Metode

3.4.1 Pembuatan sampel

Sampel dibuat dari tahu yang direndam dalam larutan formaldehid. Adapun pembuatan sampel buatan ini mengikuti Tabel 3.3.

Tabel 3.3 Tabel konsentrasi formaldehid yang ditambahkan ke dalam sampel

Sampel	Berat tahu	Konsentrasi formaldehid yang ditambahkan
I	100 gr	600 ppm
II	100 gr	1200 ppm
III	100 gr	2400 ppm

Kemudian tahu dimasukan ke dalam wadah yang berisi larutan formaldehid hingga semua tahu terendam.

3.4.2 Penentuan kadar fomaldehid secara spektrofotometri

Untuk menentukan kadar formaldehid secara spektrofotometri dibutuhkan reagen-reagen yaitu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 4,6 % (b/v), asam kromotropat 8,8 % (b/v), dan larutan standart formaldehid. Larutan standart formaldehid dibuat dari larutan formaldehid 40 ppm. Larutan 40 ppm dibuat dengan memipet 2 ml larutan stok 1000 ppm, kemudian memasukkannya ke dalam labu 50 ml dan ditanda bataskan. Adapun komposisi reagen dan formaldehid yang digunakan untuk membuat larutan standart dapat dilihat pada Tabel 3.4.

Tabel 3.4 Tabel pembuatan larutan standart formaldehid

Labu yang dipakai	NaHSO ₃ 2,5% yang ditambahkan (ml)	Formaldehid 40 ppm yang ditambahkan (ml)	Konsentrasi formaldehid yang dihasilkan
25 ml	2,5	0	0
25 ml	2,5	0,5	0,8 ppm
25 ml	2,5	1,25	2 ppm
25 ml	2,5	2	3,2 ppm
25 ml	2,5	2,5	4 ppm

Tahu yang telah direndam ditimbang sebanyak 50 gram, dihancurkan dan ditambahkan air sebanyak 50 ml. Campuran tersebut disaring menggunakan air dan filtratnya disentrifugasi. Masing-masing sampel dipipet 2,5 ml, dimasukkan ke dalam labu 25 ml dan ditambahkan natrium bisulfid 2,5 ml. Kemudian ditandabatkan.

Setelah itu, setiap larutan yang telah dibuat dipipet sebanyak 2 ml dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi yang berbeda. Kemudian ditambahkan 0,1 ml larutan asam kromotropat dan 3 ml asam sulfat 18 M ke dalam masing-masing tabung. Tabung reaksi ditutup menggunakan PTFE dan selanjutnya larutan dikocok sebentar. Setelah itu larutan dipanaskan dalam waterbath pada suhu 95 °C selama 15 menit dan didinginkan pada suhu kamar selama 30 menit. Selanjutnya diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 580 nm.

3.4.3 Penentuan kadar formaldehid menggunakan ESI formiat

Larutan standart HCOONa dibuat seperti pada prosedur 3.4.1.1. Untuk sampel buatan ditambahkan asam kromat yang dibuat seperti pada prosedur 3.4.1.5.

Masing-masing sampel tahu ditimbang 50 gr, dihaluskan dan ditambahkan air 50 ml. Kemudian disaring dan diambil filtratnya. 2,5 ml filtrat ditambahkan 750 µL larutan formaldehid 100 ppm dan 3 ml asam kromat. Setelah itu dipanaskan dalam waterbath hingga terjadi perubahan warna dari jingga menjadi kehijauan. Larutan tersebut ditambahkan Ba(OH)₂ hingga kondisi larutan basa pH-nya sekitar 10. Setelah itu dipindahkan ke labu 25 ml secara kuantitatif dan

ditepatkan. Larutan standart dan sampel diukur potensial selnya. Larutan standart dibuat kurva standart dan dihitung Persamaan garisnya. Kemudian potensial sampel diekstrapolasikan ke Persamaan kurva standart yang dihasilkan. Kadar formadehid dalam sampel adalah kadar formaldehid terukur dikurangi 30 ppm.

3.4.4 Analisa Data

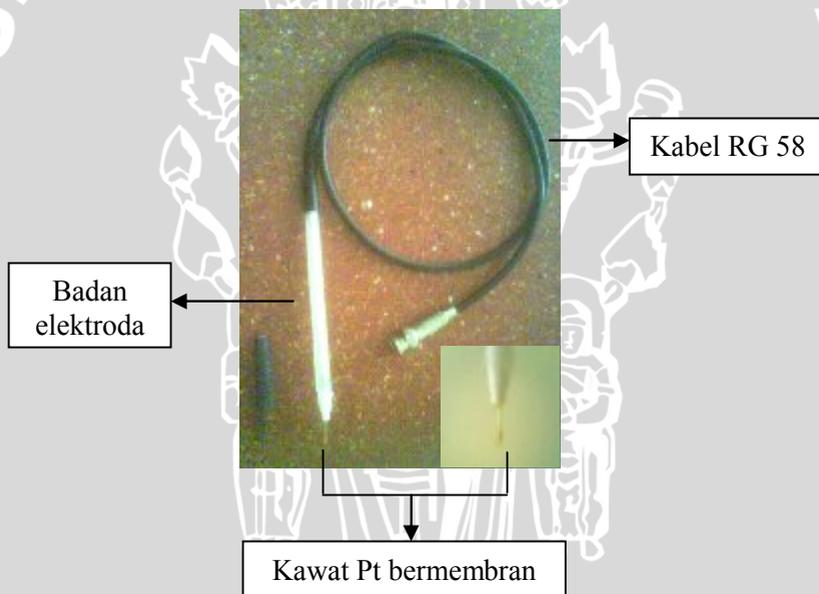
Setelah dihasilkan data metode spektrofotometri dan metode potensiometri, ditentukan \bar{x}_1 dan \bar{x}_2 menggunakan persamaan 2.8. Dengan demikian S_1 dan S_2 dapat ditentukan menggunakan persamaan 2.9. Kemudian dilakukan uji t dengan langkah-langkah sebagai berikut :

1. Nyatakan tujuan percobaan
2. $H : \mu_1 = \mu_2$, diberikan $\delta_1 = \delta_2 = \delta$ dengan nilai δ tidak diketahui, bandingan $\mu_1 > \mu_2$ atau $\mu_1 < \mu_2$
3. Pilih α
4. Dilakukan perhitungan S_p menggunakan persamaan 2.11 dan selanjutnya diikuti oleh perhitungan t_{hitung} menggunakan persamaan 2.10
5. Jika kedua populasi mempunyai distribusi normal dengan rata-rata dan variasi yang sama, maka statistik itu mempunyai distribusi t (N_1+N_2-2) dengan persentil sama pada Tabel t.
6. Daerah kritisnya terdiri dari nilai-nilai $t < t_{1/2\alpha} (N_1+N_2-2)$ atau $t < t_{-1/2\alpha} (N_1+N_2-2)$
7. Hitung t
8. Menolak atau tidak menolak hipotesis
9. Kesimpulan.

BAB IV PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan ESI formiat tipe kawat terlapis

ESI formiat tipe kawat terlapis dibuat dengan menyambungkan kabel RG-58 dengan kawat platina. Sambungan ini kemudian dimasukkan ke dalam badan elektroda. Setelah itu membran dilapiskan pada bagian platina yang tidak tertutup dengan badan elektroda. Supaya larutan analit tidak masuk ke dalam badan elektroda, bagian antara ujung atas membran dengan ujung bawah badan elektroda dibalut dengan PTFE. Dengan konstruksi demikian, ESI formiat ini akan lebih mudah digunakan dan lebih praktis dalam penyimpanannya. Adapun Gambar ESI formiat tipe kawat terlapis yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 4.1



Gambar 4.1 Konstruksi ESI formiat tipe kawat terlapis yang telah dibuat

Kinerja yang optimal dari ESI ditentukan oleh komposisi membran yang dipakai. Oleh sebab itu, dilakukan variasi *plasticizer* untuk mendapatkan kinerja ESI yang optimal. *Plasticizer* dalam

membran akan membentuk ikatan hidrogen dengan bahan aktif sehingga bahan aktif terlarut dalam *plasticizer*. Kemudian, *plasticizer* bersama bahan aktif akan mengisi ruang-ruang kosong di antara rantai-rantai polimer. Adanya *plasticizer* di antara rantai-rantai polimer ini menyebabkan pergerakan rantai-rantai polimer semakin mudah. Akibatnya membran yang dihasilkan menjadi semakin lentur atau fleksibel. Selain itu, adanya *plasticizer* memudahkan pergerakan ion-ion yang ada di dalam membran sehingga konduktivitas membran meningkat. Interaksi yang terjadi antara *plasticizer* dan PVC adalah ikatan hidrogen antara gugus C=O ester pada *plasticizer* dan gugus CHCl pada PVC (Garnaik, 1996). Oleh sebab itu, *plasticizer* sangat berpengaruh terhadap kinerja membran dari suatu ESI. *Plasticizer* yang dipakai adalah DBP dan DOP. Dari hasil penelitian, didapatkan data yang tercantum pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Data karakteristik ESI formiat dengan menggunakan variasi *plasticizer*

Parameter	<i>Plasticizer</i>	
	DOP	DBP
de-dm	1,4328	0,5368
Kisaran konsentrasi	$10^{-1} - 10^{-4}$ M	$10^{-1} - 10^{-3}$ M
Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)	43,7±2,17	75,0±1,62
Waktu Respon	30 detik	30 detik
Limit Deteksi	$5,77 \cdot 10^{-5}$ M	$3,79 \cdot 10^{-4}$ M
Koefisien Regresi	0,9890	0,9996
% SD faktor Nernst	4,96	1,62
%Penyimpangan dari teoritis	26,18	26,69

Berdasarkan hasil penelitian pada Tabel 4.1, faktor Nernst yang dihasilkan oleh kedua *plasticizer* jauh dari teoritis. DOP menghasilkan faktor Nernst yang lebih rendah dari teoritis sedangkan DBP menghasilkan faktor Nernst yang lebih tinggi dari teoritis. Hal ini terjadi karena perbedaan hidrofobitasnya.

Hidrofobitas *plasticizer* sangat mempengaruhi karakter membran dimana hidrofobitas ini akan menyebabkan sebagian

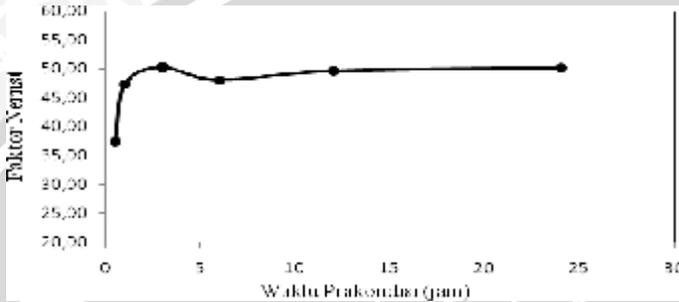
bahan aktif terpartisi ke dalam fasa air dan mengadakan asosiasi ion dengan analit. Membran yang kurang hidrofob memungkinkan lepasnya bahan aktif ke larutan analit. Apabila bahan aktif lepas, maka proses mobilitas ion di antar muka akan terhambat karena kapasitas tukar anionnya menurun. Hal inilah yang menyebabkan rentang konsentrasi yang dihasilkan ESI dengan *plasticizer* DBP menjadi lebih sempit yaitu 10^{-3} - 10^{-1} M. Berbeda dengan DOP yang hidrofobitasnya lebih tinggi dan memiliki kesamaan panjang rantai dengan bahan aktif, DOP lebih bisa melarutkan bahan aktif sehingga tidak larut ke dalam analit. Akibatnya rentang konsentrasi yang dihasilkan lebih lebar yaitu 10^{-4} - 10^{-1} M atau setara dengan 3 – 3000 ppm formaldehid. Berdasarkan Tabel 2.1, kisaran konsentrasi formaldehid yang ada di makanan berada pada rentang konsentrasi yang dapat diukur oleh ESI format yang menggunakan *plasticizer* DOP.

Hidrofobitas yang rendah juga dapat menyebabkan masuknya ion-ion pengganggu masuk ke dalam membran. Akibatnya ion-ion pengganggu ikut mengalami reaksi pertukaran ion di fasa antar muka membran. Hal ini dapat menyebabkan sensitifitas dari ESI yang menggunakan *plasticizer* DBP menghasilkan faktor Nernst jauh lebih tinggi dari teoritis. DOP memiliki rantai cabang yang cukup panjang, sehingga lebih hidrofobik bila dibandingkan dengan DBP. Hal ini mengakibatkan air maupun ion-ion pengganggu yang ada di analit tidak bisa masuk ke dalam membran sehingga selektifitasnya makin meningkat. Dengan demikian, pada tahapan penelitian selanjutnya *plasticizer* yang digunakan adalah DOP.

4.2 Optimasi Prakondisi

ESI tipe kawat terlapis merupakan jenis ESI yang sistem elektroda pembanding dalamnya diganti oleh suatu konduktor elektronik Pt. Konduktor Pt ini dapat bertindak sebagai elektroda pembanding dalam ketika ada air di antar muka membran-logam. Air ini akan mengalami pasangan redoks oksigen sehingga dapat menimbulkan potensial listrik (Hulanicki, 1976). Agar air bisa terdifusi ke antar muka membran-logam, ESI perlu diprakondisi dengan merendam ESI di dalam larutan HCOONa 0,1M. Jumlah air yang ada di antar muka membran-logam juga harus mencukupi agar sensitifitas ESI yang dihasilkan optimum. Oleh sebab itu dilakukan

optimasi prakondisi dengan memvariasi waktu prakondisi. Prakondisi optimal ditunjukkan oleh harga faktor Nernst yang mendekati teoritis. Adapun kurva hubungan faktor Nernst dan lama prakondisi ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Kurva hubungan antara waktu prakondisi dengan faktor Nernst untuk menentukan waktu prakondisi optimal.

Dari Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa sebelum 3 jam sensitifitas ESI rendah. Hal ini terjadi karena air belum terdifusi ke dalam membran-konduktor, akibatnya tidak terjadi reaksi redoks di lapisan membran-konduktor. Hal ini menyebabkan sensitifitas ESI akan menurun. Tetapi setelah 3 jam, air yang ada di dalam membran konduktor sudah cukup dan terjadi reaksi redoks. Akibatnya sensitifitas ESI meningkat dan mendekati teoritis. Dengan demikian waktu prakondisi optimum adalah 3 jam.

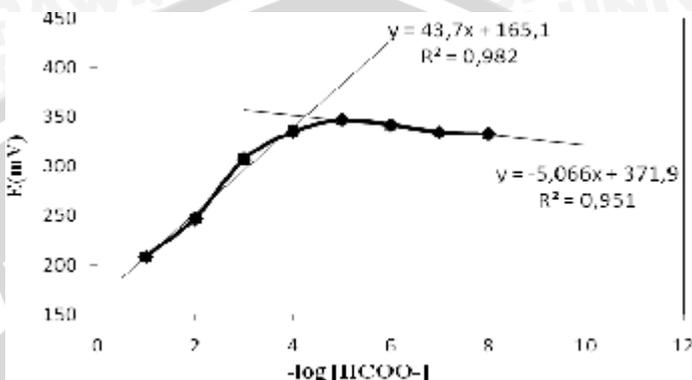
Pemakaian ESI yang berulang-ulang memungkinkan menempelnya ion-ion pengganggu di permukaan membran. Selain untuk memberikan kesempatan air untuk terdifusi, prakondisi dapat menghilangkan ion-ion pengganggu. Pada saat prakondisi, ion pengganggu tersebut akan mengalami pertukaran dengan ion formiat sehingga ion pengganggu akan lepas dari permukaan membran.

4.3 Karakterisasi ESI formiat

4.3.1 Faktor Nernst dan Kisaran konsentrasi

Pada *plasticizer* DOP, faktor Nernst yang didapatkan adalah $43,7 \pm 2,17$ mv/ dekade dengan kisaran konsentrasi 10^{-1} - 10^{-4} M dan

koefisien regresinya 0,9820. Limit deteksi ESI formiat menggunakan *plasticizer* DOP ini adalah $5,77 \times 10^{-5}$ M.



Gambar 4.3 Kurva hubungan E (mV) dan $-\log[\text{HCOO}^-]$ untuk penentuan faktor Nernst, kisaran konsentrasi dan limit deteksi.

Faktor Nernst yang didapatkan cukup jauh dari teoritis. Hal ini disebabkan oleh polaritas DOP yang rendah. Bahan aktif yang digunakan dalam penelitian ini adalah Aliquat 336 formiat yang merupakan garam formiat dari ammonium kuartener. Aliquat 336 formiat akan cenderung berada di fasa organik karena ion-ion penyusun bahan aktif ini berasal dari senyawa organik. Fasa organik di sini adalah matriks PVC dan DOP. Karena DOP kurang polar, molekul Aliquat 336 formiat akan lebih sulit untuk membentuk dipol-dipolnya sehingga susah untuk terdisosiasi. Akibatnya jumlah ion formiat yang ada di membran lebih besar dari pada di analit. Hal

ini menyebabkan $\frac{a_{\text{HCOO}^- \text{-air}}}{a_{\text{HCOO}^- \text{-membran}}}$ menjadi lebih kecil. Berdasarkan

Persamaan 2.1, apabila $\frac{a_{\text{HCOO}^- \text{-air}}}{a_{\text{HCOO}^- \text{-membran}}}$ kecil, maka slope atau faktor

Nernst yang dihasilkan juga kecil sehingga sensitifitas ESI formiat yang dihasilkan menjadi lebih kecil dari teoritis.

Walaupun faktor Nersntnya jauh dari teori, ESI ini masih dapat digunakan karena koefisien regresinya mendekati 1. Hal ini

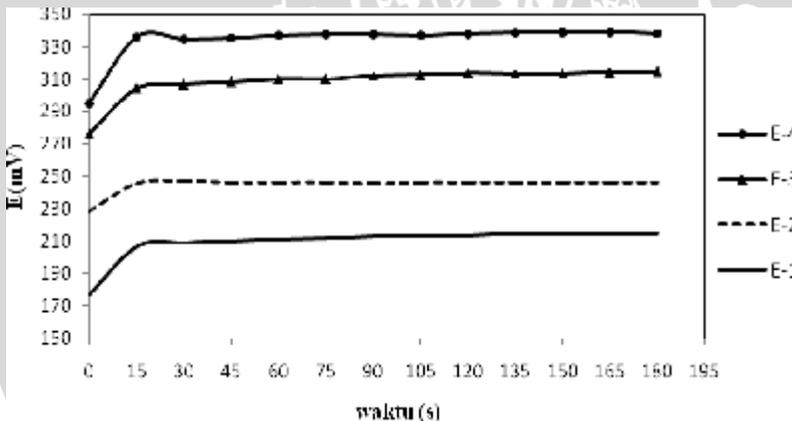
menunjukkan adanya hubungan yang linear antara $-\log[\text{HCOO}^-]$ dan E_{sel} dimana makin tinggi konsentrasi HCOO^- , E_{sel} yang dihasilkan makin rendah.

4.3.2 Waktu Respon

Waktu respon ESI formiat tipe kawat terlapis ini adalah 30 detik. Adapun waktu respon tiap konsentrasi ditunjukkan pada Tabel 4.2 dan Gambar 4.4.

Tabel 4.2 Tabel waktu respon tiap konsentrasi

$[\text{HCOO}^-]$ M	$p[\text{HCOO}^-]$	Waktu Respon
10^{-4}	4	30
10^{-3}	3	15
10^{-2}	2	15
10^{-1}	1	15



Gambar 4.4 Kurva hubungan antara E_{sel} dengan waktu untuk penentuan waktu respon

Dari Gambar 4.4 dapat dilihat bahwa pada konsentrasi 10^{-4} M, waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan adalah 30 detik. Terjadinya kesetimbangan dapat dilihat dari potensial yang dihasilkan dimana sudah mulai stabil atau konstan.

Waktu respon untuk konsentrasi lebih pekat berbeda dengan konsentrasi 10^{-4} M dimana untuk konsentrasi yang lebih pekat, waktu responnya lebih cepat. Pada grafik terlihat bahwa untuk konsentrasi 10^{-3} - 10^{-1} M, waktu respon yang dihasilkan adalah 15 detik. Hal ini terjadi karena semakin banyak ion formiat yang ada di larutan, maka makin banyak ion formiat dalam analit yang berinteraksi dengan bahan aktif, akibatnya makin cepat pula waktu yang diperlukan untuk menggantikan semua ion formiat dalam membran dan kesetimbangan akan cepat terjadi.

4.3.4 Usia pemakaian

Penentuan usia pemakaian ESI dilakukan dengan mengamati sensitifitas yang di hasilkan ESI dari hari ke hari. ESI dikatakan tidak bias digunakan lagi bila sensitifitasnya mulai menurun atau menjauhi teoritis. Untuk itu dilakukan penentuan faktor Nernst ESI tiap 24 jam dan diamati perubahannya. Adapun hasil pengamatan persamaan Nernst ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam

Percobaan	t (jam)	Persamaan Nernst
1	awal	$E = 165,2 + 43,7 \cdot \log a_{HCOO^-}$
2	awal + 24	$E = 45,5 + 51,9 \cdot \log a_{HCOO^-}$
3	awal + 48	$E = 71,2 + 45,9 \cdot \log a_{HCOO^-}$
4	awal + 72	$E = 40,2 + 48,1 \cdot \log a_{HCOO^-}$
5	awal + 96	$E = -5 + 46,6 \cdot \log a_{HCOO^-}$
6	awal + 120	$E = -27 + 49,7 \cdot \log a_{HCOO^-}$
7	awal + 144	$E = -67,5 + 49,1 \cdot \log a_{HCOO^-}$
8	awal + 168	$E = -226,3 + 49,8 \cdot \log a_{HCOO^-}$
9	awal + 192	$E = -188,8 + 40,8 \cdot \log a_{HCOO^-}$

Berdasarkan Tabel 4.3, dapat dilihat bahwa terjadi peningkatan faktor Nernst dari ESI formiat pada hari kedua pengukuran. Hal ini terjadi karena adanya penambahan air diantara membran dan kawat Pt setelah perendaman hari kedua. Oleh sebab itu terjadi peningkatan sensitifitas dari ESI formiat.

Pada hari ke-9 pengukuran, ternyata sensitifitas ESI menurun. Hal ini terjadi karena melarutnya bahan aktif ke membran akibat perbedaan d_e dan d_m yang mana bahan aktif cenderung larut ke dalam larutan analit. Proses pengadukan dan proses pengeringan menggunakan tissue juga akan mempercepat lepasnya bahan aktif dari membran. Selain itu, setelah lama kontak dengan air, memungkinkan air terjebak di dalam membran. Hal ini menyebabkan timbulnya daerah-daerah yang berisi air di dalam membran. Akibatnya kehomogenan membran menurun yang akhirnya menurunkan sensitifitas dari ESI. Dengan demikian, usia pemakaian untuk ESI formiat ini adalah 8 hari.

Dari data pada Tabel 4.3, harga E^o ESI mulai hari kedua hingga usia pemakaian 8 hari mengalami penurunan setiap selang pengukuran 24 jam. Penurunan ini juga merupakan dampak dari perbedaan d_e dan d_m . Karena bahan aktif melarut, permukaan luar membran akan diperkaya dengan bahan aktif yang menyebabkan ketidakhomogenan pada membran. Hal ini yang menyebabkan perubahan E^o dari ESI.

4.4 Penentuan Kadar Formaldehid pada Sampel Tahu

Hasil penentuan kadar formaldehid pada sampel tahu secara spektrofotometri dan potensiometri menggunakan ESI formiat tercantum pada Tabel 4.4

Tabel 4.4 Tabel hasil penentuan kadar formaldehid secara spektrofotometri dan potensiometri menggunakan ESI formiat

Sampel	Kadar formaldehid secara spektrofotometri	Kadar formaldehid menggunakan ESI formiat	t hitung
I	29,49±0,0006	222,21±34,49	9,82
II	71,75±0,0089	85,90±14,80	1,66
III	128,84±0,0175	119,47±15,81	0,83

Berdasarkan Tabel 4.4, ESI formiat ini bisa digunakan untuk mengukur makanan yang berkadar formalin tinggi. Untuk sampel yang berkadar formalin rendah, potensial ESI yang dihasilkan lebih

tinggi akibatnya kesalahan yang dihasilkan semakin besar. Penyimpangan potensial ini terjadi karena adanya ion-ion pengganggu seperti sisa kromat. Pada Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa makin kecil konsentrasi formaldehid yang ada pada sampel, makin banyak asam kromat sisa, dan makin besar penyimpangan pengukuran. Kromat sisa pada analit menyebabkan adanya kompetisi antara ion kromat dengan ion formiat untuk mengadakan reaksi pertukaran dengan bahan aktif sehingga pada konsentrasi formaldehid kecil, sebagian bahan aktif akan mengadakan reaksi pertukaran dengan ion formiat dan sebagian lagi akan mengadakan pertukaran dengan ion kromat. Selain itu, adanya sisa kromat pada analit dapat menyebabkan jumlah ion di dalam analit bertambah. Akibatnya migrasi ion-ion jadi lebih lambat sehingga dapat menyebabkan potensial difusi menurun. Hal ini menyebabkan menurunnya potensial pada sampel dan hasil pengukuran kadar formaldehid menjadi lebih tinggi dari yang sebenarnya.

Untuk mengetahui metoda mana yang lebih baik digunakan untuk menentukan kadar formaldehid, dilakukan uji t seperti pada lampiran L.2.8. t Tabel yang digunakan adalah 4,6. Dengan demikian, metode potensiometri menggunakan ESI formiat tipe kawat terlapis bisa digunakan untuk penentuan kadar formaldehid diatas 71 ppm.

Untuk kadar formaldehid di bawah 71 ppm, bisa dilakukan dengan metode adisi standart. Sampel yang akan diukur ditambah dengan formaldehid 70 ppm agar potensial yang terukur memasuki rentang formaldehid yang dapat diukur, kemudian di oksidasi dan dilakukan pengukuran menggunakan potensiometer. Penambahan formaldehid hendaknya tidak terlalu besar karena dapat menimbulkan kesalahan yang besar karena kurva baku yang dibuat adalah potensial sel dengan $-\logaritma$ konsentrasi formiat.

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa membran yang memiliki karakteristik optimum adalah membran dengan *plasticizer* DOP dimana memiliki faktor Nernst $43,7 \pm 2,17$ mv/ dekade dengan kisaran konsentrasi 10^{-1} - 10^{-4} M dan koefisien regresinya 0,9890. Limit deteksi ESI formiat menggunakan *plasticizer* DOP ini adalah $5,77 \times 10^{-5}$. Optimasi prakondisinya adalah 3 jam. Waktu respon ESI formiat ini adalah 30 detik dan life time yang dihasilkan adalah 8 hari. ESI formiat ini bisa digunakan untuk mengukur makanan berkadar formaldehid tinggi yaitu di antara 71 ppm-128 ppm. Penentuan kadar formaldehid dibawah 71 ppm dapat dilakukan dengan metode adisi standart.

5.1 Saran

Untuk meningkatkan karakteristik ESI formiat, perlu dilakukan penelitian tentang *plasticizer* lain yang lebih polar atau dibuat model tabung yang mana memiliki elektroda pembanding dalam yang tetap. Selain itu diperlukan penelitian tentang ion-ion pengganggu untuk memaksimalkan kinerja ESI formiat. Untuk pengukuran sampel, perlu dibuat formalin yang dioksidasi sebagai kurva baku.

DAFTAR PUSTAKA

- Atikah. 1994. Pembuatan dan Karakterisasi elektroda selektif nitrat tipe kawat berlapis. Thesis Program Pascasarjana. Institut Teknologi Bandung. Bandung
- Badan POM. 2006. Hindarkan Pemakaian Ilegal Formalin Untuk Pangan, http://www.republika.co.id/koran.asp?kat_id=318. tanggal akses : 21 Agustus 2007
- Bailey, P.L., 1976. Analysis With Ion Selective Electrodes. Heyden and Son Ltd., Britain
- Buck, R. P. and E. Lindner, 2001. Tracing The History of selective Ion Sensor. *Anal. Chem.* February 88A – 97A
- Camman, K., 1979. Working With Ion Selective Electrodes. Spring – Verlag Berlin Herdelberg. New York
- Carey, F.A. and Sunberg, R.J., 1985. Advanced Organic Chemistry. second Edition. Plenum Press. New York
- Catrrall, R.W. and Pul Chin-Poh. 1975. Coated Wire Ion Selective Electrode for The Determination of Iron (III). *Anal. Chem.* 47, 93 – 94
- Ewing, G.W. 1985. Instrumental Methods of Chemical Analysis. 4th Ed. Mc Graw-Hill Co. New York.
- Fery, Tengku. 2008. Bahaya Formalin sebagai Pengawet Makanan. tengku-fery.web.ugm.ac.id/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=47 -. tanggal akses : 5 November 2008
- Garnaik, B., dan Swaminathan, S. 1996. Study of polymer-plasticizer interaction by ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy : poly(vinyl chloride)-bis(2-ethylhexyl) phthalate system. *American Chemical Society.* vol. 29, n^o1, pp. 185-190
- Goswami, C and Kalyan K. Banerji. Mechanism of Chromic Acid Oxidation of Aldehyde. *J. chem.. soc.* Vol. 45,2925-2926(1972)
- Hallstar. 2007. The Function and Selection of Ester *Plasticizers*.[http://:ww.hallstar.com](http://ww.hallstar.com). tanggal akses : 17 Maret 2009
- Helrich, Kenneth. 1990. Official Method Of Analysis Of The Association Of Official Analitical Chemists. 15th Edition. Association Of Official Analitical Chemists.Inc. Virginia

- Hulanicki, A., dan M. Trojanowicz. 1976. Calcium selective electrodes with PVC membranes and solid internal contacts. *Analytica Chimica Acta*. 87: 411-417.
- IUPAC. 1997. General terms relevant to ion-selective electrode. IUPAC Compendium Of Chemical Technology. <http://www.ium/Cha08sec321.pdf>. tanggal akses : 14 Agustus 2007
- Kesting, R.E. 1985. Syntetic Polymer Membranes, A Structural Perspective. 2nd Ed. John Wiley and Sons. New York
- Kompas. 2005. Jangan salahkan produsen jika mereka menggunakan formalin. Sebab, masyarakat sendiri yang suka mengonsumsi makanan yang mengandung formalin. <http://www.kompas.com>. Tanggal akses : 21 Agustus 2007
- Laitinen, H. A., dan W. E. Harris. 1975. Chemical analysis 2rd Ed. Mc Graw – Hill. Kogakusha.
- Lakshminarayanaiah , N. 1976. Membran Electrode. Academic Press. New York
- Maulany, R., 2006. Bahaya Formalin Dalam Makanan. http://www.ranesi.nl/tema/kesehatan050926/bahaya_formalin_makanan060105 . Tanggal akses : 15 September 2007
- Miller, J. C., dan Miller, J.N., 1991. Statistika untuk kimia analitik. Penerbit ITB. Bandung
- Niesel, N. J. and Hansen, E. H., 1976. New nitrate ion selective electrodes based quarternary ammonium compounds in non porous polymer membranes. *Analytical Chimica Acta*. 1-16
- Nuryasin, Achmad. 2006. Bahaya Formalin,. ikaptkdk.com/arpan/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=111. tanggal akses : 5 November 2008
- Pradani, D.R. 2009. Pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif ion sianida tipe kawat terlapis dengan konduktor elektronik Ag/AgCl untuk penentuan kadar sianida dalam gadung. Draf Skripsi. Universitas Brawijaya.Malang. hal 35
- Sax, N. I. and R. J. Lewis. 1987. Howley's Condensed Chemical Dictionary. Van Nostrand Reinhold Co. New York
- Shamsipur, M., Kazemi, S.Y., and Sharghi, H., 2007. Design of a selective and sensitive PVC-membrane potentiometric sensor for strontium ion based on 1,10-Diazo-5,6-benzo-4,7-

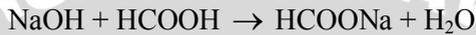
- dioxacyclohexadecane-2,9-dione as a neutral ionophore. *Sensors*. 7:438-447
- Singh, A. K., Singh, R., and Saksena, P., 2004. Tetraaacyclohexadeca macrocyclic ligand as a neutral carrier in a Cr ion selective electrode. *Sensors*. 4:187-195
- Skoog, D.A., Donald, M. W., and James, H., 1990. Analytical chemistry an introduction. 5th edition. Saunders College Publishing. Philadelphia
- Vlascici, D., Eugenia, F.C., Otilia, B.S., 2006. A new composition for Co(II)-phosphorin based membrane used in Thiocyanate selective electrodes. *Sensors*. 6:892-900
- Vesely, J., W. Dalibor, dan S. Karel. 1978. Analysis with ion selective electrodes. Ellis Horwood limited Publishers. Chichester.
- WHO. 2001. Formaldehyde. [http://www.google.co.id/search?q=Formaldehyde+and+hexa methylenetetramine+as+food+additives%3A+chemical+interactions+and+toxicology.+&btnG=Telusuri&hl=id&client=firefox-a&rls=org.mozilla%3Aen-US%3Aofficial&sa=2](http://www.google.co.id/search?q=Formaldehyde+and+hexa+methylenetetramine+as+food+additives%3A+chemical+interactions+and+toxicology.+&btnG=Telusuri&hl=id&client=firefox-a&rls=org.mozilla%3Aen-US%3Aofficial&sa=2). tanggal akses : 5 November 2008 pukul 17.00
- Wroblewski, W., 2005. Ion Selective Electrodes. <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>. tanggal akses : 14 Agustus 2007
- Wygladacz, Katarzyna. 2005. Solid-State Sensor. <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>. tanggal akses: 21 Agustus 2008
- Yulianingsih, S., 2007. Pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif ion sulfida berbasis Ag/Ag₂S. Draf Skripsi. Universitas Brawijaya. Malang. hal 10. 13. 47

LAMPIRAN 1. PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

L.1.1 Perhitungan Larutan HCOONa 1 M 200 ml

Larutan HCOONa 1M sebanyak 200 ml dibuat dengan cara mereaksikan larutan NaOH 2 M sebanyak 100 ml dan HCOOH 2 M sebanyak 100 ml.

Reaksi yang terjadi :



Pembuatan Larutan NaOH 2 M 100 ml

Massa NaOH yang dibutuhkan :

$$\begin{aligned} W_{\text{NaOH}} &= \left[[\text{NaOH}] \times Mr_{\text{NaOH}} \times \frac{100}{1000} \right] \\ &= \left[2 \text{ M} \times 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{100}{1000} \right] \\ &= 8 \text{ gram} \end{aligned}$$

Pembuatan Larutan HCOOH 2 M 100 ml

M HCOOH 98% :

$$\begin{aligned} M_{\text{HCOOH}} &= \frac{98}{100} \times 1,22 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{l} \\ &= 25,99 \text{ M} \end{aligned}$$

Volume HCOOH yang dibutuhkan

$$\begin{aligned} V_{\text{HCOOH}} &= \frac{2 \text{ M}}{25,99 \text{ M}} \times 100 \text{ ml} \\ &= 7,695 \text{ ml} \approx 7,7 \text{ ml} \end{aligned}$$

L.1.2 Contoh perhitungan untuk pembuatan larutan HCOONa 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , dan 10^{-1} M dari HCOONa 1 M

Pembuatan 25 mL larutan HCOONa 10^{-1} M dari 1 M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1 \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1 \times 10^{-1} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan HCOONa 1 M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan HCOONa 10^{-1} M sebanyak 2,5 mL.

L.1.3 Perhitungan Pembuatan Larutan Formaldehid 1000 ppm 500 ml

$$\begin{aligned}\text{ppm HCHO } 37\% &= \frac{37}{100} \times 1,09 \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \times 1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right) \times \\ & 1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \\ &= 37 \times 1,09 \times 1000 \times 100 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \\ &= 403.300 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 403.300 \text{ ppm}\end{aligned}$$

Untuk pembuatan 1000 ppm formaldehid dibutuhkan :

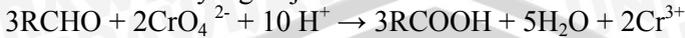
$$\begin{aligned}V_1 \times \text{ppm}_1 &= V_2 \times \text{ppm}_2 \\V_1 \times 403.300 \text{ ppm} &= 500 \text{ mL} \times 1000 \text{ ppm} \\V_1 &= 1,24 \text{ mL formaldehid } 37\%\end{aligned}$$

L.1.4 Perhitungan Penambahan Asam Kromat pada sampel

Diasumsikan kadar formaldehid pada sampel paling tinggi adalah 500 ppm dan sampel ditandabatkan hingga 25ml. Maka mol formaldehid :

$$\begin{aligned}\text{Mol}_{\text{HCHO}} &= 500 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times 25 \text{ ml} \times 0,001 \left(\frac{\text{L}}{\text{mL}} \right) : 30 \left(\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right) \\ &= 0,4167 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Reaksi oksidasi yang terjadi :



Maka asam kromat yang dibutuhkan :

$$\begin{aligned} \text{Mol}_{\text{CrO}_4^{2-}} &= \frac{2}{3} \times \text{mol}_{\text{HCHO}} \\ &= \frac{2}{3} \times 0,4167 \text{ mmol} \\ &= 0,2778 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Volum CrO_4^{2-} yang dibutuhkan adalah :

$$\begin{aligned} V_{\text{CrO}_4^{2-}} &= \frac{0,2778 \text{ mmol}}{0,1 \text{ M}} \\ &= 2,778 \text{ ml} \end{aligned}$$

Agar formaldehid dapat teroksidasi semua, maka asam kromat yang ditambahkan dibuat berlebih yaitu 3 ml

L.1.5 Contoh Perhitungan Konversi Molaritas Ion Formiat menjadi ppm Formaldehid

Berdasarkan reaksi oksidasi antara formaldehid dan asam kromat membentuk asam formiat dapat diketahui perbandingan mol antara mol formaldehid dengan mol asam formiat adalah 1:1. Dengan demikian apabila konsentrasi ion formiatnya adalah 10^{-1} M maka konsentrasi formaldehidnya juga 10^{-1} M, sehingga perhitungannya adalah sebagai berikut:

$$\text{HCHO } 10^{-1} \text{ M} = \text{HCOO}^- 10^{-1} \text{ M}$$

Sehingga

$$\begin{aligned} \text{ppm HCOO}^- 10^{-1} \text{ M} &= 10^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times 30 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times \\ &1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \\ &= 3000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 3000 \text{ ppm} \end{aligned}$$

L.1.5 Perhitungan Komposisi Membran

Perbandingan % PVC : % bahan aktif : % *plasticizer* adalah 32:4:64. Sedangkan berat total bahan membran adalah 3 gram sehingga berat masing-masing komponen adalah sebagai berikut :

$$\begin{aligned}\text{Berat PVC} &= \% \text{ PVC} \times \text{berat total membran} \\ &= 32 \% \times 3 \text{ gram} \\ &= 0,96 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Berat bahan aktif} &= \% \text{ bahan aktif} \times \text{berat total membran} \\ &= 4 \% \times 3 \text{ gram} \\ &= 0,12 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Berat } \textit{plasticizer} &= 64 \% \times 3 \text{ gram} \\ &= 1,92 \text{ gram}\end{aligned}$$



LAMPIRAN 2. DATA HASIL PENELITIAN

L.2.1 Data Penentuan Komposisi Membran

Tabel L.2.1a Data Karakterisasi ESI formiat dengan *plasticizer* DOP

Parameter	Pengulangan		
	1	2	3
$E_{sel} 10^{-8} \text{ M (mV)}$	346	325	327
$E_{sel} 10^{-7} \text{ M (mV)}$	332	334	337
$E_{sel} 10^{-6} \text{ M (mV)}$	348	339	339
$E_{sel} 10^{-5} \text{ M (mV)}$	347	340	354
$E_{sel} 10^{-4} \text{ M (mV)}$	335	331	338
$E_{sel} 10^{-3} \text{ M (mV)}$	300	310	311
$E_{sel} 10^{-2} \text{ M (mV)}$	254	245	242
$E_{sel} 10^{-1} \text{ M (mV)}$	211	206	210
Kisaran konsentrasi	$10^{-4}-10^{-1} \text{ M}$	$10^{-4}-10^{-1} \text{ M}$	$10^{-4}-10^{-1} \text{ M}$
Faktor Nernst	41,8	44,0	45,3
Waktu Respon (detik)	30	30	30
Limit Deteksi (M)	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$6,90 \cdot 10^{-5}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$
Koefisien Regresi	0,9985	0,9836	0,9848
Faktor Nernst rata-rata		43,7	
SD Faktor Nernst		2,17	
% SD Faktor Nernst		4,96	
%Penyimpangan dari teoritis		26,18	

Tabel L.2.1b Data Karakterisasi ESI formiat dengan *plasticizer* DBP

Parameter	Pengulangan		
	1	2	3
$E_{sel} 10^{-8} M$ (mV)	109	105	103
$E_{sel} 10^{-7} M$ (mV)	133	145	146
$E_{sel} 10^{-6} M$ (mV)	166	150	166
$E_{sel} 10^{-5} M$ (mV)	137	173	141
$E_{sel} 10^{-4} M$ (mV)	132	146	143
$E_{sel} 10^{-3} M$ (mV)	98	101	101
$E_{sel} 10^{-2} M$ (mV)	20	22	23
$E_{sel} 10^{-1} M$ (mV)	-54	-50	-46
Kisaran konsentrasi	10^{-3} - $10^{-1} M$	10^{-3} - $10^{-1} M$	10^{-3} - $10^{-1} M$
Faktor Nernst	76,0	75,5	73,5
Waktu Respon (detik)	30	30	30
Limit Deteksi (M)	$5,88 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$
Koefisien Regresi	0,9999	0,9996	0,9994
Faktor Nernst rata-rata		75,0	
SD Faktor Nernst		1,62	
% SD Faktor Nernst		2,16	
%Penyimpangan dari teoritis		26,69	

L.2.2 Data Penentuan Waktu Respon untuk *Plasticizer DOP*

Tabel L.2.2 Hasil penentuan waktu respon

[HCO O ⁻]	Pengu- langan	0 s	15 s	30 s	45 s	60 s	75 s	90 s	105 s	120 s	135 s	150 s	165 s	180 s
10⁻⁸	1	369	349	346	342	344	338	338	341	339	337	341	339	337
	2	338	329	325	319	321	312	321	319	329	325	325	322	325
	3	325	330	327	336	333	337	334	336	332	329	332	333	332
10⁻⁷	1	306	330	332	331	331	334	334	336	331	332	334	336	335
	2	312	336	334	334	337	338	336	338	337	336	337	337	339
	3	333	338	337	343	340	341	341	340	341	344	342	343	341
10⁻⁶	1	276	347	348	346	347	347	345	345	343	342	342	344	344
	2	332	341	339	342	342	341	342	336	341	341	342	341	342
	3	330	337	339	337	336	335	332	338	332	333	333	330	335
10⁻⁵	1	271	350	347	348	348	348	347	346	349	348	344	352	351
	2	337	340	340	342	336	335	337	342	337	340	341	340	342
	3	308	352	354	352	353	354	354	354	353	354	354	353	354
10⁻⁴	1	228	336	335	333	336	336	337	336	337	338	339	339	338
	2	332	333	331	334	336	336	335	335	336	337	337	337	337
	3	325	339	338	339	339	341	341	340	341	341	341	341	340

[HCO O']	Pengu- langan	0 s	15 s	30 s	45 s	60 s	75 s	90 s	105 s	120 s	135 s	150 s	165 s	180 s
10⁻³	1	241	295	300	303	304	306	309	309	311	311	311	314	313
	2	296	309	310	310	312	312	313	315	316	316	316	316	318
	3	291	309	311	312	314	312	314	314	314	313	313	313	313
10⁻²	1	217	254	254	251	250	249	248	248	248	248	247	247	248
	2	236	243	245	245	245	246	245	245	246	246	246	246	246
	3	232	240	242	243	244	244	244	246	245	245	245	246	245
10⁻¹	1	147	207	211	212	214	214	215	215	215	216	216	216	216
	2	192	204	206	207	208	209	210	211	211	213	212	213	213
	3	190	209	210	210	211	212	213	213	214	214	214	215	215

L.3.3. Data Pengukuran Potensial untuk Penentuan Life Time

Tabel L.2.3. Data Pengukuran Potensial untuk Penentuan Life Time

-log [HCOONa]	Hari									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	14
8	333	262	254	248	200	170	171	-57	-15	-55
7	334	265	244	251	189	172	150	-66	-6	-16
6	342	273	256	254	185	175	144	-64	-18	-19
5	347	259	249	250	190	172	150	-54	-20	-6
4	335	247	248	230	182	167	135	-57	-24	-19
3	307	209	220	186	136	130	71	-128	-62	-62
2	247	153	161	141	84	71	31	-175	-119	-102
1	209	92	115	85	44	21	-16	-207	-141	-137
Faktor Nerst	43,70	51,90	45,90	48,10	46,57	49,67	49,13	49,83	40,83	39,40
E°	165,17	45,50	71,17	40,17	-5,00	-27,00	-67,50	-266,33	-188,83	-178,33
R	0,991	0,995	0,992	0,998	0,999	0,996	0,995	0,984	0,987	0,999
SD rata2	2,17	3,12	0,64	3,84	2,50	4,22	1,07	0,71	4,11	4,11
%SD	4,96	6,02	1,39	7,98	5,37	8,49	2,18	1,42	10,06	8,41
Limit Deteksi	5,70 x 10 ⁻⁵	5,90 x 10 ⁻⁵	1,30 x 10 ⁻⁵	3,80 x 10 ⁻⁵	7,70 x 10 ⁻⁵	8,50 x 10 ⁻⁵	6,45 x 10 ⁻⁵	6,56 x 10 ⁻⁵	8,02 x 10 ⁻⁵	8,02 x 10 ⁻⁵

L.2.4 Data pengaruh lama perendaman terhadap potensial ESI formiat tipe kawat terlapis

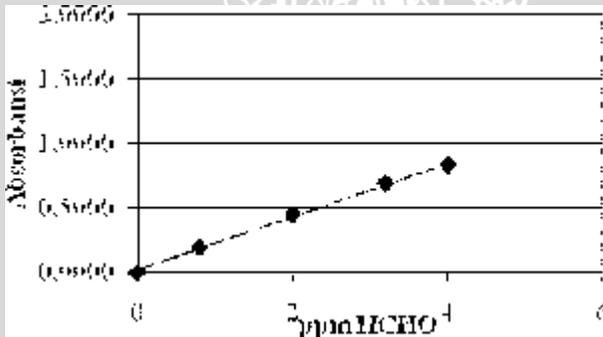
Tabel L.2.4 Data pengaruh lama perendaman terhadap potensial ESI formiat tipe kawat terlapis

WAKTU	Waktu Perendaman (jam)					
	0,5	1	3	6	12	24
8	378	355	319	243	245	245
7	359	347	329	242	252	253
6	359	335	329	241	241	244
5	364	327	328	231	242	242
4	351	313	311	231	231	240
3	337	285	277	209	188	182
2	291	230	221	146	137	122
1	242	173	162	92	83	93
Faktor Nernst	37,43	47,37	50,27	48,03	49,63	50,23
E°	211,67	132,00	116,83	49,33	35,67	33,67
R	0,977	0,989	0,993	0,984	0,999	0,990
SD rata2	1,16	2,34	1,67	0,98	1,00	0,99
%SD	3,11	4,94	3,32	1,35	0,74	1,98

L.2.5 Data kurva standart pengukuran kadar formaldehid secara Spektrofotometri

Tabel L.2.5a Data kurva standart pengukuran kadar formaldehid secara Spektrofotometri

ppm HCHO	Kurva standart			
	1	2	3	Rata-rata
4	0,8241	0,8241	0,8236	0,8239
3,2	0,6897	0,6896	0,6893	0,6895
2	0,4452	0,4453	0,4453	0,4453
0,8	0,1929	0,1926	0,1926	0,1927
0	0	0	0	0



Gambar L.3.5 Kurva standart formaldehid

Tabel L.2.5b Tabel penentuan kadar formaldehid dalam sampel secara spektrofotometri

Sampel	A 1	A 2	A 3	A _{rata-rata}	ppm HCHO sampel ^c
I	0,6243	0,6245	0,6245	2,9487	29,49
II ^a	0,3885	0,3861	0,3849	1,7937	71,75
III ^b	0,3527	0,348	0,3456	1,6105	128,84

^a Pengenceran 4 kali

^b Pengenceran 8 kali

^c Setelah dikalikan dengan faktor pengenceran

L.2.6 Data kurva standart secara potensiometri menggunakan ESI formiat tipe kawat terlapis

Tabel L.2.6 Data kurva standart pengukuran kadar formaldehid secara Spektrofotometri

-log [HCOONa]	Pengulangan			E _{rata-rata}
	1	2	3	
4	8	7	9	8,00
3	-30	-34	-31	-31,67
2	-68	-67	-69	-68,00
1	-100	-97	-93	-96,67



Gambar L.2.6 Kurva standart formiat

L.2.7 Data pengukuran formaldehid secara potensiometri menggunakan ESI formiat tipe kawat terlapis

Tabel L.2.7 Pengukuran sampel tahu secara potensiometri

Sampel	Spektrofotometri (ppm)	E1	E2	E3	$E_{rata-rata}$	C (M)	Ppm diperoleh	Potensiometri (ppm) ^a	Perolehan kembali potensiometri (%)
I	29,49	-39	-38	-37	-38,00	0,00174	52,22	222,21	753,51
II	71,75	-33	-34	-33	-33,33	0,00128	38,43	84,27	117,45
III	128,84	-35	-34	-35	-34,67	0,00140	41,95	119,47	92,72

^a Setelah dikalikan faktor pengali

L.2.8 Perhitungan Uji t

Tabel L.3.8a Tabel perhitungan \bar{x} dan S

Sampel	Spektrofotometri		Potensiometri	
	\bar{x}_1	S ₁	\bar{x}_2	S ₂
I	29,49	0,0006	224,94	34,48
II	71,75	0,0089	85,90	14,80
III	128,84	0,0175	121,25	15,81

Kemudian dihitung S_n² dan t hitung menggunakan rumus sebagai berikut :

$$S_p^2 = \frac{(N_1 - 1)S_1^2 + (N_2 - 1)S_2^2}{N_1 + N_2 - 2}$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p \sqrt{\left(\frac{1}{N_1}\right) + \left(\frac{1}{N_2}\right)}}$$

. Dengan demikian didapatkan hasil perhitungan sebagai berikut :

Tabel L.2.8b Hasil perhitungan t hitung

Sampel	T hitung	t tabel
I	9,82	4,6
II	1,66	4,6
III	0,83	4,6