

**Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor
Molecularly Imprinted Polymer (MIP)-Polivinil Alkohol (PVA)-
 Fe_3O_4 Berbasis *Screen Printed Carbon Electrode (SPCE)***

TESIS

Untuk Memenuhi Persyaratan

Memperoleh Gelar Magister Sains dalam Bidang Kimia



oleh:

AFIFAH MUHIMMATUL MUSTAGHFIROH

176090200111005

PROGRAM MAGISTER KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

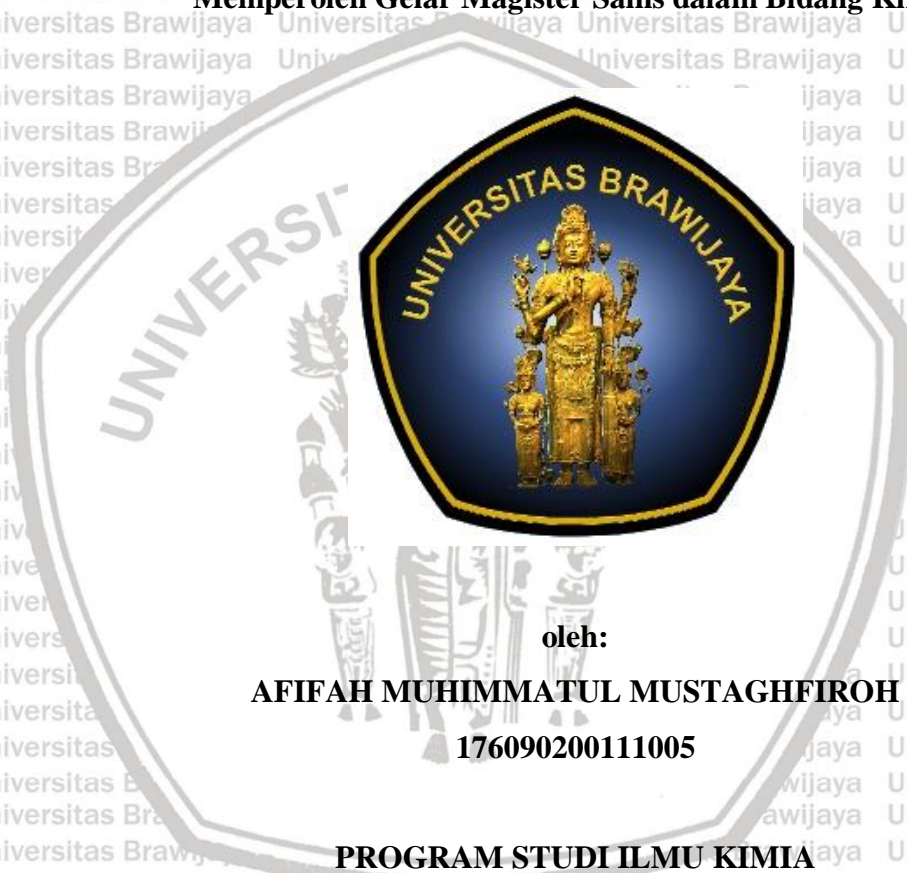
2019

**Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor
*Molecularly Imprinted Polymer (MIP)-Polivinil Alkohol (PVA)-
Fe₃O₄ Berbasis Screen Printed Carbon Electrode (SPCE)***

TESIS

Untuk Memenuhi Persyaratan

Memperoleh Gelar Magister Sains dalam Bidang Kimia



oleh:

AFIFAH MUHIMMATUL MUSTAGHFIROH

176090200111005

PROGRAM STUDI ILMU KIMIA

MINAT KIMIA ANALITIK

PROGRAM MAGISTER KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

2019

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor *Molecularly Imprinted Polymer (MIP)*-Polivinil Alkohol (PVA)-Fe₃O₄ Berbasis *Screen Printed Carbon Electrode (SPCE)*

oleh :

Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh
176090200111005

Telah dipertahankan di depan Majelis Penguji

Pada tanggal 3 Januari 2019

dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains dalam
 bidang Kimia

KOMISI PEMBIMBING

Ketua Komisi

Anggota

Dr. Ani Mulyasuryani, MS
 NIP. 196306281991032001

Dr. Ulfa Andayani, S.Si, M.Si
 NIP. 197009291994122001

Mengetahui,

Program Pascasarjana Fakultas MIPA

Ketua Program Studi S2 Kimia

Siti Mariyah Ulfa, S.Si, M.Sc, Dr.Sc
 NIP. 198104062005022009



Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP)-Polivinil Alkohol (PVA)-Fe₃O₄ Berbasis *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE)

Nama Mahasiswa : Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh

NIM : 176090200111005

Program Studi : S2 Ilmu Kimia

Minat : Kimia Analitik

KOMISI PEMBIMBING

Ketua : Dr. Ani Mulyasuryani, MS

Anggota : Dr. Ulfa Andayani, S.Si, M.Si

TIM DOSEN PENGUJI

Dosen Penguji 1 : Dr. Hermin Sulistyarti

Dosen Penguji 2 : Dr. Sasangka Prasetyawan, MS

Tanggal ujian : 3 Januari 2019



PERNYATAAN ORISINALITAS TESIS

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh

NIM : 176090200111005

Jurusan : Kimia

Judul Tesis : Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor

*Molecularly Imprinted Polymer (MIP)-Polivinil Alkohol (PVA)-
Fe₃O₄ Berbasis Screen Printed Carbon Electrode (SPCE)*

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Sebenar-benarnya bahwa sepanjang pengetahuan saya, di dalam naskah tesis ini tidak terdapat karya ilmiah yang pernah diajukan oleh orang lain untuk memperoleh gelar akademik di suatu Perguruan Tinggi dan tidak dapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis dikutip dalam naskah ini dan disebutkan dalam sumber kutipan dan daftar pustaka.
2. Apabila ternyata di dalam naskah tesis ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur plagiasi, saya bersedia tesis (MAGISTER) dibatalkan, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 3 Januari 2019

Yang Menyatakan,

Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh

NIM.176090200111005

RIWAYAT HIDUP**DATA PRIBADI**

Nama Lengkap : Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh

NIM : 176090200111005

Tempat dan Tanggal Lahir : Blitar, 23 Maret 1995

Alamat : Desa Harjokuncaran RT 11 RW 03, Kecamatan Sumbermanjing Wetan, Kabupaten Malang, Jawa Timur.

Email : amuhimmatul@gmail.com

RIWAYAT PENDIDIKAN

- SDN Harjokuncaran III (2001-2007)
- MTsN Harjokuncaran (2007-2010)
- MAN 1 Kota Malang (2010-2013)
- S1 Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Malang (2013-2017)
- S2 Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Malang (2017-2019).

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis yang berjudul “**Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP)-Polivinil Alkohol (PVA)-Fe₃O₄ Berbasis *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE)**” sebagai salah satu syarat memperoleh gelas Magister Sains bidang Kimia. Keberhasilan ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak, sehingga penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu Dr. Ani Mulyasuryani, MS dan Ibu Dr. Ulfa Andayani, S.Si, M.Si selaku dosen pembimbing yang telah meluangkan waktunya untuk memberikan bimbingan, arahan serta motivasi kepada penulis dalam menyelesaikan tesis.
2. Ibu Dr. Hermin Sulistyarti dan Bapak Dr. Sasangka Prasetyawan, MS selaku dosen penguji yang telah meluangkan waktunya untuk memberikan masukan dan saran sehingga membuat tesis ini menjadi lebih baik.
3. Laboran dan Staf Jurusan Kimia yang telah memberikan pelayanan terbaik sehingga tesis ini dapat terselesaikan.
4. Bapak Idris dan Ibu Siti Mardiyah selaku orang tua penulis yang telah memberikan dukungan baik secara moril maupun materil sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini dengan baik.
5. Saudara penulis, Nadia Farah, Laila Safira dan Yohan Azra yang telah memberikan dukungan dalam menyelesaikan tesis.
6. Tim riset penulis, Anisa Resti, Dhody Pazar R., Desta Enggar D., dan Elvian Eka K. yang telah banyak membantu dalam proses penyelesaian tesis.
7. Sahabat penulis, Arlita Dwi Agustine, dan Imam Riva'I yang telah memberikan dukungan moril bagi penulis dalam menyelesaikan tesis ini.
8. Teman terbaik penulis, Nur Hasanah Pratiwi, Edi Haryanto, dan Abdul Malik Bahrudin yang telah memberikan dukungan moril maupun bantuan kepada penulis dalam menyelesaikan tesis.
9. Keluarga Besar AM's Students 2012, Aulia Ayuning Tyas, Zuhrotul Aini, dan Noerma Juli A. yang telah memberikan saran dan dukungan dalam menyelesaikan tesis.

10. Rekan-rekan pascasarjana angkatan 2016, 2017 dan 2018 khususnya saudari Tinok Dwi A., Aulin Risyda F, dan Alfi Salamah yang telah memberikan dukungan, motivasi serta bantuan kepada penulis.

Malang, 3 Januari 2019

Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh



RINGKASAN

Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh, Program Pascasarjana Universitas Brawijaya, Januari 2019. Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP)-Polivinil Alkohol (PVA)-Fe₃O₄ Berbasis *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE)

Komisi Pembimbing, Ketua : Dr. Ani Mulyasuryani, MS, Anggota : Dr. Ulfa Andayani, S.Si, M.Si

Kata Kunci : klorpirifos, sensor kimia, *molecularly imprinted polymer*, *screen printed carbon electrode*

Klorpirifos merupakan senyawa kimia yang umum digunakan sebagai insektisida. Klorpirifos di dalam tanah cenderung terpartisi dari fasa air ke fasa organik, sehingga residu klorpirifos dapat ditemukan pada hasil pertanian. Jika konsentrasi klorpirifos pada hasil pertanian berlebih dan dikonsumsi oleh manusia, maka akan menimbulkan berbagai penyakit. Sensor kimia adalah salah satu metode yang dapat dikembangkan untuk menganalisis konsentrasi klorpirifos. Secara umum, sensor kimia hanya digunakan untuk menentukan konsentrasi suatu ion, sedangkan sebagian besar senyawa berbahaya seperti klorpirifos tidak dapat terdisosiasi membentuk ion-ionnya. Pada penelitian ini telah dikembangkan sensor kimia menggunakan reseptor *molecularly imprinted polymer* (MIP)-PVA-Fe₃O₄ untuk mendeteksi molekul klorpirifos. Kinerja dari sensor klorpirifos dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti penambahan konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat dalam MIP, pH larutan, dan lingkungan elektrolit. Oleh karena itu, pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh penambahan konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat dalam MIP terhadap kepekaan sensor serta pengaruh pH larutan dan lingkungan elektrolit terhadap sinyal.

Pembuatan sensor klorpirifos diawali dengan mempelajari pengaruh konsentrasi klorpirifos dalam MIP terhadap kepekaan sensor. Klorpirifos dengan konsentrasi 0, 0,05, 0,1, 0,5, dan 1 % (b/b) dicampur dengan asam sitrat, polivinil alkohol, glutaraldehid, dan suspensi Fe₃O₄. Kemudian, sebanyak 5 µL MIP-PVA-Fe₃O₄ dilapiskan pada permukaan elektroda kerja *screen printed carbon electrode* (SPCE). SPCE tersebut dikeringkan pada temperatur 50 °C selama 60 menit dan dihubungkan dengan potensiometer. Pengukuran sinyal dilakukan dengan

mengukur larutan klorpirifos 10^{-13} - 10^{-6} M. Sinyal dibaca setiap 10 detik selama 3 menit. Tahapan yang sama dalam mempelajari pengaruh klorpirifos pada MIP juga dilakukan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi asam sitrat pada MIP.

Konsentrasi asam sitrat yang digunakan adalah 9,2, 16,8, dan 23,3 % (b/b).

Konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat yang optimum digunakan untuk mempelajari pengaruh pH dan lingkungan elektrolit dalam larutan uji menggunakan reseptor MIP-PVA- Fe_3O_4 . Pengaruh pH dikaji dengan mengukur larutan klorpirifos 10^{-13} - 10^{-6} M pada pH 3-6 yang diatur dengan HCl 0,1 M. Sementara itu, pengaruh elektrolit dipelajari dengan mengukur larutan klorpirofos 10^{-13} - 10^{-6} M dalam HCl pH 6, buffer fosfat pH 6, dan buffer fosfat-KCl pH 6.

Berdasarkan hasil penelitian, kepekaan sensor meningkat dari konsentrasi klorpirifos 0% hingga 0,1 % (b/b) dan menurun pada konsentrasi klorpirifos lebih dari 0,1 % (b/b). Hal tersebut karena klorpirifos yang berlebih dapat menghalangi situs-situs interaksi dalam MIP. Penggunaan klorpirifos 0,1 % (b/b) menghasilkan kepekaan sensor terbaik yaitu 16,96 mV/dekade dengan RSD 4,4 %. Sementara itu, kepekaan sensor menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi asam sitrat yang digunakan. Penurunan kepekaan sensor dikarenakan oleh menurunnya derajat pengembangan dari MIP. Kepekaan sensor terbaik yaitu 19,97 mV/dekade dengan RSD 5,6 % dihasilkan pada saat menggunakan asam sitrat 9,2 % (b/b). Hasil uji pengaruh pH menunjukkan adanya penurunan besaran sinyal seiring dengan penurunan pH sebagai akibat terbentuknya molekul klorpirifos bermuatan positif. pH 6 menghasilkan kepekaan sensor terbaik yaitu 11,6 mV/dekade dengan RSD 7,9 %. Selain itu, pengukuran sinyal dalam HCl pH 6 menghasilkan sinyal terbesar sebagai akibat dari rendahnya kapasitansi yang dihasilkan. Kinerja sensor terbaik dihasilkan pada pengukuran menggunakan buffer fosfat pH 6 dengan nilai kepekaan 33 mV/dekade pada rentang konsentrasi 10^{-8} – 10^{-13} M dan waktu respon 150 detik.

SUMMARY

Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh, Magister Program of Brawijaya of University, January 2019, Development of Chlorpyrifos Sensor using Receptor of Molecularly Imprinted Polymer (MIP)-Polyvinyl Alcohol (PVA)-Fe₃O₄ Based Screen-Printed Carbon Electrode (SPCE).

Supervisor: Dr. Ani Mulyasuryani, MS, Co-Supervisor: Dr. Ulfa Andayani, S.Si, M.Si

Keyword: chlorpyrifos, chemical sensor, molecularly imprinted polymer, screen printed carbon electrode

Chlorpyrifos is a chemical compound commonly used as an insecticide. This compound tends to be partitioned from the water phase to the organic phase in the soil, leading to the accumulation in agricultural products. Excess chlorpyrifos concentrations in agricultural products that consumed by humans will cause various diseases. Chemical sensor is one of the methods used to analyze chlorpyrifos concentrations. Chemical sensor is generally used to determine the concentration of an ion, whereas most of harmful compounds such as chlorpyrifos cannot dissociate to form ions. In this study, chemical sensor had been developed using a molecularly imprinted polymer (MIP)-PVA-Fe₃O₄ receptor to detect chlorpyrifos molecules. The performance of the chlorpyrifos sensor is influenced by several factors such as the addition of chlorpyrifos and citric acid concentrations in MIP, pH, and electrolyte environment. Therefore, the aim of this study was to investigate the effect of the concentrations of chlorpyrifos and citric acid added in MIP on the sensor's sensitivity and the effect of the pH and the electrolyte environment of the solution on the signal.

The fabrication of the chlorpyrifos sensor was done by studying the effect of chlorpyrifos concentration in MIP on sensor's sensitivity. Chlorpyrifos with concentrations of 0, 0.05, 0.1, 0.5, and 1% (w/w) were mixed with citric acid, polyvinyl alcohol, glutaraldehyde, and Fe₃O₄ suspension. Then, 5 μ L of MIP-PVA-Fe₃O₄ were coated on the surface of the screen printed carbon electrode (SPCE) working electrode. The SPCE was dried at 50 °C for 60 minutes and connected to a potentiometer. Signal measurement was done by measuring 10⁻³-10⁻⁶ M chlorpyrifos solution. The signal was read every 10 seconds for 3 minutes. The same steps were repeated to observing the effect of citric acid concentrations. The

concentrations of citric acid used were 9.2, 16.8, and 23.3 % (w/w). The optimum results of chlorpyrifos and citric acid concentrations were used to study the effect of pH and electrolyte environment in the test solution using MIP-PVA-Fe₃O₄. The effect of pH was assessed by measuring 10¹³-10⁻⁶M chlorpyrifos solution at pH 3-6 adjusted by adding 0.1 M HCl solution. Meanwhile, the effect of electrolytes was studied by measuring 10¹³-10⁻⁶ M chlorpyrifos solution in HCl pH 6, phosphate buffer pH 6, and phosphate-KCl buffer pH 6.

The results showed that the sensor's sensitivity increased from chlorpyrifos concentration 0% to 0.1% (w/w) and decreased at chlorpyrifos concentrations greater than 0.1% (w/w). This is caused by the excess chlorpyrifos in MIP may block interaction sites. The use of 0.1% (w/w) chlorpyrifos produced the best sensor sensitivity of 16.96 mV/decade with RSD 4.4%. Meanwhile, the sensor's sensitivity decreases along with the increase in concentration of citric acid in MIP. The decrease in sensor's sensitivity is caused by a decrease in the MIP's swelling degree. The best sensor sensitivity, 19.97 mV/decade with RSD 5.6% was produced at the 9.2% (w/w) citric acid. Furthermore, the results of the effect of pH on signals indicate that the signal decrease along with the decrease in pH due to the formation of positive-charged chlorpyrifos molecules. pH 6 produced the best sensor's sensitivity of 11.6 mV/decade with RSD 7.9%. In addition, measuring signals in pH 6 HCl produces the largest signal as a result of small capacitance generated. The best sensor performance was produced using phosphate buffer pH 6 with the sensitivity of 33 mV/decade in concentration range of 10⁻⁸ – 10⁻¹³ M and response time of 150 seconds.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, karena atas limpahan rahmat, taufiq, hidayah serta karunia-Nya, tesis yang berjudul **“Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP)-Polivinil Alkohol (PVA)-Fe₃O₄ Berbasis *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE)”** dapat diselesaikan dengan baik oleh penulis. Tesis ini ditulis sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains dalam bidang Kimia di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya.

Penulis berharap dengan adanya tesis ini dapat memberikan wawasan khususnya mengenai sensor klorpirifos. Untuk mendapatkan tesis yang baik, penulis telah melakukan banyak perbaikan. Namun, tidak menutup kemungkinan pada tesis ini masih terdapat kesalahan dalam penulisan. Oleh karena itu, penulis mohon maaf apabila dalam penyusunan tesis ini masih terdapat kekurangan.

Malang, 3 Januari 2019

Afifah Muhimmatul Mustaghfiroh

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN TESIS	ii
IDENTITAS PENGUJI TESIS	iii
PERNYATAAN ORISINALITAS TESIS	iv
RIWAYAT HIDUP	v
UCAPAN TERIMA KASIH	vi
RINGKASAN	viii
SUMMARY	x
KATA PENGANTAR	xii
DAFTAR ISI.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR GAMBAR.....	xvi
DAFTAR ISTILAH	xviii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah.....	4
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Sensor Kimia.....	5
2.2 <i>Molecularly Imprinted Polymer</i> (MIP)-PVA.....	8
2.3 Sifat – Sifat Fe ₃ O ₄ Secara Elektrokimia.....	11
2.4 Sensor Klorpirifos	15
BAB III KONSEP PENELITIAN	17
3.1 Kerangka Konsep	17
3.2 Kerangka Operasional.....	21
3.3 Hipotesis.....	22
BAB IV METODOLOGI	23



4.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	23
4.2 Alat dan Bahan.....	23
4.3 Tahapan Penelitian.....	23
4.3.1 Pembuatan Sensor Klorpirifos.....	23
4.3.2 Pengukuran Sinyal.....	24
4.3.3 Karakterisasi Sensor Klorpirifos.....	24
4.3.4 Analisis Klorpirifos pada Hasil Pertanian.....	24
4.4 Prosedur Kerja.....	24
4.4.1 Pengaruh Konsentrasi Klorpirifos dalam MIP-PVA-Fe ₃ O ₄	24
4.4.2 Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat dalam MIP-PVA-Fe ₃ O ₄	24
4.4.3 Pelapisan MIP-PVA-Fe ₃ O ₄	24
4.4.4 Pengukuran Sinyal.....	25
4.4.5 Karakterisasi Sensor Klorpirifos.....	25
4.4.6 Analisis Klorpirifos pada Hasil Pertanian.....	25
4.5 Pengolahan Data.....	25
BAB V PEMBAHASAN.....	28
5.1 Pengaruh Konsentrasi Klorpirifos dalam MIP-PVA-Fe ₃ O ₄ Terhadap Kepekaan Sensor.....	28
5.2 Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat dalam MIP-PVA-Fe ₃ O ₄ Terhadap Kepekaan Sensor.....	31
5.3 Karakterisasi Sensor Klorpirifos.....	34
5.3.1 Pengaruh pH.....	34
5.3.2 Pengaruh Lingkungan Elektrolit.....	37
BAB VI PENUTUP.....	41
6.1 Kesimpulan.....	41
6.2 Saran.....	41
DAFTAR PUSTAKA.....	42
LAMPIRAN.....	49



DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 4.1 Komposisi Membran PVA-Fe₃O₄ / Klorpirifos 24



DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 2.1 Mekanisme Pembentukan Sinyal..... 8

Gambar 2.2 Struktur Polivinil Alkohol (PVA)..... 8

Gambar 2.3 Proses Ikat Silang antara Glutaraldehyd dan PVA dalam Su-
asana Asam..... 9

Gambar 2.4 Struktur Asam Sitrat 10

Gambar 2.5 Mekanisme Pembuatan MIP-PVA-Fe₃O₄..... 11

Gambar 2.6 (a) Pengaruh Fe₃O₄ Terhadap Kapasitansi Spesifik, (b) Pen-
ngaruh Fe₃O₄ Terhadap Konduktivitas 13

Gambar 2.7 Pengaruh pH Terhadap Bentuk Fe₃O₄ 14

Gambar 2.8 Struktur Klorpirifos 15

Gambar 3.1 Mekanisme Pembentukan Sinyal pada Sensor Klorpirifos .. 18

Gambar 5.1.1 Kurva Hubungan–log[Klorpirifos] terhadap Sinyal pada
Lima Elektroda Berbeda dengan Konsentrasi Klorpirifos 0,
0,05, 0,1, 0,5, dan 1% (b/b)..... 28

Gambar 5.1.2 Kurva Hubungan Konsentrasi Klorpirifos dalam MIP ter-
hadap Kepekaan Sensor pada Lima Elektroda Berbeda dengan
Konsentrasi Klorpirifos 0, 0,05, 0,1, 0,5, dan 1% (b/b)..... 29

Gambar 5.1.3 Ilustrasi Pengaruh Konsentrasi Klorpirifos yang Mengha-
silkan (a). Kepekaan Tinggi; (b) Kepekaan Rendah..... 30

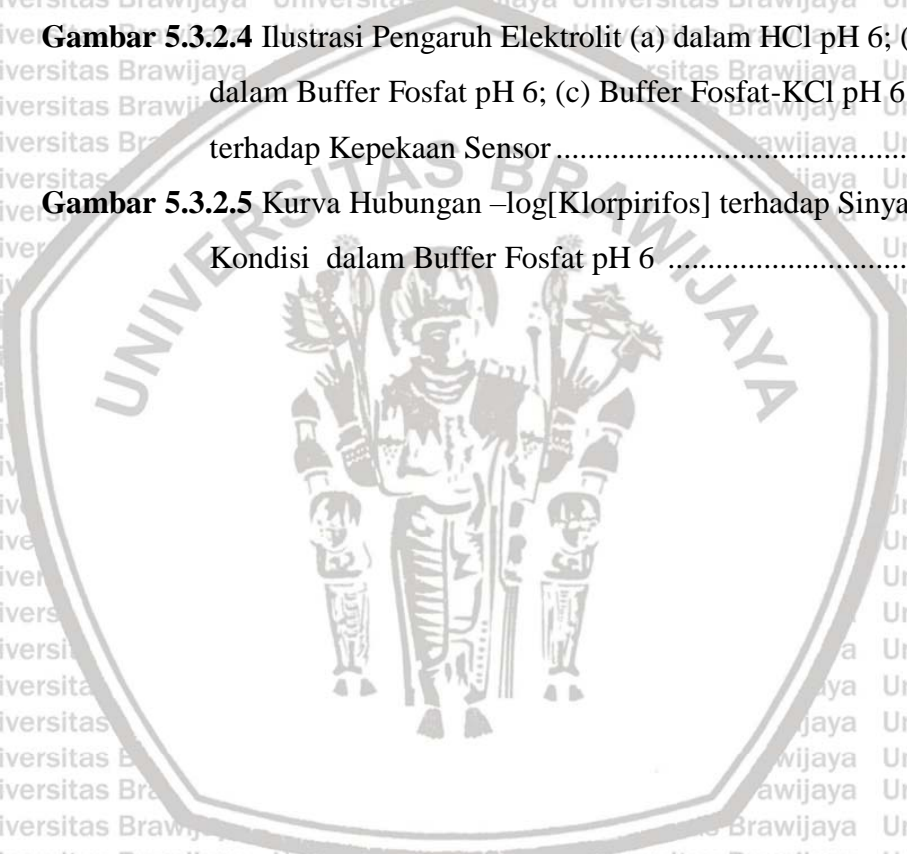
Gambar 5.2.1 Kurva Hubungan –log[Klorpirifos] terhadap Sinyal pada
Tiga Elektroda Berbeda dengan Konsentrasi Asam Sitrat 9,2,
16,8, dan 23,3% (b/b)..... 32

Gambar 5.2.2 Kurva Hubungan Konsentrasi Asam Sitrat dalam MIP ter-
hadap Kepekaan Sensor pada Tiga Elektroda Berbeda dengan
Konsentrasi Asam Sitrat 9,2, 16,8, dan 23,3% (b/b)..... 33

Gambar 5.3.1.1 Kurva Hubungan –log[Klorpirifos] terhadap Sinyal pada
Satu Elektroda untuk Mengukur Larutan Klorpirifos dengan
pH 3, 4, 5, dan 6 35

Gambar 5.3.1.2 Mekanisme Pembentukan Molekul Klorpirifos Bermua-

tan Positif	36
Gambar 5.3.1.3 Kurva Hubungan pH Larutan Terhadap Kepekaan Sensor	36
Gambar 5.3.2.1 Kurva Hubungan $-\log[\text{Klorpirifos}]$ terhadap Sinyal pada Larutan Uji dalam Air (pH 6,7) dan KCl 10^{-5} M (pH 7,08) ..	37
Gambar 5.3.2.2 Kurva Hubungan $-\log[\text{Klorpirifos}]$ terhadap Sinyal pada Larutan Uji dalam HCl pH 6, Buffer Fosfat pH 6, dan Buffer Fosfat-KCl pH 6	38
Gambar 5.3.2.3 Kurva Hubungan Lingkungan Elektrolit terhadap Kepekaan Sensor	38
Gambar 5.3.2.4 Ilustrasi Pengaruh Elektrolit (a) dalam HCl pH 6; (b) dalam Buffer Fosfat pH 6; (c) Buffer Fosfat-KCl pH 6 terhadap Kepekaan Sensor	39
Gambar 5.3.2.5 Kurva Hubungan $-\log[\text{Klorpirifos}]$ terhadap Sinyal pada Kondisi dalam Buffer Fosfat pH 6	40



DAFTAR ISTILAH

Singkatan/Istilah

Keterangan

% b/b

Persen berat per berat

SPCE

Screen printed carbon electrode

MIP

Molecularly imprinted polymer

AIBN

Azobisbutironitril

EGDMA

Etilen glikol dimetakrilat

PVA

Polivinil Alkohol



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Klorpirifos merupakan senyawa kimia yang umum digunakan dalam pertanian sebagai insektisida [1]. Batas maksimum residu klorpirifos dalam hasil panen berupa seledri yaitu 0,5 mg/kg [2]. Residu klorpirifos yang berlebih di dalam hasil panen dan dikonsumsi oleh manusia dapat menghambat aktivitas enzim asetilkolin esterase, sehingga menimbulkan berbagai penyakit [3]. Dengan demikian, dibutuhkan suatu metode untuk memantau kadar klorpirifos dalam hasil pertanian secara berkala. Salah satu metode yang dapat dikembangkan adalah sensor kimia.

Sensor kimia merupakan suatu perangkat yang dapat merubah sifat fisika atau kimia analit menjadi suatu sinyal yang sebanding dengan konsentrasi analit. Sensor kimia terdiri dari reseptor, transduser, dan detektor. Reseptor berperan penting dalam pengembangan sensor kimia karena mampu mengenali analit secara spesifik. Pada umumnya, reseptor yang sering digunakan adalah membran selektif yang meliputi membran gelas, membran padat, membran cair, membran gas, dan membran terlapis [4]. Namun, membran selektif lebih banyak digunakan untuk mendeteksi ion, sedangkan senyawa kimia berbahaya seperti klorpirifos sulit terdisosiasi membentuk ion-ionnya. Berdasarkan hal tersebut, pada penelitian ini akan dikembangkan suatu sensor untuk mendeteksi klorpirifos dalam bentuk molekul. Salah satunya yaitu menggunakan reseptor *molecularly imprinted polymer* (MIP).

Pada tahun 2015, Li *et.al* telah mengembangkan sensor potensiometri untuk mendeteksi klorpirifos [5]. Dalam penelitian tersebut, sensor diintegrasikan dengan ekstraksi fasa padat berbasis MIP. Proses ekstraksi fasa padat bertujuan untuk prekonsentrasi klorpirifos. Klorpirifos dideteksi menggunakan sensor potensiometri dengan adanya ion 3,5,6-trikloropiridoksiasetat sebagai penukar anion dalam membran. Penggunaan MIP dalam penelitian tersebut belum diaplikasikan secara langsung sebagai reseptor. Oleh karena itu, pada penelitian ini MIP akan digunakan sebagai reseptor yang dilapiskan secara langsung pada sen-

sor kimia.

Secara umum, MIP tersusun atas monomer fungsional, pereaksi pengikat silang, dan molekul tercetak [6]. Menurut Croitoru *et. al* (2009), MIP juga dapat dibuat menggunakan polimer. Penggunaan polimer dalam pembuatan MIP dapat menghasilkan teknik pembuatan MIP yang lebih sederhana dan cepat. Salah satu polimer yang dapat digunakan adalah polivinil alkohol (PVA). PVA dapat digunakan sebagai polimer dalam pembuatan MIP karena PVA bersifat polar [7].

Pereaksi pengikat silang yang digunakan pada penelitian ini adalah glutaraldehid. PVA yang terikat silang pada glutaraldehid menghasilkan membran yang tidak terlalu kaku dan fluks yang baik [8]. Untuk mempercepat proses ikat silang antara PVA dan glutaraldehid, digunakan katalis asam sitrat. Asam sitrat menyediakan ion H^+ . Ion H^+ memfasilitasi pembentukan jembatan asetal dalam ikatan silang antara PVA dan glutaraldehid [9]. Molekul tercetak yang digunakan adalah klorpirifos. Molekul tercetak dalam MIP berperan sebagai bahan aktif. Bahan aktif merupakan suatu senyawa yang sama dengan analit [10]. Adanya bahan aktif dapat berfungsi untuk mengenali analit secara selektif [11].

Penambahan material pendukung Fe_3O_4 dalam pengembangan sensor kimia telah banyak dikembangkan. Fe_3O_4 merupakan suatu material yang bersifat paramagnetik, konduktif, dan pseudokapasitif [12]. Modifikasi MIP dengan Fe_3O_4 telah digunakan untuk mendeteksi gemifloksasin mesilat [13], glisofat [14] dan hidroklorotiazida [15]. Penambahan Fe_3O_4 ke dalam reseptor merupakan suatu langkah untuk meningkatkan konduktivitas membran [16] dan kepekaan dari sensor kimia [17]. Oleh sebab itu, pada penelitian ini digunakan reseptor MIP-PVA- Fe_3O_4 yang dilapiskan pada permukaan elektroda kerja *screen printed carbon electrode* (SPCE) untuk mendeteksi molekul klorpirifos. Kelebihan dari penggunaan SPCE antara lain mempunyai latar arus yang rendah, kisaran potensial yang lebar, bersifat *inert* terhadap bahan kimia, serta dapat diaplikasikan untuk berbagai macam deteksi analit [18]. Selain itu, penggunaan *screen printed carbon electrode* (SPCE) hanya membutuhkan volume sampel dalam skala mikro [19].

Sinyal berupa potensial sel dihasilkan dari beda potensial antara elektroda kerja dengan elektroda pembanding Ag/AgCl [20]. Ketika larutan diteteskan pada elektroda kerja dan pembanding, klorpirifos dalam larutan akan secara spesifik

berinteraksi dengan klorpirifos yang tercetak dalam MIP pada elektroda kerja. Interaksi tersebut menghasilkan beda potensial membran sebagai akibat perbedaan konsentrasi antara klorpirifos di dalam dan di luar membran. Kemudian sinyal diteruskan ke transduser dan terbaca pada detektor. Secara umum, kinerja sensor meliputi waktu respon, kisaran konsentrasi, dan kepekaan sensor [21].

Kepekaan sensor dapat dipengaruhi oleh komposisi membran. Komposisi membran yang tidak sesuai dapat menurunkan kepekaan sensor [22]. Konsentrasi klorpirifos dalam MIP yang berlebih dapat menghalangi situs-situs interaksi dalam MIP, sehingga kepekaan sensor menurun [22]. Selain itu, penambahan asam sitrat dengan konsentrasi tinggi berperan dalam penurunan derajat pengembangan dan menyebabkan penurunan kepekaan sensor [23]. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat dalam MIP terhadap kepekaan sensor.

Kinerja sensor klorpirifos juga dipengaruhi oleh pH larutan. pH larutan dapat mempengaruhi bentuk molekul klorpirifos yang dideteksi karena adanya gugus nukleofilik pada molekul klorpirifos. Gugus nukleofilik pada molekul klorpirifos dapat menarik ion H^+ membentuk molekul bermuatan positif [24]. Sementara itu, elektrolit dalam larutan juga mempengaruhi kinerja sensor. Pengaruh lingkungan elektrolit berkaitan dengan jumlah ion. Adanya Fe_3O_4 dalam membran MIP dapat menarik ion-ion dalam larutan membentuk lapisan ganda listrik (*electrical double layer*) [12]. Lapisan ganda listrik tersebut dapat menimbulkan kapasitansi pada permukaan reseptor dan mempengaruhi pembentukan sinyal. Dengan demikian, pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH dan elektrolit terhadap kinerja sensor.

1.2 Rumusan Masalah

1. Bagaimana pengaruh konsentrasi klorpirifos pada MIP-PVA- Fe_3O_4 terhadap kepekaan sensor?
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi asam sitrat pada MIP-PVA- Fe_3O_4 terhadap kepekaan sensor?
3. Bagaimana kinerja sensor klorpirifos pada konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat dalam MIP-PVA- Fe_3O_4 yang optimum?

1.3 Batasan Masalah

1. Elektroda yang digunakan adalah *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE).
2. Elektroda pembanding yang digunakan adalah elektroda pembanding Ag/AgCl.
3. Konsentrasi Fe_3O_4 yang ditambahkan dalam membran adalah 0,5 % (b/b).
4. Membran MIP-PVA- Fe_3O_4 yang dilapiskan sebanyak 5 μL .

1.4 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pengaruh konsentrasi klorpirifos dalam MIP-PVA- Fe_3O_4 terhadap kepekaan sensor.
2. Mengetahui pengaruh konsentrasi asam sitrat dalam MIP-PVA- Fe_3O_4 terhadap kepekaan sensor.
3. Mengetahui kinerja sensor klorpirifos pada konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat dalam MIP-PVA- Fe_3O_4 yang optimum.

1.5 Manfaat Penelitian

1. Hasil penelitian diharapkan dapat memberikan informasi baru mengenai pembuatan sensor klorpirifos dan kinerja sensor berdasarkan penambahan bahan aktif klorpirifos dan asam sitrat yang optimum.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sensor Kimia

Sensor merupakan suatu perangkat untuk mendeteksi perubahan sifat fisika atau kimia dari suatu analit. Sensor terdiri dari tiga jenis yaitu sensor fisika, sensor kimia, dan biosensor. Sensor kimia merupakan sebuah perangkat yang merespon analit secara selektif dengan adanya perubahan kimia baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Secara umum, sensor kimia terdiri dari transduser, reseptor, dan detektor [25].

Transduser merupakan bagian dari sensor yang berfungsi untuk mengubah perubahan fisika atau kimia ke dalam sinyal listrik. Salah satu jenis transduser elektrokimia adalah transduser potensiometri. Pada penggunaan transduser potensiometri, proses penentuan analit didasarkan pada pengukuran potensial sel ketika tidak ada arus yang mengalir. Potensial sel yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi analit yang diukur. Sensor kimia yang menggunakan transduser potensiometri dikenal sebagai sensor potensiometri [25].

Reseptor merupakan bagian terpenting dari sensor kimia yang berfungsi untuk merespon analit secara selektif. Reseptor yang telah dikembangkan meliputi reseptor membran selektif, enzim, antibodi, asam nukleat, dan jaringan [25]. Pada umumnya, reseptor yang sering digunakan adalah membran selektif yang meliputi membran gelas, membran padat, membran cair, membran gas dan membran terlapis [4]. Di dalam membran terdapat bahan aktif yang sama dengan analit dan berfungsi untuk mengenali analit secara spesifik [10]. Salah satu membran selektif yang telah banyak dikembangkan adalah *molecularly imprinted polymer* (MIP). MIP telah banyak dikembangkan untuk meningkatkan selektivitas dari sensor kimia [17].

Sensor kimia menggunakan MIP sebagai reseptor telah banyak dikembangkan. Pada tahun 2008, Javanbakht *et.al* telah mengembangkan sensor kimia untuk mendeteksi hidroksizin. Dalam sensor kimia tersebut, MIP dibuat dari asam metakrilat sebagai monomer fungsional, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai pengikat silang, 2,2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) sebagai inisiator dan hidroksizin sebagai molekul tercetak. Dengan menggunakan metode ini, massa hi-

idoksizin dalam sampel tablet obat yang dihasilkan adalah $34,1 \pm 1,8$ mg, sedangkan dengan metode HPLC adalah $35,7 \pm$ mg. Selain itu, waktu respon yang dihasilkan menggunakan metode ini adalah 15 detik. [26]. Dengan demikian, sensor kimia menggunakan reseptor MIP dapat dikembangkan untuk mendeteksi analit secara cepat dan sensitif.

Pada tahun selanjutnya, Liang, *et.al* (2012) juga telah mengembangkan sensor kimia berbasis reseptor MIP untuk mendeteksi klenbuterol pada urin babi. MIP dibuat dari asam metakrilat dan metil metakrilat sebagai monomer fungsional, divinilbenzen sebagai pengikat silang, trimetilolpropana trimetakrilat, 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) sebagai inisiator dan klenbuterol sebagai molekul tercetak. Dengan menggunakan metode ini dihasilkan presentase *recovery* sebesar 98%-107% dan waktu respon kurang dari 5 detik. [22]. Hal tersebut menunjukkan bahwa sensor kimia menggunakan reseptor MIP dapat digunakan untuk mendeteksi analit secara sensitif dan cepat.

Penyusun sensor lainnya adalah detektor. Detektor merupakan suatu perangkat yang berfungsi untuk menampilkan sinyal [25]. Selain itu, pada pengembangan sensor kimia juga diperlukan elemen pendukung seperti konduktor yang berfungsi untuk menghubungkan reseptor pada detektor. Karbon merupakan salah satu jenis konduktor yang sering digunakan dalam pengembangan sensor. Sebagian besar konduktor karbon ditemukan dalam bentuk karbon tercetak atau dapat disebut *screen printed carbon electrode* (SPCE). SPCE tersusun atas elektroda indikator dan elektroda pembanding Ag/AgCl. Kelebihan dari SPCE antara lain mempunyai latar arus yang rendah, kisaran potensial yang lebar, bersifat *inert* terhadap bahan kimia, serta dapat diaplikasikan untuk berbagai macam deteksi analit [18].

Dalam sensor kimia, sinyal dihasilkan dari persamaan sebagai berikut

(Harvey, 2000):

$$E_{sel} = E_{mem} - E_{ref} + E_j \quad (2.1)$$

E_{mem} merupakan potensial yang melewati membran. Karena potensial pembanding dan potensial *liquid junction* konstan, sehingga perubahan yang terjadi pada sinyal hanya disebabkan oleh potensial pada membran E_{mem} .

$$E_{mem} = E_{asym} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A]_{dalam}}{[A]_{luar}} \quad (2.2)$$

R, T dan F secara berurutan adalah konstanta gas, temperatur absolute, dan konstanta faraday. $[A]_{\text{luar}}$ dan $[A]_{\text{dalam}}$ adalah konsentrasi analit di dalam dan diluar membran, sedangkan z adalah muatan dari analit. Ketika $[A]_{\text{luar}}$ dan $[A]_{\text{dalam}}$ sama seharusnya E_{mem} bernilai nol. Namun, E_{mem} tidak bernilai nol yang disebabkan karena adanya potensial asimetrik. Oleh karena harga E_{asym} , E_{ref} , E_{ij} , dan konsentrasi analit dalam membran tetap, maka persamaan E_{sel} adalah sebagai berikut:

$$E_{\text{sel}} = K - \frac{0.05916}{z} \log[A]_{\text{dalam}} \quad (2.3)$$

$$E_{\text{sel}} = K + \frac{0.05916}{z} \log[A]_{\text{luar}} \quad (2.4)$$

Sinyal untuk analit dalam bentuk anion dihasilkan berdasarkan persamaan 2.3, sedangkan persamaan 2.4 digunakan untuk analit dalam bentuk kation. Bentuk dari suatu analit tergantung pada pH larutan [11].

Besaran sinyal dapat dipengaruhi oleh terbentuknya lapisan ganda listrik pada permukaan membran. Lapisan ganda listrik yang terbentuk menghasilkan kapasitansi. Besaran kapasitansi yang dihasilkan di dasarkan pada persamaan berikut[28]:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_w \sin ha}{\left(\frac{1}{K}\right) \alpha} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{4.31 \times 10^{-8}}{\left(\frac{z}{\mu}\right)^{0.5}} \quad (2.6)$$

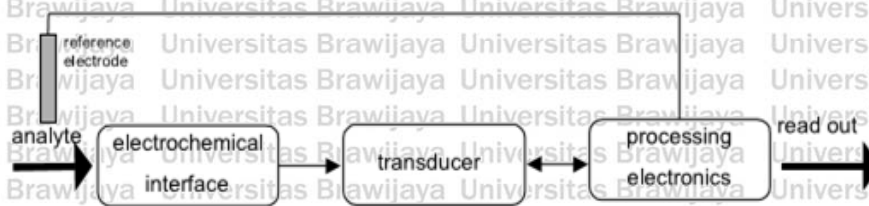
Menurut persamaan 2.5 dan 2.6, besaran kapasitansi (C) yang dihasilkan dipengaruhi oleh kekuatan ion (μ). Besaran kapasitansi meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi elektrolit di dalam larutan.

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_w \sin ha + 2}{\left(\frac{1}{K}\right) C} = \frac{E_m}{2\left(\frac{RT}{F}\right)} \quad (2.7)$$

Berdasarkan persamaan 2.7, beda potensial membran (E_m) yang dihasilkan dipengaruhi oleh kapasitansi. Beda potensial membran berbanding terbalik dengan kapasitansi yang dihasilkan pada permukaan membran [28].

Proses pembentukan sinyal ditunjukkan oleh gambar 2.1. Analit yang diukur akan berinteraksi dengan permukaan reseptor (*electrochemical interface*) yang dapat mengenali analit secara spesifik. Informasi pada permukaan reseptor diteruskan ke transduser sehingga terjadi perubahan muatan pada permukaan transduser dan menyebabkan perubahan potensial. Perubahan ini diukur terhadap

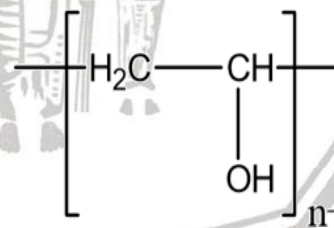
potensial pembanding Ag/AgCl. Selanjutnya perubahan tersebut diteruskan kepada detektor dan diubah menjadi besaran sinyal yang dapat dibaca [27].



Gambar 2.1 Mekanisme pembentukan sinyal [27]

2.2 Molecularly Imprinted Polymer (MIP)-PVA

Molecularly imprinted polymer (MIP) merupakan suatu teknik pencetakan molekul ke dalam matriks polimer. Secara umum, MIP terdiri dari monomer fungsional, pereaksi pengikat silang, dan molekul tercetak [6]. Namun, penggunaan monomer fungsional membutuhkan pelarut organik, sehingga tidak dapat digunakan dalam pengembangan sensor. Penggunaan monomer fungsional dapat diganti dengan menggunakan polimer. Salah satu polimer yang dapat digunakan adalah polivinil alkohol (PVA). Kelebihan dari PVA adalah bersifat biokompatibel, biodegradable, dan bersifat polar karena mempunyai gugus -OH [7]. Dalam pengembangan sensor, MIP digunakan untuk meningkatkan selektifitas dari sensor [17].



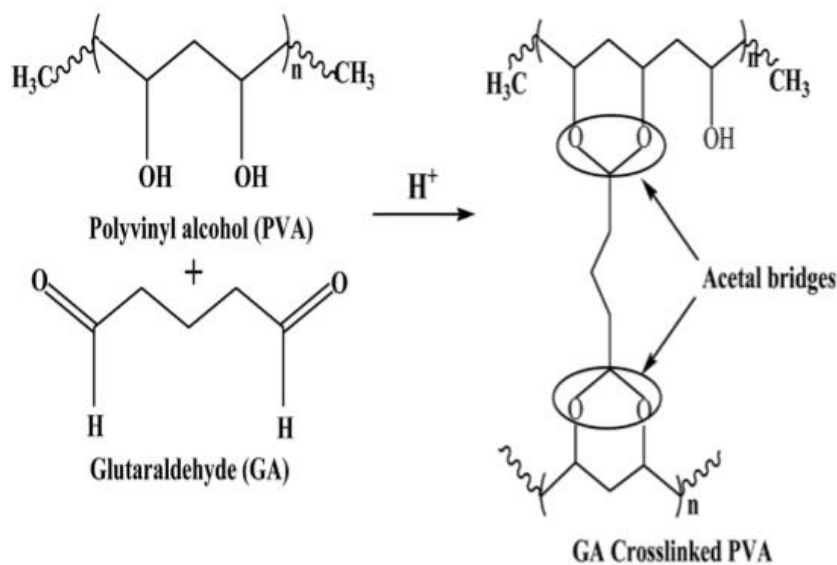
Gambar 2.2 Struktur Polivinil Alkohol (PVA) [7]

Polivinil alkohol (PVA) merupakan polimer yang tersusun atas monomer 1,3-diglikol. Polivinil alkohol terbuat dari hidrolisis polivinil asetat. PVA dapat diubah menjadi membran dengan tingkat hidrofilisitas dan biokompatibilitas yang diinginkan [29]. Polivinil alkohol mempunyai struktur seperti gambar 2.2. Menurut Ahmad *et.al* (2012), polivinil alkohol (PVA) mempunyai kekuatan mekanik dan kestabilan terhadap pH yang tinggi. Namun, PVA mempunyai stabilitas yang buruk di dalam air, sehingga PVA sulit untuk diaplikasikan secara langsung sebagai

membran. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk meningkatkan stabilitas PVA dalam air adalah dengan menambahkan pereaksi pengikat silang [30].

Polivinil alkohol (PVA) yang terikat silang mempunyai stabilitas kimia, termal, dan mekanik yang baik. Beberapa metode ikat silang pada PVA meliputi metode *freeze-thaw*, perlakuan suhu, dehidrasi yang terkatalisis asam, iradiasi, produksi radikal, penggunaan pereaksi pengikat silang seperti formaldehid, glutaraldehid, dan alkoksisilan, serta metode inversi fasa. Proses ikat silang antara PVA dan glutaraldehid menghasilkan membran yang tidak terlalu kaku dan mempunyai flux yang baik [8]. Namun, proses ikat silang antara PVA dan glutaraldehid membutuhkan waktu yang lama, sehingga proses ikat silang antara PVA dan glutaraldehid dapat dilakukan dengan penambahan katalis asam [30].

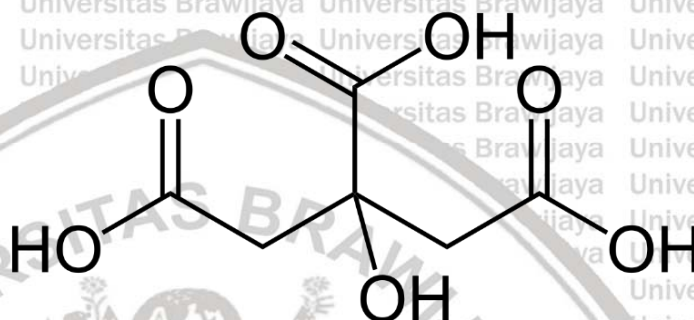
Proses ikat silang antara PVA dan glutaraldehid dengan katalis asam dapat diilustrasikan seperti pada gambar 2.3.



Gambar 2.3 Proses ikat silang antara glutaraldehid dengan polimer PVA dalam suasana asam [9]

Asam sitrat merupakan asam golongan karboksilat dengan struktur seperti pada gambar 2.4. Pada pengembangan membran, asam sitrat dapat digunakan sebagai katalis [31], pereaksi pengikat silang [32] dan pemlastis [33]. Asam sitrat dalam proses ikat silang antara PVA dan glutaraldehid berperan dalam menyediakan ion H^+ . Ion H^+ akan membantu glutaraldehid terikat pada PVA membentuk jembatan asetal sesuai pada gambar 2.3 [9]. Konsentrasi asam sitrat

yang ditambahkan harus lebih besar daripada konsentrasi glutaraldehyd. Jika konsentrasi asam sitrat lebih rendah daripada konsentrasi glutaraldehyd, maka asam sitrat akan bereaksi dengan glutaraldehyd [33]. Namun, penambahan asam sitrat dengan konsentrasi yang terlalu tinggi dapat menurunkan derajat pengembangan membran [34]. Selain itu, pada pengembangan sensor kimia, pasangan elektron bebas dalam senyawa kimia yang ditambahkan pada membran selektif dapat berperan sebagai ionofor [35]. Asam sitrat memiliki beberapa pasang elektron bebas dalam strukturnya, sehingga asam sitrat juga dapat berfungsi sebagai ionofor.

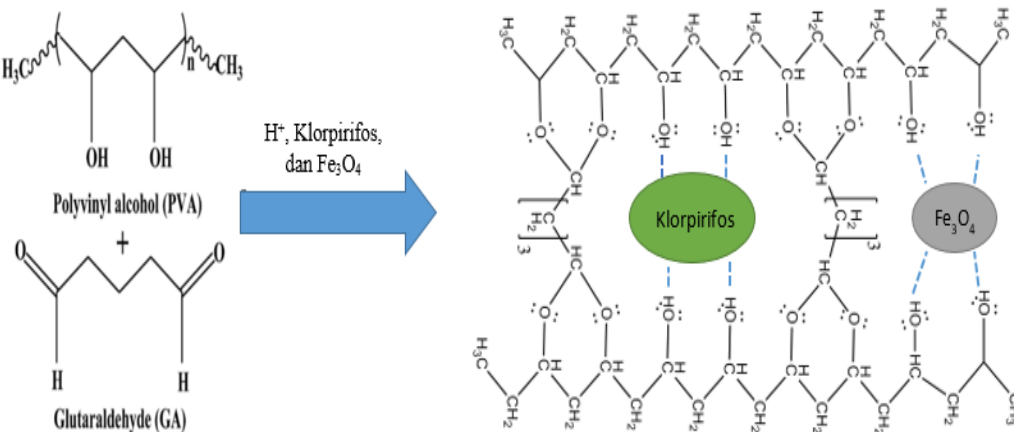


Gambar 2.4 Struktur asam sitrat [36]

MIP-PVA telah dikembangkan untuk mengabsorpsi asam galat. MIP tersebut dibuat dari polimer PVA dengan pereaksi pengikat silang glutaraldehyd dan asam sulfat. Rasio asam galat : PVA 10% menghasilkan koefisien selektivitas sebesar 99,68% [7]. Dengan demikian, MIP yang terbuat dari membran PVA dapat digunakan sebagai reseptor sensor yang selektif. Pada penelitian ini, MIP dibuat dengan mencampurkan polivinil alkohol (PVA), suspensi Fe_3O_4 , molekul tercetak klorpirifos, pereaksi pengikat silang glutaraldehyd dan asam sitrat sesuai dengan gambar 2.5. Dalam proses ini, tidak dilakukan elusi karena sinyal dihasilkan berdasarkan beda konsentrasi antara analit di dalam larutan dengan bahan aktif di dalam membran [27].

Dalam pengembangan sensor kimia berbasis MIP, komposisi penyusun MIP dapat mempengaruhi kepekaan sensor. Peningkatan jumlah bahan aktif dalam reseptor dapat meningkatkan kepekaan sensor. Namun, jumlah bahan aktif yang berlebih dalam MIP dapat menyebabkan bahan aktif tidak larut dalam membran dan menghalangi situs-situs interaksi. Hal tersebut menyebabkan penurunan konduktivitas elektrik membran, sehingga respon terhadap analit menurun. Pada sensor kimia berbasis MIP untuk deteksi klenbuterol, jumlah bahan aktif melebihi

5% (b/b) dapat menghasilkan penurunan kepekaan sensor [22]. Dengan demikian, diperlukan optimasi molekul tercetak sebagai bahan aktif agar menghasilkan kepekaan sensor yang optimum.



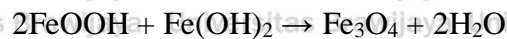
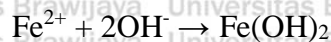
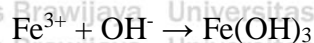
Gambar 2.5 Mekanisme pembuatan MIP-PVA-Fe₃O₄

2.3 Sifat – Sifat Fe₃O₄ secara Elektrokimia

Material komposit seperti polimer telah banyak dikembangkan untuk berbagai keperluan, salah satunya dalam pengembangan sensor kimia. Material pendukung (*filler*) umumnya perlu ditambahkan agar menghasilkan polimer dengan kinerja yang optimum. *Filler* merupakan suatu material yang ditambahkan untuk meningkatkan atau memodifikasi karakteristik dari suatu polimer. Secara umum, *filler* ditambahkan untuk meningkatkan kekuatan struktur dari polimer [37]. Fe₃O₄ (Besi (II,III) Oksida) merupakan salah satu material yang telah banyak digunakan sebagai *filler* karena mempunyai sifat magnetik dan aktivitas katalitik yang baik [38]. Selain itu, Fe₃O₄ dapat berinteraksi dengan beberapa gugus aktif seperti –OH, –COOH, dan –NH₂ [32, 33]. Berdasarkan karakter tersebut, Fe₃O₄ dapat diintegrasikan dengan MIP menghasilkan *magnetic molecularly imprinted polymer* (MMIP) sebagai reseptor dalam sensor.

Nanopartikel Fe₃O₄ dibuat dengan menggunakan beberapa metode seperti metode kopresipitasi, *reverse micelle*, gelombang mikro plasma, sol-gel, *freeze drying*, irradiasi ultrasonik, hidrotermal, dan pirolisis. Metode kopresipitasi sering digunakan dalam pembuatan nanopartikel magnetit karena dapat menghasilkan magnetit pada skala nano [41]. Pada metode kopresipitasi, ion Fe²⁺ dan Fe³⁺

dipresipitasi dengan perbandingan 1:2 dalam kondisi basa [42]. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut [43]:



Reaksi keseluruhan dari sintesis Fe_3O_4 adalah sebagai berikut [44]:

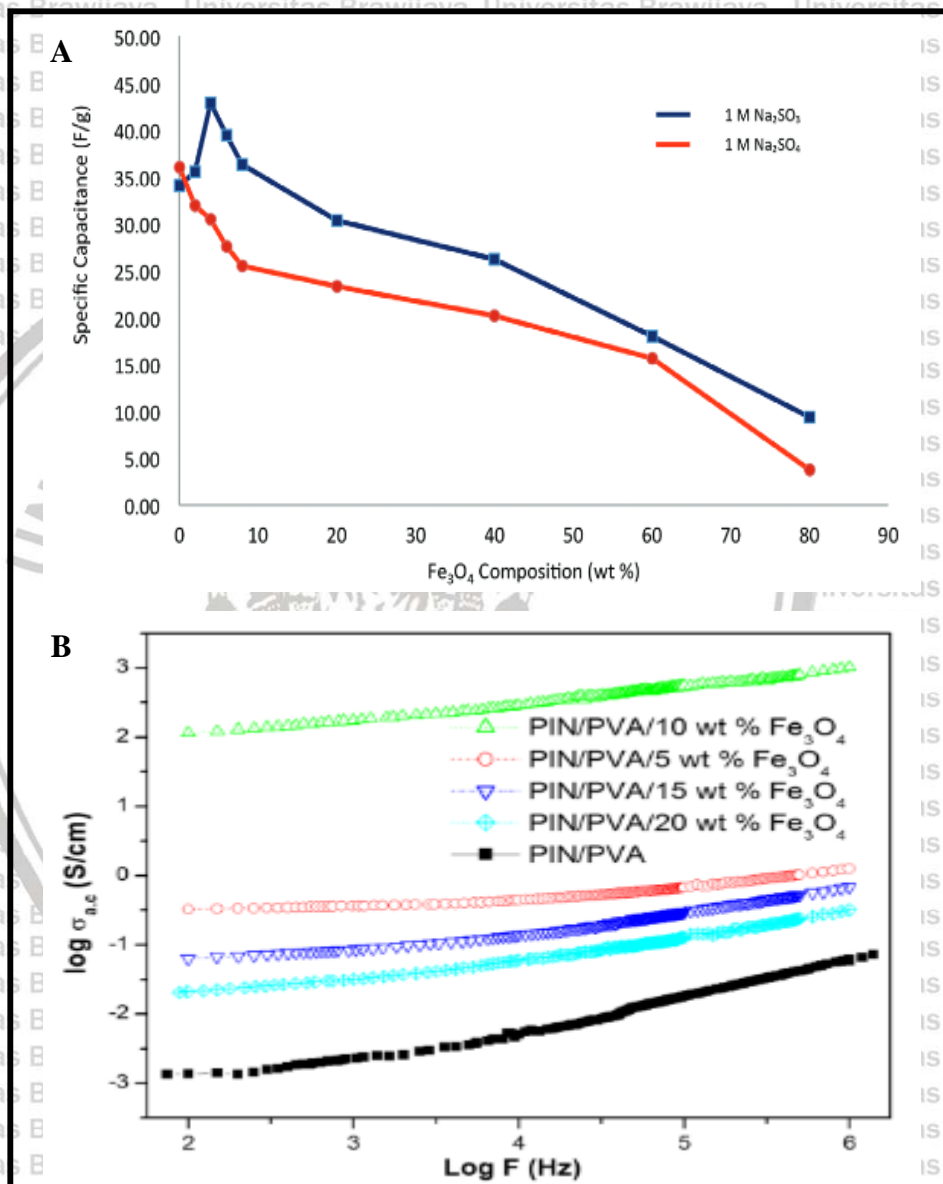


Ukuran dan karakteristik dari nanopartikel yang terbentuk dapat dipengaruhi oleh beberapa hal, seperti suhu dan konsentrasi basa yang digunakan [45]. Nanopartikel Fe_3O_4 hasil sintesis mempunyai karakteristik berwarna hitam, dapat tertarik oleh magnet, dan dapat tersuspensi ke dalam air [46].

Nanopartikel Fe_3O_4 dapat berperan sebagai pseudokapasitor [47]. Kapasitor merupakan suatu komponen untuk menyimpan muatan listrik sementara waktu [48]. Pseudokapasitor dibuat untuk meningkatkan proses kapasitif dengan adanya reaksi kimia. Tipe kapasitor ini membutuhkan material yang secara kimia dapat menyimpan muatan melalui reaksi redoks yang cepat. Nanopartikel Fe_3O_4 murni mempunyai kapasitansi spesifik 33 F/g, sedangkan nanopartikel Fe_3O_4 yang dilapiskan pada karbon mempunyai kapasitansi spesifik hingga 510 F/g [13, 40]. P. Tipsawat (2018) telah melakukan penelitian mengenai perilaku kapasitif dari nanopartikel magnetit yang dilapiskan pada *polyvinyl pyrrolidone* (PVP) dengan jumlah yang berbeda. Pada penelitian tersebut, nanopartikel magnetit yang dilapiskan pada PVP 0,5 g menghasilkan kapasitansi spesifik dan *charge-discharge* terbesar yakni 396 F/g dan 197 F/g. Namun, pelapisan nanopartikel magnetit pada PVP 1 g menghasilkan kapasitansi spesifik terendah yaitu 327 F/g [47]. Dengan demikian, peningkatan jumlah PVP menyebabkan penurunan kapasitansi spesifik dari nanopartikel Fe_3O_4 . Selain itu, peningkatan jumlah Fe_3O_4 juga menyebabkan penurunan kapasitansi spesifik yang ditunjukkan oleh gambar 2.6a.

Nanopartikel Fe_3O_4 ditambahkan ke dalam membran untuk meningkatkan konduktivitas dari membran [51]. Pada tahun 2017, P. Jayakrishnan dan M.T. Ramesan meneliti konduktivitas dari nanopartikel Fe_3O_4 pada komposit poliindol/polivinil alkohol (PIN/PVA). Konduktivitas dari komposit PIN/PVA

pada frekuensi 2 Hz adalah $1,25 \times 10^{-3}$ S/cm, sedangkan konduktivitas dari komposit PIN/PVA yang mengandung nanopartikel magnetit meningkat hingga 100 S/cm pada frekuensi 2 Hz. Akan tetapi, penambahan nanopartikel Fe_3O_4 diatas 10% mengalami penurunan konduktivitas hingga 0,019 S/cm pada 2 Hz [16]. Dengan demikian, penambahan nanopartikel Fe_3O_4 dapat mempengaruhi konduktivitas dari membran PIN/PVA sesuai pada gambar 2.6b.



Gambar 2.6 (a) Pengaruh Fe_3O_4 terhadap kapasitansi spesifik [50]; (b) Pengaruh Fe_3O_4 terhadap konduktivitas [16]

Dalam pengembangan sensor kimia berbasis MIP, nanopartikel Fe_3O_4 telah banyak digunakan sebagai *filler*. Hal tersebut disebabkan oleh nanopartikel Fe_3O_4 dapat meningkatkan interaksi antara reseptor dengan analit di dalam sampel yang

karena magnetit dapat menyediakan luas permukaan interaksi yang lebih besar [13].

Selain itu, nanopartikel Fe_3O_4 dapat menghasilkan kapasitansi pada permukaan reseptor dengan adanya elektrolit di dalam larutan [12]. Dengan demikian, adanya

Fe_3O_4 dapat mempengaruhi kepekaan dan pembentukan sinyal pada sensor kimia.

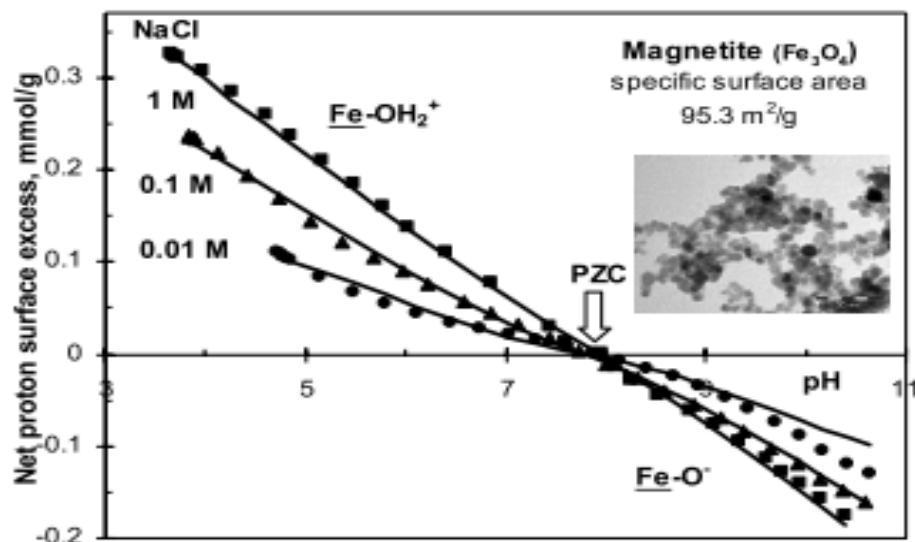
Bentuk Fe_3O_4 juga dipengaruhi oleh pH. Pada kondisi asam, Fe_3O_4 cenderung bermuatan positif sehingga ion-ion negatif yang ada pada larutan dapat tertarik.

Pada kondisi alkali, Fe_3O_4 cenderung bermuatan negatif sehingga ion-ion positif yang ada pada larutan dapat ditarik oleh Fe_3O_4 [52]. Pengaruh pH terhadap bentuk molekul dapat dilihat pada gambar 2.7.

Dalam pengembangan sensor dan biosensor, nanopartikel Fe_3O_4 telah banyak dikembangkan untuk meningkatkan kepekaan sensor. Pada tahun 2008, Loh, *et.al*

melakukan penelitian mengenai biosensor amperometri untuk mendeteksi herbisida asam 2,4-diklorofenoksiasetat menggunakan membran kitosan/nanopartikel Fe_3O_4 .

Pada penelitian tersebut, sensor dengan konsentrasi nanopartikel Fe_3O_4 0,4% menghasilkan kepekaan tertinggi yaitu 0,867 nA/ μM , sedangkan konsentrasi nanopartikel Fe_3O_4 2,2% menghasilkan kepekaan yang lebih rendah yaitu 0,742 nA/ μM [53]. Dengan demikian, penambahan nanopartikel Fe_3O_4 yang sesuai menyebabkan peningkatan kepekaan sensor.



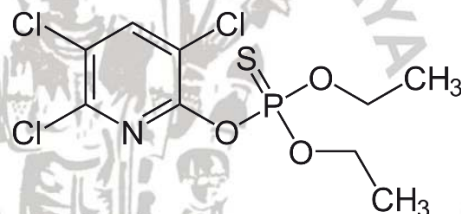
Gambar 2.7 Pengaruh pH terhadap bentuk Fe_3O_4 [52]

Sensor berbasis *magnetic molecularly imprinted polymer* (MMIP) telah diteliti oleh Abdallah, *et.al* (2017) dalam penentuan *gemifloxacin mesylate*. MIP yang digunakan terbuat dari monomer asam metakrilat, pereaksi pengikat silang

trimetilolpropana trimetakrilat (TRIM), dan inisiator 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN). Ke dalam MIP ditambahkan nanopartikel Fe_3O_4 . Pada penelitian tersebut, sensor kimia berbasis MIP dan berbasis MMIP menghasilkan kepekaan secara berturut-turut yaitu 53,5 dan 59,8 mV/dekade. Selain itu, presentase *recovery* masing-masing ialah $97,4 \pm 0,36 \%$ dan $99,21 \pm 0,48 \%$ [13]. Berdasarkan hal tersebut, penggunaan nanopartikel Fe_3O_4 dalam MMIP menghasilkan sensor dengan kepekaan tinggi.

2.4 Sensor Klorpirifos

Klorpirifos [O,O-dietil O-(3, 5, 6-trikloro-2-piridil posporotriolat) merupakan salah satu jenis insektisida organofosfat terklorinasi [3]. Struktur dari klorpirifos ditunjukkan oleh gambar 2.6. Berdasarkan gambar 2.6, klorpirifos mempunyai gugus nukleofilik. Adanya gugus nukleofilik seperti N sp^2 dapat berinteraksi dengan asam membentuk molekul bermuatan positif [24]. Dengan demikian, tingkat keasaman dapat mempengaruhi pembentukan sinyal.



Gambar 2.8 Struktur Klorpirifos [54]

Klorpirifos banyak digunakan dalam dunia pertanian untuk pemeliharaan tanah, pemeliharaan biji, dan sebagai penyemprot daun [54]. Batas maksimum residu klorpirifos dalam hasil panen berupa seledri yaitu 0,5 mg/kg [2]. Klorpirifos pada keadaan murni merupakan padatan putih yang mempunyai bau seperti merkaptan, sukar larut di dalam air, tetapi larut baik dalam pelarut organik. Klorpirifos mempunyai massa molekul relatif 350,6 g/mol dan densitas 1,51 g/mL pada 25°C. Kelarutan klorpirifos dalam air yaitu 1,05 mg/L pada 25°C [55], sedangkan dalam etanol adalah 63 g/100g [56]. Waktu paruh yang dibutuhkan oleh klorpirifos untuk terhidrolisis pada pH 5 (25°C) yaitu 72,8 hari, pada pH 7 (25°C) 72,1 hari, dan pH 9 (25°C) adalah 29,4 hari. Waktu paruh dari larutan kimia dapat dipengaruhi oleh perubahan temperatur, zat terlarut dalam larutan, dan senyawa kimia lain. Setiap senyawa kimia mempunyai nilai waktu paruh yang berbeda pada

kondisi lingkungan yang berbeda. Waktu paruh dari klorpirifos adalah kurang dari 14 hari [57].

Penentuan kadar klorpirifos dapat dilakukan dengan metode sensor elektrokimia berbasis *molecularly imprinted polymer* (MIP). MIP dibuat dengan menggunakan monomer asam metakrilat, pereaksi pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), inisiator 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), dan molekul tercetak klorpirifos. MIP tersebut dilapiskan pada elektroda karbon gelas, lalu diuji menggunakan siklik voltametri dan *different pulse voltammetry* (DPV) dengan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ sebagai probe aktif elektrokimia. Dalam penelitian ini, dihasilkan presentase *recovery* antara 93 – 108% [58].

Sensor kimia secara potensiometri telah dikembangkan untuk mendeteksi klorpirifos. Sensor tersebut diintegrasikan dengan ekstraksi fasa padat berbasis MIP. Sampel yang mengandung klorpirifos diekstraksi menggunakan ekstraksi fasa padat agar klorpirifos terikat pada MIP, dilusi menggunakan asetonitril, dan dilanjutkan ke sel prekonsentrasi untuk menguapkan asetonitril. Kemudian, buffer fosfat pH 7.4 dialirkan, sehingga larutan klorpirifos terdorong pada sel deteksi. Selanjutnya, klorpirifos dideteksi secara potensiometri dan menghasilkan batas deteksi 0,027 M. Membran pada sensor mengandung penukar anion 3,5,6-trikloropiridoksiasetat [5].

Sinyal pada sensor klorpirifos ditentukan berdasarkan bentuk molekul yang terdeteksi. Sinyal dapat dihasilkan melalui persamaan berikut :

$$E_{\text{sel}} = K - \frac{0.05916}{z} \log[\text{Klorpirifos}]_{\text{membran}} \quad (2.8)$$

$$E_{\text{sel}} = K + \frac{0.05916}{z} \log[\text{Klorpirifos}]_{\text{sampel}} \quad (2.9)$$

Persamaan 2.8 digunakan untuk pengukuran klorpirifos dalam bentuk molekul bermuatan negatif dan 2.9 digunakan untuk mengukur klorpirifos dalam bentuk molekul bermuatan positif.

BAB III KONSEP PENELITIAN

3.1 Kerangka Konsep

Klorpirifos merupakan senyawa kimia yang banyak digunakan sebagai insektisida dan dapat terakumulasi dalam hasil pertanian. Hasil pertanian yang mengandung konsentrasi klorpirifos berlebih dan dikonsumsi manusia dapat menimbulkan berbagai penyakit [3]. Senyawa tersebut dapat dideteksi menggunakan sensor kimia. Namun, sebagian besar sensor kimia hanya mampu mendeteksi ion analit [25], sedangkan klorpirifos sulit terdisosiasi membentuk ion-ionnya. Pada penelitian ini, dikembangkan suatu sensor kimia menggunakan reseptor *molecularly imprinted polymer* (MIP) untuk mendeteksi molekul klorpirifos.

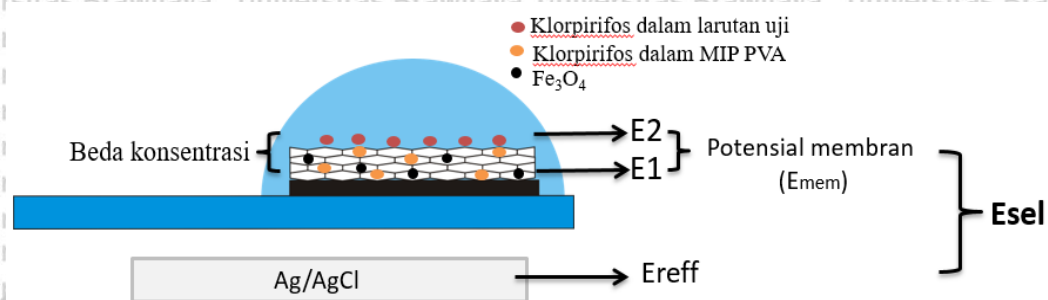
Secara umum, MIP tersusun atas monomer fungsional, pereaksi pengikat silang, dan molekul tercetak [6]. Namun, penggunaan monomer fungsional dapat digantikan dengan polimer, salah satunya adalah polivinil alkohol (PVA). PVA dapat digunakan sebagai polimer dalam pembuatan MIP karena mempunyai gugus -OH yang bersifat polar sehingga dapat larut di dalam air dan dapat berinteraksi dengan berbagai senyawa [7]. Pereaksi pengikat silang yang digunakan adalah glutaraldehid. PVA yang terikat silang dengan glutaraldehid menghasilkan membran yang tidak terlalu kaku dan flux yang baik [8]. Pembentukan ikatan silang antara PVA dan glutaraldehid membutuhkan waktu yang lama, sehingga dibutuhkan suatu katalis untuk mempercepat terjadinya proses ikat silang antara PVA dan glutaraldehid. Salah satu katalis yang dapat digunakan adalah asam sitrat.

Asam sitrat dapat menyediakan ion H^+ . Ion H^+ dapat membantu terbentuknya jembatan asetal (*asetal bridge*) sesuai dengan reaksi pada gambar 2.3 sehingga dihasilkan PVA yang terikat silang dengan glutaraldehid. Sementara itu, molekul tercetak yang digunakan adalah klorpirifos. Pada penelitian ini, molekul tercetak berfungsi sebagai bahan aktif. Bahan aktif merupakan suatu senyawa yang sama dengan analit dan berfungsi untuk mengenali analit secara selektif [10]. Klorpirifos tercetak di dalam membran melalui interaksi yang terjadi antara gugus -OH pada PVA dengan gugus Cl dan N pada klorpirifos. Selain itu, dalam MIP juga ditam-

bahkan Fe_3O_4 yang berfungsi untuk meningkatkan konduktivitas dari membran MIP [16].

Membran MIP-PVA- Fe_3O_4 selanjutnya dilapiskan pada permukaan elektroda kerja dari transduser *screen printed carbon electrode* (SPCE). Selain elektroda kerja, transduser SPCE juga terdiri dari elektroda pembanding Ag/AgCl [25].

Sinyal berupa potensial sel (E_{sel}) dihasilkan dari beda potensial antara elektroda kerja dan elektroda pembanding [27]. Mekanisme terbentuknya sinyal adalah sebagai berikut:



Gambar 3.1 Mekanisme pembentukan sinyal pada sensor klorpirifos

Ketika larutan uji ditetaskan pada permukaan ke dua elektroda (elektroda kerja dan elektroda pembanding), permukaan membran MIP-PVA- Fe_3O_4 akan mengalami hidrasi. Pada saat membran terhidrasi, klorpirifos di dalam membran akan berinteraksi dengan klorpirifos di luar membran dan membentuk kesetimbangan. Perbedaan konsentrasi antara klorpirifos di dalam dan di luar membran menghasilkan beda potensial membran (E_{mem}) pada elektroda kerja. Beda potensial yang dihasilkan antara elektroda kerja dan elektroda pembanding Ag/AgCl menghasilkan potensial sel (E_{sel}) atau sinyal. Sinyal yang terbaca akan berubah seiring dengan berubahnya konsentrasi larutan yang diuji. Sinyal yang terukur kemudian dihubungkan dengan $-\log[\text{klorpirifos}]$ sehingga diperoleh persamaan regresi. Kemiringan dari kurva menunjukkan kepekaan dari sensor.

Kepekaan sensor menunjukkan harga faktor Nernst yang dihasilkan oleh sensor klorpirifos. Persamaan Nernst yang digunakan sesuai dengan bentuk molekul yang terdeteksi. Jika klorpirifos yang terdeteksi dalam bentuk molekul bermuatan negatif, maka persamaan Nernst yang akan digunakan mengacu pada persamaan 2.8 (tinjauan pustaka 2.4), sedangkan klorpirifos yang terdeteksi dalam bentuk

molekul bermuatan positif, persamaan Nernst yang akan digunakan mengacu pada persamaan 2.9 (tinjauan pustaka 2.4).

Kepekaan sensor dapat dipengaruhi oleh komposisi membran. Komposisi membran yang tidak sesuai dapat menurunkan kepekaan dari sensor [22]. Komposisi membran yang dipelajari dalam penelitian ini adalah konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat. Klorpirifos dalam membran MIP berperan sebagai bahan aktif yang dapat mengenali analit secara selektif. Penambahan bahan aktif ke dalam membran dapat meningkatkan kepekaan dari sensor. Namun, jumlah bahan aktif yang berlebih dapat menghalangi situs-situs interaksi pada MIP [11]. Adanya halangan terhadap situs-situs interaksi menyebabkan penurunan jumlah klorpirifos dalam MIP yang berkesetimbangan dengan klorpirifos dalam larutan. Hal tersebut mengakibatkan penurunan kepekaan sensor. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi klorpirifos dalam MIP dengan konsentrasi 0,05, 0,1, 0,5, dan 1% (b/b).

Penambahan asam sitrat dalam membran MIP juga dapat mempengaruhi kepekaan sensor. Asam sitrat berperan sebagai katalis dalam proses ikat silang antara PVA dengan glutaraldehid. Konsentrasi asam sitrat yang ditambahkan harus lebih besar dari konsentrasi glutaraldehid agar tidak terjadi reaksi antara asam sitrat dan glutaraldehid [33]. Penambahan asam sitrat dengan konsentrasi yang lebih tinggi dapat menurunkan derajat pengembangan membran, sehingga membran menjadi lebih kaku [34]. Membran yang kaku menghasilkan pori-pori yang rapat. Adanya pori-pori yang rapat menyebabkan membran menjadi sulit terhidrasi. Membran yang sulit terhidrasi dapat menurunkan jumlah klorpirifos dalam MIP yang berkesetimbangan dengan klorpirifos dalam larutan, sehingga kepekaan sensor menurun. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi asam sitrat dalam MIP dengan konsentrasi 9,2, 16,8, dan 23,3 (b/b).

Selain kepekaan, kinerja sensor meliputi kisaran konsentrasi, dan waktu respon. Kinerja sensor juga dipengaruhi oleh pH larutan dan lingkungan elektrolit.

Pada pH asam, gugus nukleofil dalam molekul klorpirifos dapat berinteraksi dengan ion H^+ membentuk molekul bermuatan positif. Mekanisme pembentukan sinyal pada molekul bermuatan positif sesuai dengan persamaan 2.4 (tinjauan pustaka 2.1), sedangkan pembentukan sinyal pada molekul bermuatan negatif sesuai dengan

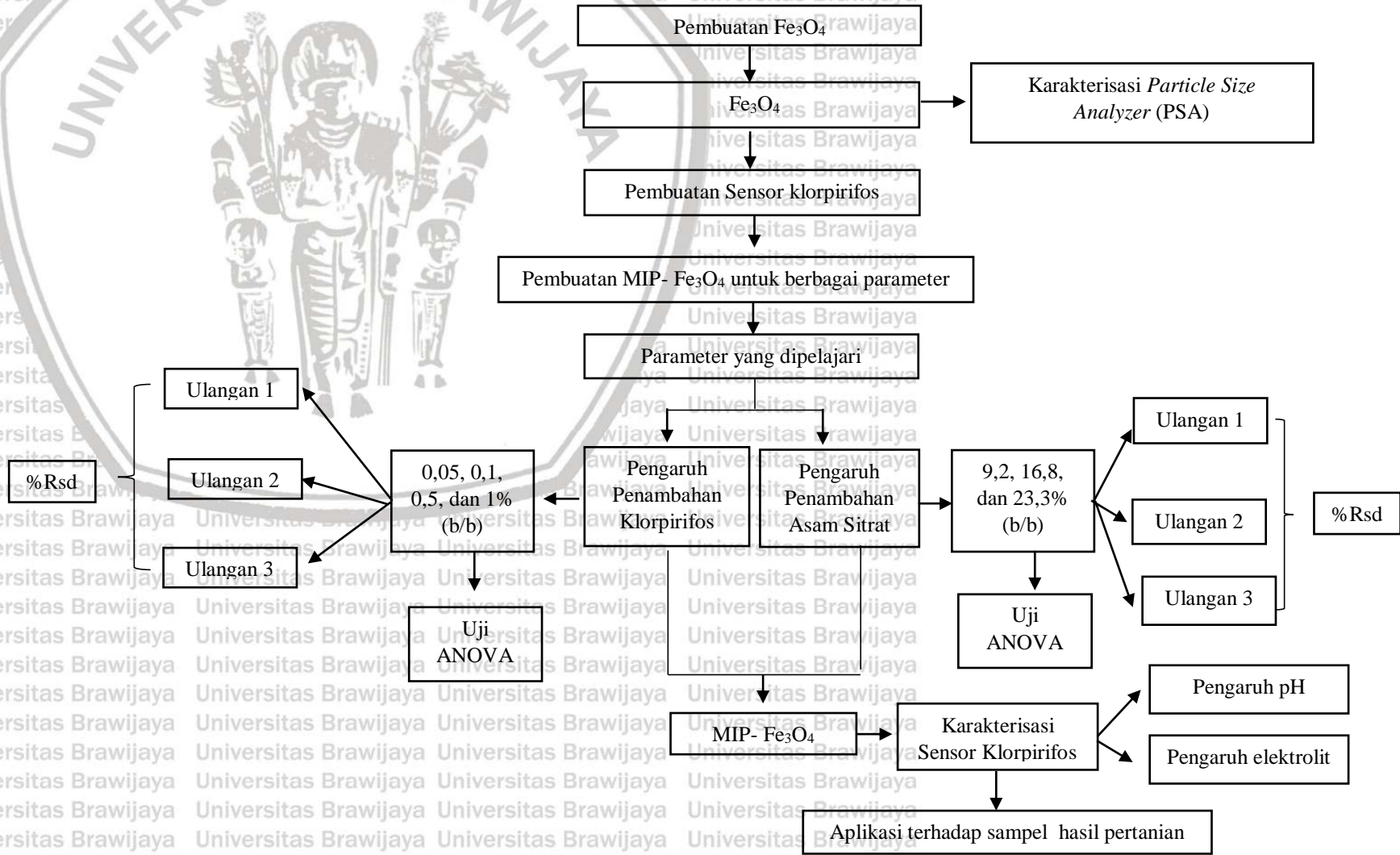
persamaan 2.3 (tinjauan pustaka 2.1). Oleh karena klorpirifos mudah terhidrolisis pada pH basa [57], maka pada penelitian ini hanya dipelajari pengaruh pH dalam kondisi asam, yaitu 3, 4, 5, dan 6. Pengaruh lingkungan elektrolit berkaitan dengan jumlah ion dalam larutan. Penambahan Fe_3O_4 yang bersifat magnetik dalam MIP dapat menarik ion-ion dalam larutan dan menghasilkan kapasitansi [12].

Terbentuknya kapasitansi pada permukaan reseptor dapat menurunkan beda potensial membran (E_{mem}) [28] dan berpengaruh terhadap pembentukan sinyal.

Dengan demikian, pengaruh lingkungan elektrolit dipelajari menggunakan HCl pH 6, buffer fosfat pH 6, dan buffer fosfat-KCl pH 6.



3.2 Kerangka Operasional



3.3 Hipotesis

Berdasarkan hal tersebut, hipotesis dalam penelitian ini adalah :

1. Kepekaan sensor klorpirifos terbaik dapat diperoleh pada sensor dengan kisaran konsentrasi klorpirifos 0,05 - 1% (b/b) dalam MIP.
2. Kepekaan sensor klorpirifos terbaik dapat diperoleh pada sensor dengan kisaran konsentrasi asam sitrat 9,2 - 23,3% (b/b) dalam MIP.
3. Kinerja sensor terbaik dapat diperoleh pada pH dan kondisi pengukuran yang sesuai.



BAB IV METODOLOGI

4.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik, Jurusan Kimia,

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya.

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Juni 2018 hingga Oktober 2018.

4.2 Alat dan Bahan

4.2.1 Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah *Screen-printed carbon electrode* (SPCE) Quasense BI-1701OR 11,5 x 30 mm yang terdiri dari elektroda kerja dengan ukuran 1,5 x 3 mm dan elektroda pembanding Ag/AgCl, Potensiometer Sanwa CD800a, Konektor elektroda Quasense, oven (Memmert), neraca analitik (Mettler Toledo AL204), termometer, pengaduk magnetik dan peralatan gelas.

4.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini meliputi klorpirifos (200 EC Dursban), air (Air Demineralisasi Hidrobath), polivinil alkohol, asam sitrat (CV. Kridatama, Malang, Indonesia), amonium sulfat (Sigma Aldrich), $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), natrium hidroksida (Merck), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), Etanol (Merck), Glutaraldehyd 50% (Sigma Aldrich), KH_2PO_4 (Merck), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck), KCl (Merck), Seledri (Malang).

4.3 Tahapan Penelitian

4.3.1 Pembuatan Sensor Klorpirifos

- Pembuatan Fe_3O_4 (**Lampiran C**)
- Preparasi larutan (**Lampiran A**)
- Pembuatan sensor klorpirifos
- Pembuatan larutan uji klorpirifos (**Lampiran A**)

4.3.2 Pengukuran Sinyal

- Pengaruh konsentrasi klorpirifos dalam MIP-PVA-Fe₃O₄

- Pengaruh konsentrasi asam sitrat dalam MIP-PVA-Fe₃O₄

4.3.3 Karakterisasi Sensor Klorpirifos

- Pengaruh pH larutan

- Pengaruh lingkungan elektrolit

4.3.4 Analisis Klorpirifos pada Hasil Pertanian

4.4 Prosedur Kerja

4.4.1 Pengaruh Konsentrasi Klorpirifos dalam MIP-PVA-Fe₃O₄

Larutan klorpirifos 0,6% diambil sebanyak 4,6 μ L ; 9,1 μ L ; 46 μ L, dan 91 μ L dan ditambahkan ke dalam empat wadah yang berbeda. Setiap wadah berisi campuran larutan PVA 5% sebanyak 0,9 mL, larutan asam sitrat 5% sebanyak 0,1 mL, larutan glutaraldehid 4% sebanyak 0,1 mL dan suspensi Fe₃O₄ sebanyak 5,5 μ L. Campuran diaduk selama 5 menit.

Tabel 4.1. Komposisi Membran PVA- Fe₃O₄ : Klorpirifos

Klorpirifos (%)	Massa (mg)	Volume (μ L)
0,05	0,028	4,6
0,1	0,055	9,1
0,5	0,276	46
1	0,547	91

4.4.2 Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat dalam MIP-PVA-Fe₃O₄

Larutan asam sitrat 5, 10, dan 15% (w/v) masing-masing diambil sebanyak 100 μ L dan dimasukkan ke dalam tiga wadah yang berbeda. Setiap wadah berisi larutan PVA 5% sebanyak 0,9 mL, larutan klorpirifos 0,6% sebanyak 9,1 μ L, larutan glutaraldehid 4% sebanyak 0,1 mL dan suspensi Fe₃O₄ sebanyak 5,5 μ L. Campuran diaduk selama 5 menit.

4.4.3 Pelapisan MIP-PVA-Fe₃O₄

Membran MIP-PVA-Fe₃O₄ diambil sebanyak 5 μ L dan dilapiskan pada permukaan elektroda kerja SPCE (*Screen Printed Carbon Electrode*). SPCE

dikeringkan dalam oven selama 1 jam pada temperatur 50°C. Kemudian, elektroda disimpan dalam desikator selama 24 jam sebelum digunakan.

4.4.4 Pengukuran Sinyal

Elektroda kerja dihubungkan dengan kutub positif dan elektroda pembanding Ag/AgCl dihubungkan pada kutub negatif pada potensiometer. Pengukuran sinyal dilakukan dengan meneteskan 50 μL larutan klorpirifos pada permukaan kedua elektroda (elektroda kerja dan elektroda pembanding). Pengukuran sinyal dilakukan secara berturut – turut pada kisaran konsentrasi klorpirifos 10^{-13} - 10^{-6} M. Sinyal dibaca setiap 10 detik selama 3 menit.

4.4.5 Karakterisasi Sensor Klorpirifos

Karakterisasi sensor klorpirifos dilakukan pada kisaran konsentrasi 10^{-13} - 10^{-6} M. Konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat dalam MIP yang digunakan adalah 0,1% (b/b) dan 9,2% (b/b). Pengukuran dimulai dari konsentrasi terendah ke konsentrasi tertinggi. Sinyal dibaca setiap 10 detik selama 3 menit. Pengaruh pH dipelajari dengan mengukur larutan klorpirifos pada kisaran konsentrasi 10^{-13} - 10^{-6} M pada pH 3 – 6. pH diatur menggunakan HCl 0,1M. Pengaruh elektrolit dipelajari dengan mengukur larutan klorpirifos pada kisaran konsentrasi 10^{-13} - 10^{-6} M dalam air, KCl 10^{-5} M, HCl pH 6, buffer fosfat pH 6 dan buffer fosfat-KCl pH 6. Hasil pengukuran sinyal diplotkan dalam suatu kurva yang menghubungkan antara sinyal (sumbu y) dengan $-\log[\text{Klorpirifos}]$ (sumbu x).

4.4.6 Analisis Klorpirifos pada Hasil Pertanian

4.4.6.1 Preparasi Sampel

Seledri yang telah dipotong kecil ditimbang sebanyak 1g. Kemudian, ditambah buffer fosfat-KCl pH 6 sebanyak 2 mL. Setelah itu, diaduk selama 1 jam. Filtrat yang dihasilkan kemudian diukur potensial selnya.

4.5 Pengolahan Data

Kinerja sensor dapat diketahui dengan cara membuat kurva hubungan antara $-\log[\text{klorpirifos}]$ sebagai sumbu x dan sinyal (mV) sebagai sumbu y.

Kepekaan sensor ditentukan berdasarkan nilai kemiringan (a) pada persamaan regresi linier $y = ax + b$. Persamaan tersebut dihasilkan dari persamaan sinyal (E_{sel}) (2.3) dan (2.4).

Pengaruh penambahan klorpirifos dan asam sitrat dipelajari menggunakan metode statistika Uji Analisis Variansi (ANOVA). Berikut merupakan langkah langkah uji ANOVA [59]:

1. Menghitung Jumlah Kuadrat (JK)

a. Jumlah Kuadrat Total (JKT)

b. Jumlah Kuadrat Perlakuan (JKP)

c. Jumlah Kuadrat Galat (JKG)

$$JKG = JKT - JKP$$

2. Analisa Sidik Ragam (Uji F)

a. $KT \text{ perlakuan} = \frac{JKP}{dB \text{ Perlakuan}}$

b. $KT \text{ Galat} = \frac{JKG}{dB \text{ Galat}}$

3. Menghitung nilai F

a. $F_{hitung} = \frac{KT \text{ Perlakuan}}{KT \text{ Galat}}$

Jika nilai $F_{hitung} > F_{tabel}$, maka H_0 ditolak dan H_1 diterima sehingga variabel yang diteliti berpengaruh terhadap kinerja sensor klorpirifos.

Setiap variabel terdiri dari tiga ulangan, sehingga standar deviasi (s) dihitung berdasarkan rumus sebagai berikut [60] :

$$s = \sqrt{\frac{\sum xi^2 - \frac{(\sum xi)^2}{n}}{n - 1}}$$

x_i = data ke- i

\bar{x} = data rata-rata

N = Jumlah keseluruhan data

Uji perolehan kembali (%*recovery*) diperoleh berdasarkan rumus sebagai berikut [61] :

$$\%Recovery = \frac{C_f - C_A}{C^*A} \times 100\%$$

C_f = Konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran

C_A = Konsentrasi sampel sebenarnya

C^*_A = Konsentrasi analit yang ditambahkan

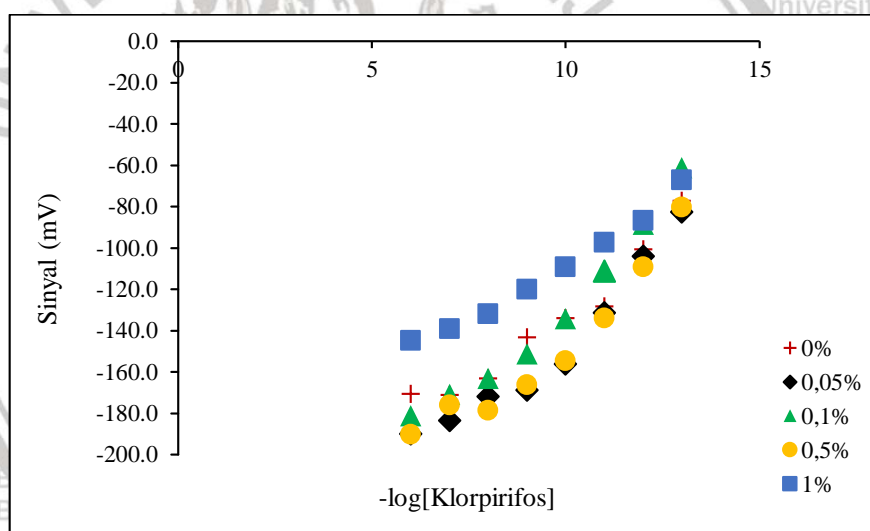
UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Pengaruh Konsentrasi Klorpirifos dalam MIP-PVA-Fe₃O₄ Terhadap Kepekaan Sensor

Pada pengembangan sensor klorpirifos, sensor klorpirifos terdiri dari detektor potensiometer, transduser *screen printed carbon electrode* (SPCE) dan reseptor *molecularly imprinted polymer* (MIP)-polivinil alkohol (PVA)-Fe₃O₄. Membran MIP-PVA-Fe₃O₄ tersusun atas polimer PVA, pereaksi pengikat silang glutaraldehid, katalis asam sitrat dan molekul tercetak klorpirifos. Molekul tercetak dalam reseptor berperan sebagai bahan aktif. Menurut prets (1988), bahan aktif merupakan suatu senyawa kimia yang sama dengan analit yang dideteksi [10]. Penambahan bahan aktif ke dalam membran berfungsi untuk mengenali analit secara selektif [11].

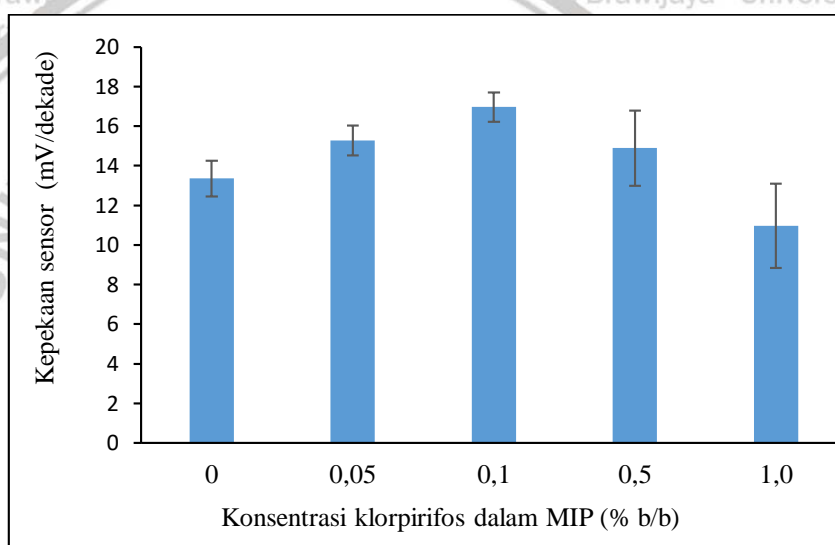


Gambar 5.1.1 Kurva hubungan $-\log[\text{klorpirifos}]$ terhadap sinyal pada lima elektroda berbeda dengan konsentrasi klorpirifos 0, 0,05, 0,1, 0,5, dan 1% (b/b)

Membran MIP-PVA-Fe₃O₄ yang telah dibuat, kemudian dilapiskan pada permukaan elektroda kerja dari SPCE. Setelah itu, SPCE dihubungkan pada detektor potensiometer untuk dilakukan pengukuran sinyal. Ketika larutan uji diteteskan pada permukaan ke dua elektroda (elektroda kerja dan elektroda pembanding), permukaan membran MIP-PVA-Fe₃O₄ akan mengalami hidrasi.

Pada saat membran terhidrasi, klorpirifos di dalam membran akan berinteraksi dengan klorpirifos di luar membran dan membentuk kesetimbangan. Perbedaan k-

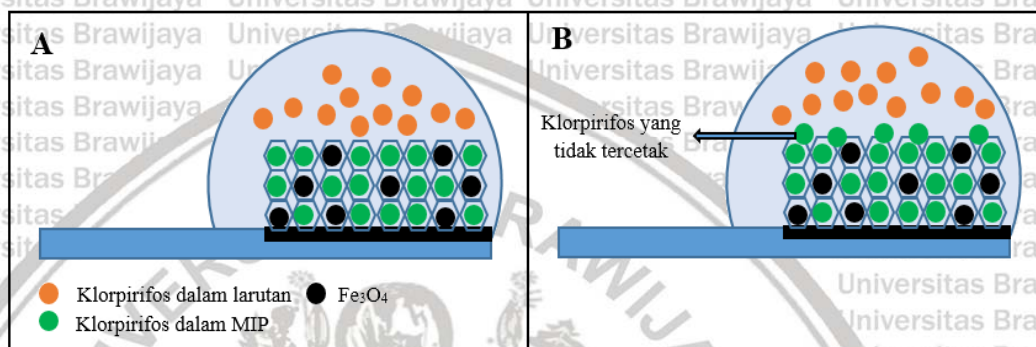
onsentrasi antara klorpirifos di dalam dan diluar membran menghasilkan beda potensial membran (E_{mem}) pada elektroda kerja. Beda potensial yang dihasilkan antara elektroda kerja dan elektroda pembanding Ag/AgCl menghasilkan potensial sel (E_{sel}) atau sinyal. Sinyal yang terbaca akan berubah seiring dengan berubahnya konsentrasi larutan yang diuji. Sinyal yang terukur kemudian dihubungkan dengan $-\log[\text{klorpirifos}]$ sehingga diperoleh persamaan regresi. Kemiringan dari kurva menunjukkan kepekaan dari sensor. Pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh konsentrasi klorpirifos dalam membran MIP-PVA- Fe_3O_4 terhadap kepekaan sensor. Konsentrasi klorpirifos yang digunakan adalah 0, 0,05, 0,1, 0,5 dan 1% (b/b).



Gambar 5.1.2 Kurva hubungan konsentrasi klorpirifos dalam MIP terhadap kepekaan sensor pada lima elektroda berbeda dengan konsentrasi klorpirifos 0, 0,05, 0,1, 0,5 dan 1% (b/b)

Berdasarkan kurva pada gambar 5.1.1, dapat diketahui bahwa sinyal berbanding terbalik dengan konsentrasi klorpirifos dalam larutan uji. Menurut Harvey (2000), pengukuran analit dalam bentuk anion menghasilkan besaran potensial sel (E_{sel}) yang berbanding terbalik dengan konsentrasi larutan uji [20]. Dengan demikian, sensor klorpirifos yang telah dibuat dapat digunakan untuk mendeteksi molekul klorpirifos bermuatan negatif sesuai dengan persamaan Nernst 2.8 (tinjauan pustaka 2.4). Menurut persamaan tersebut, sinyal mempunyai hubungan kuantitatif dengan konsentrasi klorpirifos. Peningkatan konsentrasi klorpirifos dalam larutan uji mengakibatkan penurunan sinyal. Namun, pada

konsentrasi klorpirifos 0 % (b/b) dalam membran juga menghasilkan besaran sinyal yang berbanding terbalik dengan konsentrasi analit. Asam sitrat dalam membran mempunyai beberapa pasang elektron bebas (PEB) [36]. Menurut Zareh (1994), senyawa kimia yang mempunyai pasangan elektron bebas dalam membran selektif dapat berperan sebagai ionofor [35]. Berdasarkan hal tersebut, klorpirifos dalam larutan uji dapat berinteraksi dengan asam sitrat dalam membran sehingga dihasilkan sinyal yang meningkat seiring dengan menurunnya konsentrasi klorpirifos dalam larutan uji.



Gambar 5.1.3 Ilustrasi pengaruh konsentrasi klorpirifos yang menghasilkan (a) kepekaan tinggi; (b) kepekaan rendah.

Berdasarkan kurva pada gambar 5.1.2, dapat diketahui bahwa pada konsentrasi 0 – 0,1% (b/b) menghasilkan peningkatan kepekaan sensor. Kepekaan sensor menunjukkan harga faktor Nernst yang dihasilkan oleh setiap elektroda. Faktor Nernst yang dihasilkan mengacu pada persamaan Nernst 2.8 (tinjauan pustaka 2.4). Merujuk pada penelitian yang dilakukan oleh Liang (2009), penambahan bahan aktif dapat meningkatkan konduktivitas dan menurunkan resistivitas dari membran sehingga dapat meningkatkan kepekaan sensor [11]. Dengan demikian, peningkatan kepekaan sensor pada konsentrasi klorpirifos dalam membran 0 – 0,1% (b/b) disebabkan oleh peningkatan jumlah klorpirifos dalam membran. Namun, pada konsentrasi klorpirifos dalam membran lebih dari 0,1% (b/b) dihasilkan penurunan kepekaan sensor. Mengacu pada penelitian Liang (2012), penambahan bahan aktif yang berlebih menyebabkan penurunan konduktivitas membran dan respon sensor sebagai akibat adanya bahan aktif yang tidak larut dalam membran [22]. Berdasarkan hal tersebut, bahan aktif yang tidak larut dalam membran diindikasikan sebagai bahan aktif yang tidak tercetak pada membran MIP-PVA-Fe₃O₄. Bahan aktif yang tidak tercetak pada MIP dapat

menghalangi situs-situs interaksi sesuai dengan ilustrasi pada gambar 5.1.3. Adanya situs-situs interaksi yang terhalang menyebabkan klorpirifos di dalam membran sulit berinteraksi dengan klorpirifos dalam larutan sehingga jumlah klorpirifos dalam membran yang berkesetimbangan dengan klorpirifos dalam larutan berkurang. Hal tersebut menyebabkan penurunan kepekaan sensor.

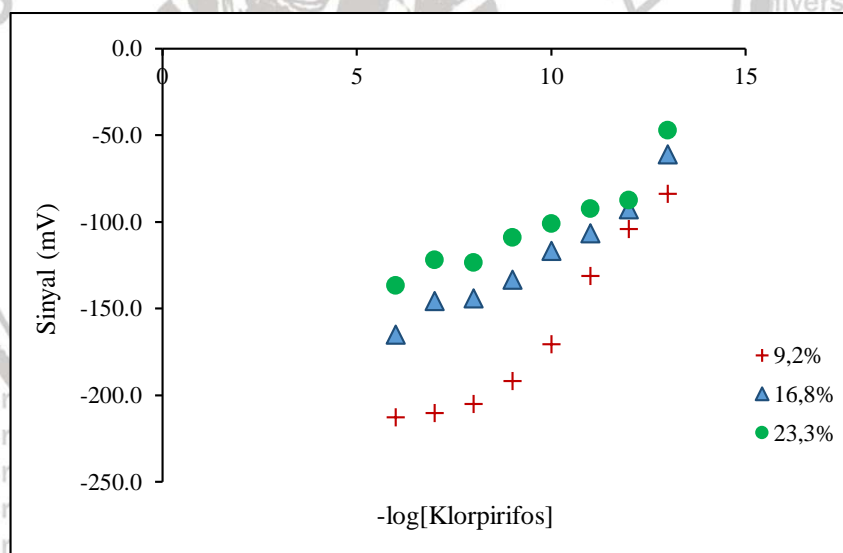
Hasil uji statistik ANOVA (lampiran D.7.1) menunjukkan bahwa nilai rata-rata kepekaan sensor pada setiap elektroda berbeda secara signifikan. Oleh karena itu, konsentrasi klorpirifos dalam MIP dapat mempengaruhi kepekaan sensor. Konsentrasi klorpirifos yang menghasilkan kepekaan tertinggi dan kesalahan pengukuran yang rendah adalah 0,1 % (b/b) dengan nilai kepekaan 16,96 mV/dekade dan RSD 4,4%. Selain itu, berdasarkan uji BNT (lampiran D.8) menunjukkan bahwa kepekaan sensor pada konsentrasi 0,1 % (b/b) berbeda secara signifikan dengan konsentrasi 0 % (b/b). Namun, kepekaan yang dihasilkan oleh sensor dengan konsentrasi klorpirifos 0,1 % (b/b) masih rendah. Untuk meningkatkan kepekaan sensor, kemudian dilakukan uji mengenai pengaruh konsentrasi asam sitrat dalam MIP menggunakan konsentrasi klorpirifos yang optimum yakni 0,1 % (b/b).

5.2 Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat dalam MIP-PVA-Fe₃O₄ Terhadap Kepekaan Sensor

Membran MIP-PVA-Fe₃O₄ dibuat dengan menggunakan polimer polivinil alkohol (PVA) yang diikat silang dengan glutaraldehid. Polimer PVA yang terikat silang dengan glutaraldehid menghasilkan membran yang tidak terlalu kaku dan mempunyai flux yang baik [8]. Namun, proses ikat silang antara PVA dengan glutaraldehid membutuhkan waktu yang lama, sehingga diperlukan suatu katalis untuk mempercepat terjadinya ikat silang antara PVA dan glutaraldehid. Salah satu senyawa yang dapat digunakan sebagai katalis adalah asam sitrat. Asam sitrat dapat menyediakan ion H⁺ yang berperan dalam pembentukan jembatan asetal (*acetal bridge*) sesuai dengan reaksi pada gambar 2.3 (tinjauan Pustaka 2.2). Menurut Yoon (2006), konsentrasi asam sitrat yang digunakan harus lebih tinggi dari konsentrasi glutaraldehid. Jika konsentrasi asam sitrat lebih rendah daripada konsentrasi glutaraldehid, maka glutaraldehid akan bereaksi dengan asam sitrat [33]. Namun,

jika konsentrasi asam sitrat yang ditambahkan berlebih, maka akan dihasilkan membran yang lebih kaku [34].

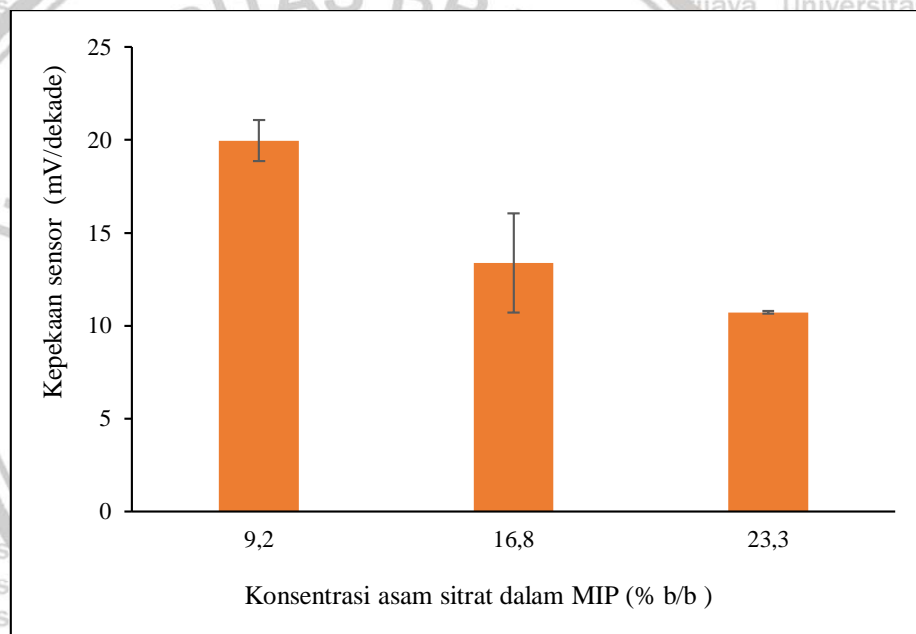
Pori-pori yang dihasilkan pada proses ikat silang antara PVA dan glutaraldehid berfungsi untuk mengembankan Fe_3O_4 dan tempat tercetaknya bahan aktif klorpirifos di dalam membran. Pori-pori tersebut mengandung gugus $-\text{OH}$ yang dapat berinteraksi dengan gugus Cl dan N pada klorpirifos serta dapat berinteraksi dengan Fe_3O_4 . Selain itu, pori-pori dalam membran juga berperan sebagai tempat masuknya air agar membran mengalami hidrasi. Jika membran mengalami hidrasi, maka bahan aktif dalam membran akan lebih mudah berinteraksi dengan analit dan membentuk kesetimbangan. Namun, jika membran yang dihasilkan kaku, maka pori-pori yang dihasilkan akan menjadi lebih rapat sehingga membran menjadi sulit terhidrasi. Hal tersebut mengakibatkan bahan aktif dan analit sulit berinteraksi dan mencapai kesetimbangan. Pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh konsentrasi asam sitrat dalam MIP-PVA- Fe_3O_4 terhadap kepekaan sensor. Konsentrasi asam sitrat yang digunakan adalah 9,2, 16,8 dan 23,3 % (b/b).



Gambar 5.2.1 Kurva hubungan $-\log[\text{klorpirifos}]$ terhadap sinyal pada tiga elektroda berbeda dengan konsentrasi asam sitrat 9,2, 16,8, dan 23,3% (b/b)

Berdasarkan kurva pada gambar 5.2.1, setiap elektroda menghasilkan besaran sinyal yang berbanding terbalik dengan konsentrasi klorpirifos dalam larutan. Hal tersebut menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi asam sitrat dalam membran tidak mempengaruhi molekul klorpirifos yang terdeteksi, sehingga persamaan

Nernst yang digunakan sesuai dengan persamaan 2.8 (tinjauan pustaka 2.4). Namun, konsentrasi asam sitrat dalam membran berpengaruh terhadap urutan sinyal yang dihasilkan. Asam sitrat dengan konsentrasi 23,3 % (b/b) menghasilkan sinyal terbesar, sedangkan asam sitrat dengan konsentrasi 9,2 % (b/b) menghasilkan sinyal terkecil. Struktur asam sitrat mempunyai beberapa pasang elektron bebas [36]. Senyawa kimia yang mempunyai pasangan elektron bebas dalam membran selektif dapat berperan sebagai ionofor [35]. Berdasarkan hal tersebut, asam sitrat dengan konsentrasi 23,3 % (b/b) menghasilkan peningkatan potensial membran bagian dalam (E_1). Jika E_1 meningkat, maka akan terjadi peningkatan beda potensial membran (E_{mem}). Menurut Harvey (2000), beda potensial membran berbanding lurus dengan potensial sel (E_{sel}) atau sinyal [20]. Oleh karena itu, asam sitrat dengan konsentrasi 23,3 % (b/b) menghasilkan sinyal terbesar.



Gambar 5.2.2 Kurva hubungan konsentrasi asam sitrat dalam MIP terhadap kepekaan sensor pada tiga elektroda berbeda dengan konsentrasi asam sitrat 9,2, 16,8, dan 23,3% (b/b)

Berdasarkan kurva pada gambar 5.2.2, dapat diketahui bahwa kepekaan sensor menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi asam sitrat dalam membran MIP-PVA- Fe_3O_4 . Kepekaan sensor menunjukkan nilai faktor Nernst yang dihasilkan oleh setiap elektroda pada konsentrasi asam sitrat yang berbeda.

Kepekaan sensor dihasilkan melalui persamaan Nernst 2.8 (tinjauan pustaka 2.4).

Mengacu pada penelitian Gupta *et.al* (2014), peningkatan konsentrasi asam sitrat

dalam membran dapat menurunkan derajat pengembangan membran [34]. Jika derajat pengembangan menurun, maka membran akan menjadi lebih kaku sehingga membran sulit terhidrasi. Hal tersebut menyebabkan jumlah klorpirifos di dalam membran yang berkesetimbangan dengan klorpirifos dalam larutan berkurang. Akibatnya, kepekaan sensor menurun.

Uji statistik ANOVA (lampiran D.7.2) menunjukkan bahwa nilai rata-rata kepekaan sensor pada setiap elektroda berbeda secara signifikan. Dengan demikian, penambahan asam sitrat dengan konsentrasi tertentu dalam MIP-PVA-Fe₃O₄ dapat mempengaruhi kepekaan sensor. Konsentrasi asam sitrat yang dapat meningkatkan kepekaan sensor adalah konsentrasi 9,2 % (b/b) dengan nilai kepekaan 19,97 mV/dekade dan RSD 5,6%.

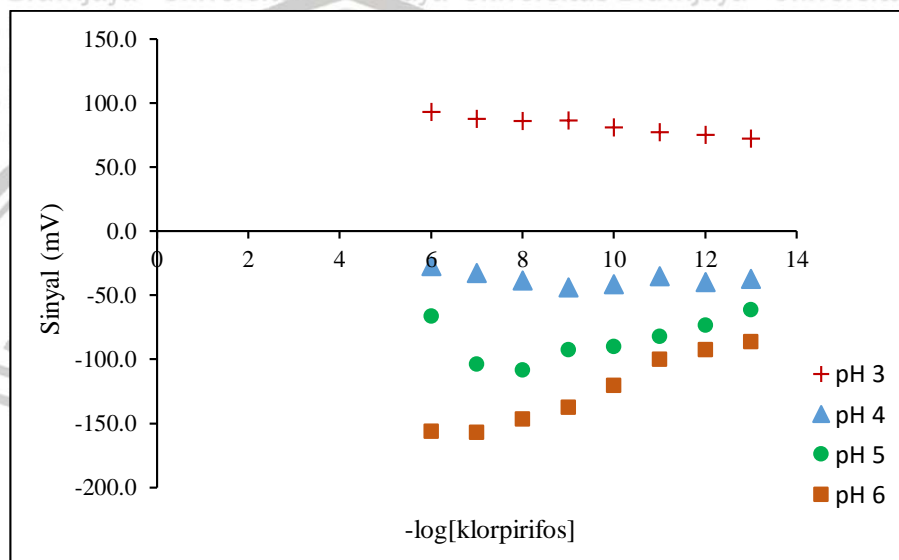
5.3 Karakterisasi

5.3.1 Pengaruh pH

Klorpirifos tersusun atas cincin piridin yang terklorinasi dan gugus fosforotioat [55]. Gugus nukleofil N sp² pada cincin piridin dapat berinteraksi dengan asam membentuk molekul bermuatan positif [24]. Jika di dalam larutan uji terbentuk molekul bermuatan positif, maka akan dihasilkan besaran sinyal yang berbanding lurus dengan konsentrasi larutan uji [4]. Persamaan yang digunakan untuk mendeteksi molekul klorpirifos bermuatan positif mengacu pada persamaan Nernst 2.9 (tinjauan pustaka 2.4). Berdasarkan hal tersebut, pengaturan pH larutan dapat mempengaruhi pembentukan sinyal pada sensor klorpirifos. Oleh karena klorpirifos mudah terhidrolisis pada pH basa [57], pada penelitian ini hanya dipelajari pengaruh pH dalam kondisi asam yaitu 3,4,5 dan 6. pH diatur menggunakan HCl 0,1 M. Sebelum melakukan pengujian terhadap pengaruh pH, terlebih dahulu dilakukan penentuan waktu respon terhadap sensor klorpirifos. Berdasarkan kurva hubungan antara sinyal terhadap waktu (lampiran D), dapat diketahui bahwa sensor klorpirifos memiliki waktu respon 150 detik. Hal tersebut ditunjukkan oleh sinyal atau potensial sel yang relatif konstan dan stabil pada semua kisaran konsentrasi.

Berdasarkan kurva pada gambar 5.3.1.1, dapat diketahui bahwa pH mempengaruhi profil sinyal yang dihasilkan. Pengukuran sinyal pada pH 3

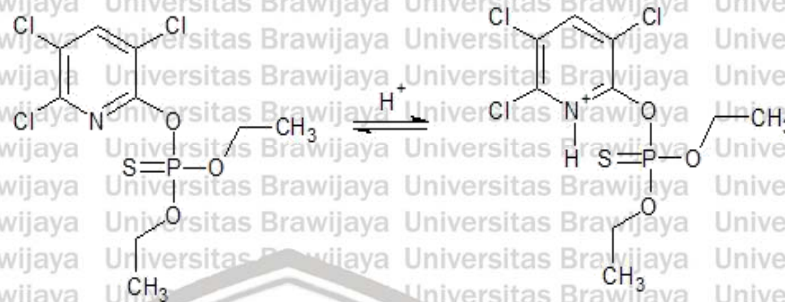
menghasilkan profil sinyal yang menurun seiring dengan menurunnya konsentrasi klorpirifos dalam larutan. Mengacu pada Zhang *et.al* (2008), sinyal yang dihasilkan oleh suatu sensor dipengaruhi oleh bentuk molekul yang di deteksi. Pada deteksi terhadap molekul bermuatan positif, pola sinyal yang dihasilkan akan berbanding lurus dengan konsentrasi analit [62]. Persamaan yang digunakan untuk mendeteksi analit bermuatan positif adalah sesuai persamaan Nernst 2.4 (tinjauan pustaka 2.1) [20]. Berdasarkan hal tersebut, klorpirifos yang terdeteksi pada larutan pH 3 adalah sebagai molekul bermuatan positif. Mekanisme pembentukan molekul bermuatan positif pada larutan pH 3 ditunjukkan oleh gambar 5.3.1.2.



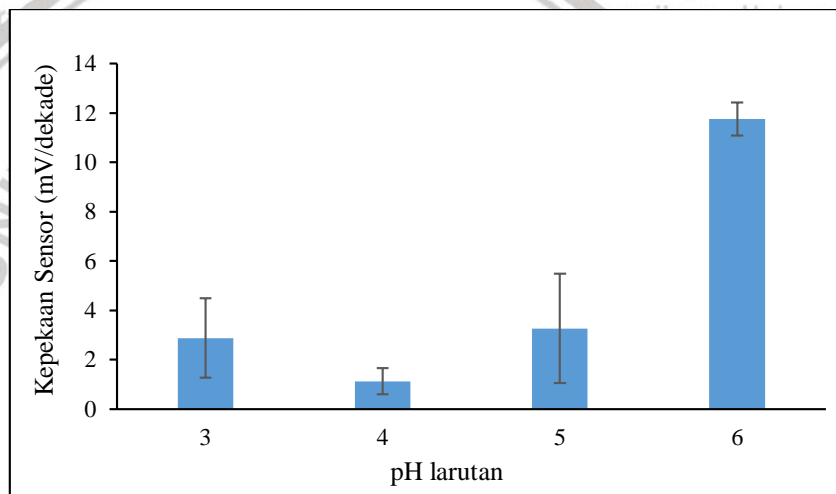
Gambar 5.3.1.1 Kurva hubungan $-\log[\text{klorpirifos}]$ terhadap sinyal pada satu elektroda untuk mengukur larutan klorpirifos dengan pH 3, 4, 5, dan 6

Pengukuran sinyal pada pH 4 menghasilkan pola sinyal yang menurun hingga konsentrasi 10^{-9} M dan meningkat pada konsentrasi klorpirifos yang lebih rendah dari 10^{-9} M. Hal tersebut disebabkan oleh klorpirifos pada pH 4 terdeteksi dalam dua bentuk yakni bentuk molekul bermuatan negatif dan molekul bermuatan positif. Pengukuran sinyal pada pH 5 menghasilkan pola sinyal yang menurun hingga konsentrasi 10^{-8} M dan meningkat pada konsentrasi lebih rendah dari 10^{-8} M. Hal tersebut disebabkan oleh klorpirifos pada pH 5 terdeteksi dalam dua bentuk yakni bentuk molekul bermuatan negatif dan molekul bermuatan positif. Namun, klorpirifos yang terdeteksi pada pH 5 cenderung dalam bentuk molekul bermuatan negatifnya. Pada larutan klorpirifos pH 6, klorpirifos terdeteksi dalam bentuk molekul bermuatan negatif. Menurut Zhang *et.al* (2008), pada deteksi terhadap

molekul bermuatan negatif, pola sinyal yang dihasilkan akan berbanding terbalik dengan konsentrasi analit [61]. Oleh karenanya, persamaan sinyal pada pengukuran klorpirifos dalam larutan pH 6 mengacu pada persamaan Nernst 2.8 (Tinjauan pustaka 2.4).



Gambar 5.3.1.2 Mekanisme pembentukan molekul klorpirifos bermuatan positif



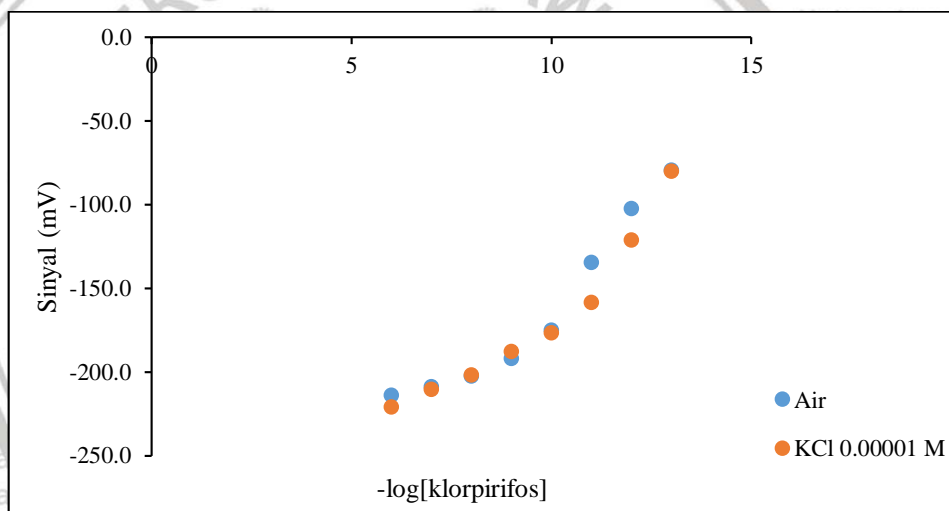
Gambar 5.3.1.3 Kurva hubungan pH larutan terhadap kepekaan sensor

Berdasarkan kurva pada gambar 5.3.1.3, dapat diketahui bahwa kepekaan sensor meningkat seiring dengan meningkatnya pH larutan. Menurut Tombacz *et al.* (2006), pH larutan dapat mempengaruhi bentuk Fe_3O_4 . Pada pH asam, Fe_3O_4 cenderung bermuatan positif [52]. Hal tersebut mengakibatkan Fe_3O_4 dalam membran dapat menarik ion Cl^- dalam larutan. Jika keasaman larutan meningkat, maka jumlah ion Cl^- yang ada dalam larutan bertambah, sehingga Cl^- yang ditarik oleh Fe_3O_4 menjadi lebih banyak. Hal tersebut dapat menghalangi interaksi antara klorpirifos di dalam larutan dengan klorpirifos di dalam MIP dan menyebabkan penurunan kepekaan sensor. Pada penelitian ini, penggunaan pH larutan yang menghasilkan kepekaan terbaik dan kesalahan pengukuran yang rendah adalah pH 6. Pengukuran kepekaan sensor pada pH 6 mengacu pada persamaan Nernst 2.8

(tinjauan pustaka 2.4). Nilai kepekaan yang dihasilkan adalah 11,60 mV/dekade dengan nilai RSD 7,9%. Nilai kepekaan tersebut lebih rendah dari sebelumnya, yang disebabkan oleh penggunaan pH yang lebih asam.

5.3.2 Pengaruh Lingkungan Elektrolit

Pada pengembangan sensor klorpirifos, Fe_3O_4 dalam membran berfungsi untuk meningkatkan konduktivitas dari membran MIP-PVA- Fe_3O_4 . Selain itu, Fe_3O_4 mempunyai sifat magnetik sehingga dapat menarik ion-ion yang ada dalam larutan dan menghasilkan kapasitansi pada permukaan MIP [52]. Kapasitansi yang dihasilkan tergantung pada kekuatan ion. Kapasitansi tersebut dapat mempengaruhi pembentukan sinyal pada sensor klorpirifos. Pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh elektrolit terhadap sinyal. Larutan uji diukur pada konsentrasi 10^{-13} – 10^{-6} M dalam air, KCl 10^{-5} M, buffer fosfat pH 6 dan buffer fosfat-KCl pH 6.

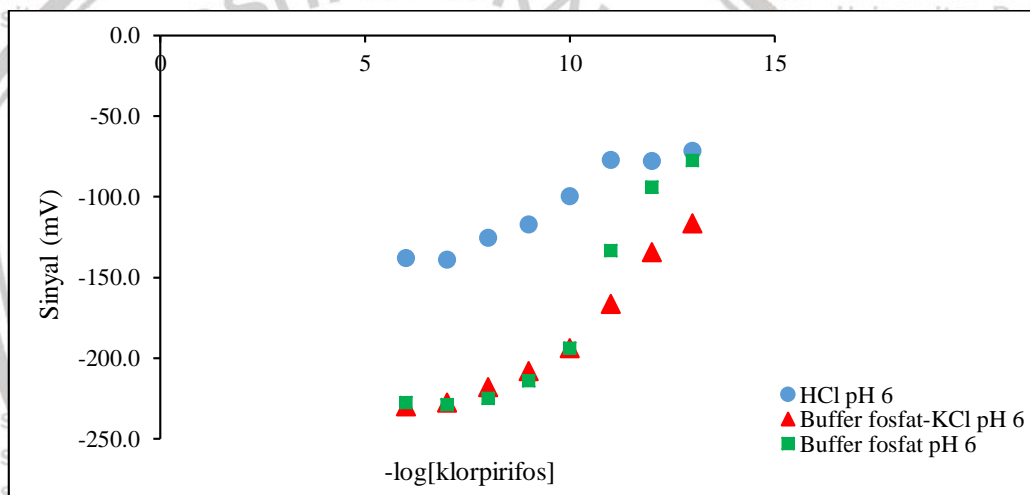


Gambar 5.3.2.1 Kurva hubungan $-\log[\text{klorpirifos}]$ terhadap sinyal pada larutan uji dalam air (pH 6,7) dan KCl 10^{-5} M (pH 7,08)

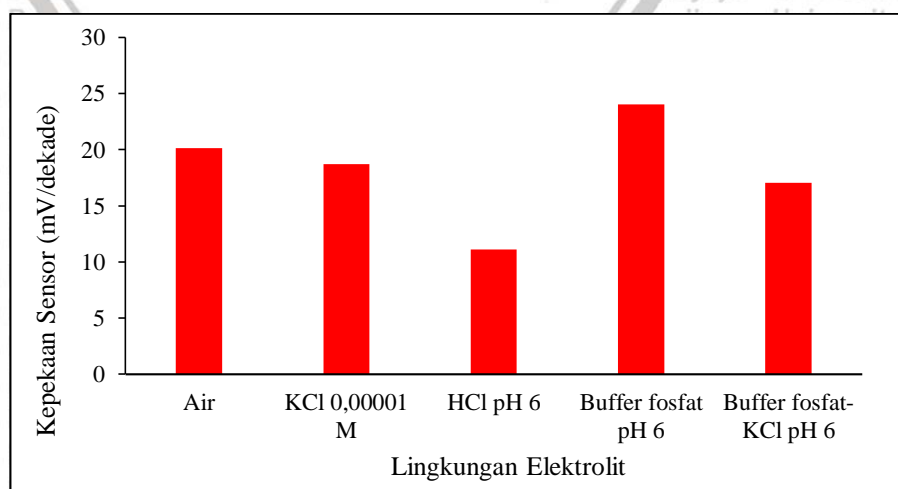
Berdasarkan kurva pada gambar 5.3.2.1, pengukuran larutan uji dalam air dan KCl 10^{-5} M menghasilkan besaran sinyal yang hampir sama. Hal tersebut disebabkan oleh pH larutan dalam KCl 10^{-5} M hampir sama dengan air.

Berdasarkan kurva pada gambar 5.3.2.2, pengukuran larutan uji dalam HCl pH 6 menghasilkan sinyal yang paling besar. Merujuk pada Kumar (2017), beda potensial membran yang terbentuk pada permukaan membran dipengaruhi oleh kapasitansi yang dihasilkan dari pembentukan lapisan ganda listrik [28]. Fe_3O_4 pada pH 6 cenderung bermuatan positif dan menarik ion-ion negatif dalam larutan,

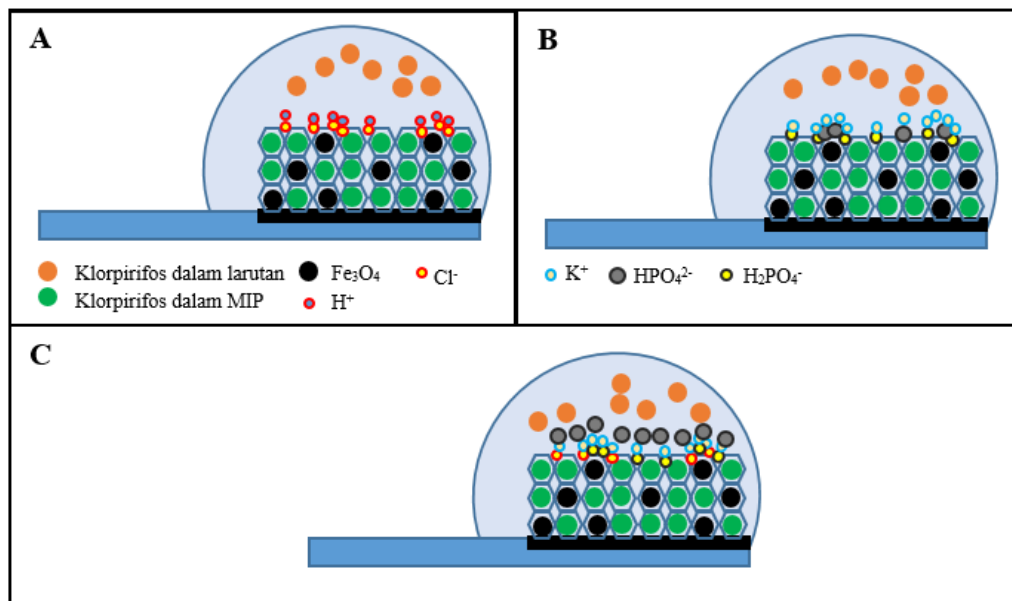
sehingga dihasilkan kapasitansi pada permukaan MIP. Beda potensial membran berbanding terbalik dengan kapasitansi yang dihasilkan. Besarnya kapasitansi yang dihasilkan dipengaruhi oleh kekuatan ion pada masing masing larutan [28]. HCl mempunyai kekuatan ion terendah yakni 1×10^{-6} M. Rendahnya kekuatan ion pada HCl pH 6 menghasilkan kapasitansi yang lebih kecil. Jika kapasitansi yang dihasilkan kecil, maka beda potensial membran yang dihasilkan akan menjadi lebih besar. Dengan demikian, pengukuran menggunakan HCl pH 6 menghasilkan sinyal yang paling besar. Sinyal yang dihasilkan pada buffer fosfat pH 6 dan buffer fosfat KCl pH 6 hampir sama. Hal tersebut disebabkan oleh kekuatan ion antara buffer fosfat pH 6 dengan buffer fosfat-KCl pH 6 tidak berbeda yaitu 4×10^{-6} dan $4,1 \times 10^{-6}$. Berdasarkan uraian diatas, penggunaan larutan elektrolit yang berbeda dapat mempengaruhi pembentukan sinyal.



Gambar 5.3.2.2 Kurva hubungan $-\log[\text{klorpirifos}]$ terhadap sinyal pada larutan uji dalam HCl pH 6, buffer fosfat pH 6 dan buffer fosfat-KCl pH 6



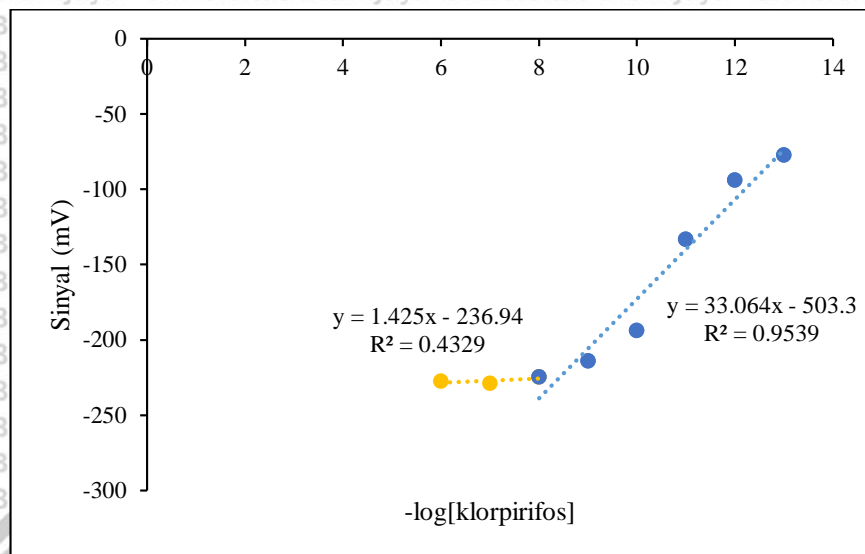
Gambar 5.3.2.3 Kurva pengaruh lingkungan elektrolit terhadap kepekaan sensor



Gambar 5.3.2.4 Ilustrasi pengaruh elektrolit (a) dalam HCl pH 6; (b) Buffer fosfat pH 6; (c) Buffer fosfat-KCl pH 6 terhadap kepekaan sensor

Berdasarkan kurva pada gambar 5.3.2.3, pengukuran larutan dalam air dan KCl 10^{-5} M menghasilkan kepekaan sensor yang hampir sama. Hal tersebut karena pH pengukuran dalam KCl 10^{-5} M hampir sama dengan pH pengukuran dalam air. Pengukuran sinyal menggunakan HCl pH 6 dan buffer fosfat pH 6 menghasilkan peningkatan kepekaan sensor. Namun, pengukuran sinyal menggunakan buffer fosfat-KCl pH 6 menghasilkan penurunan kepekaan sensor. Merujuk pada penelitian Coelho *et.al* (2016), peningkatan jumlah ion dalam larutan dapat menghalangi situs-situs interaksi pada permukaan MIP [63]. Dalam HCl pH 6 terdiri dari ion H^+ dan Cl^- . Pada buffer fosfat pH 6 terdiri dari ion K^+ , HPO_4^{2-} , dan $H_2PO_4^-$, sedangkan pada buffer fosfat pH 6 terdiri dari ion K^+ , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, dan Cl^- . Menurut Tombacz *et. al* (2017), Fe_3O_4 dalam pH 6 cenderung bermuatan positif, sehingga dapat menarik ion-ion bermuatan negatif. Berdasarkan hal tersebut, ion Cl^- dan ion $H_2PO_4^-$ yang mempunyai elektronegatifitas lebih besar pada larutan uji dalam buffer fosfat-KCl pH 6 akan tertarik ke permukaan membran, sedangkan ion HPO_4^{2-} akan berada dalam larutan. Adanya ion tersebut menyebabkan pergerakan klorpirifos dalam larutan terhambat. Hal ini yang menyebabkan berkurangnya jumlah klorpirifos dalam membran yang berkesetimbangan dengan klorpirifos dalam larutan dan mengakibatkan penurunan kepekaan sensor sesuai dengan ilustrasi pada gambar 5.3.2.4. Kepekaan sensor

terbaik dihasilkan pada pengukuran menggunakan buffer fosfat pH 6 dengan nilai kepekaan 24 mV/dekade.



Gambar 5.3.2.5 Kurva hubungan $-\log[\text{klorpirifos}]$ terhadap sinyal pada kondisi dalam buffer fosfat pH 6

Selanjutnya dilakukan karakterisasi sensor terhadap kisaran konsentrasi.

Kisaran konsentrasi merupakan batas atas dan bawah konsentrasi analit yang masih memenuhi persamaan Nernst [25]. Kisaran konsentrasi dapat dilihat dari kurva pada gambar 5.3.2.5. Berdasarkan kurva tersebut, dapat diketahui bahwa kisaran konsentrasi yang diperoleh oleh sensor klorpirifos adalah pada kisaran 10^{-13} – 10^{-8} M dengan nilai kepekaan sebesar 33 mV/dekade.

Sensor klorpirifos yang telah dihasilkan digunakan untuk mengukur konsentrasi klorpirifos pada sampel seledri. Pada pengukuran konsentrasi klorpirifos dalam sampel seledri digunakan buffer fosfat-KCl pH 6 yang berfungsi untuk menstabilkan elektroda pembanding Ag/AgCl. Hasil pengukuran konsentrasi klorpirifos dalam sampel seledri adalah $2,2 \times 10^{-9}$ M dengan % *recovery* sebesar 56%. Persen perolehan kembali diperoleh menggunakan metode penambahan baku (adisi standar). Pada penggunaan metode penambahan baku, konsentrasi klorpirifos yang ada dalam sampel seledri sangat rendah sehingga tidak mempengaruhi hasil pengukuran. Dengan demikian, hasil pengukuran hanya dipengaruhi oleh konsentrasi klorpirifos yang ditambahkan dalam sampel seledri. Rendahnya % *recovery* yang dihasilkan dapat disebabkan oleh penggunaan Fe_3O_4 dalam membran yang belum berukuran nano.

BAB VI PENUTUP

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Konsentrasi klorpirifos dan asam sitrat dalam MIP-PVA-Fe₃O₄ mempengaruhi kepekaan sensor.
2. Kinerja sensor terbaik dihasilkan pada sensor dengan konsentrasi klorpirifos 0,1 % (b/b) dan asam sitrat 9,1 % (b/b).
3. Kinerja sensor dipengaruhi oleh pH dan lingkungan elektrolit. Kinerja sensor terbaik dihasilkan pada pH 6 dan buffer fosfat 10⁻⁴ M. Pada karakterisasi tersebut dihasilkan nilai kepekaan 33 mV/dekade pada rentang konsentrasi 10⁻¹³ – 10⁻⁸ M dan waktu respon 150 detik.

6.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya perlu dipelajari selektivitas sensor terhadap molekul pengganggu seperti pestisida organofosfat lainnya yaitu metil paration, paration, dan diazinon.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Direktorat Pupuk dan Pestisida, "Pestisida Pertanian dan Kehutanan Tahun 2016," p. 1096, 2016.
- [2] B. S. Nasional, "Batas Maksimum Residu Pestisida Pada Hasil Pertanian," *SNI*, vol. 7313, no. 2008, pp. 70–79, 2008.
- [3] Chidiebere Uchendu, "The Organophosphate, Chlorpyrifos, Oxidative Stress and The Role of Some Antioxidants: A Review," *African J. Agric. Research*, vol. 7, no. 18, 2012.
- [4] J. Wang, *Analytical Electrochemistry, Third Edition*, 2006.
- [5] S. Li, R. Liang, W. Qin, and R. Yao, "Potentiometric Detection of Trace-Level Chlorpyrifos in Seawater Using A Polymeric Membrane Electrode Coupled with On-Line Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 1393–1403, 2015.
- [6] K. Smolinska-Kempisty, O. S. Ahmad, A. Guerreiro, K. Karim, E. Piletska, and S. Piletsky, "New Potentiometric Sensor Based on Molecularly Imprinted Nanoparticles For cocaine Detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 96, no. December 2016, pp. 49–54, 2017.
- [7] S. Patachia, C. Croitoru, and G. Moise, "Molecularly Imprinted Poly (Vinyl Alcohol) Films for The Selective Absorption of Glycyrrhizinic Acid From Aqueous Solutions," *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 8, no. 4, p. 663, 2009.
- [8] P. Das, S. K. Ray, S. B. Kuila, H. S. Samanta, and N. R. Singha, "Systematic Choice of Crosslinker and Filler for Pervaporation Membrane : A Case Study With Dehydration of Isopropyl Alcohol – Water Mixtures by Polyvinyl Alcohol Membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 81, no. 2, pp. 159–173, 2011.
- [9] V. Chauhan, S. Tomar, Y. Saini, and R. M. Tripathi, "Method Development for Determination of Residual Chlorpyrifos in The Grapes by TLC-FID," *Egypt. J.*

Forensic Sci., vol. 7, no. 1, 2017.

- [10] E. Prets, M. Badertscher, M. Welti, W. E. Morf, and W. Simon, "Design Features of Ionophores for Ion Selective Electrodes," vol. 60, no. 4, pp. 567–574, 1988.
- [11] R. Liang, R. Zhang, and W. Qin, "Potentiometric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer for Determination of Melamine in Milk," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 141, pp. 544–550, 2009.
- [12] N. L. Wu, S. Y. Wang, C. Y. Han, D. S. Wu, and L. R. Shiu, "Electrochemical Capacitor of Magnetite in Aqueous Electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 173–178, 2003.
- [13] N. A. Abdallah, H. F. Ibrahim, and N. H. Hegabe, "Comparative Study of Molecularly Imprinted Polymer and Magnetic Molecular Imprinted Nanoparticles as Recognition Sites for The Potentiometric Determination of Gemifloxacin Mesylate," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 11, pp. 10894–10910, 2017.
- [14] G. W. Duan, J. Zhang, Y. Li, Y. M. Xu, F. Yin, and Y. Z. Fu, "The Preparation of Fe₃O₄/Molecular-Imprinted Nanocomposite and The Application on The Recognition and Separation of Glyphosate," *Inorg. Nano-Metal Chem.*, vol. 47, no. 4, pp. 481–487, 2017.
- [15] N. Kumar and R. N. Goyal, "Melamine/Fe₃O₄ Nanoparticles Based Molecular Imprinted Highly Sensitive Sensor for Determination of Hydrochlorothiazide : An Antihypertensive Drug," vol. 164, no. 6, pp. 240–246, 2017.
- [16] P. Jayakrishnan and M. T. Ramesan, "Synthesis, Characterization, Electrical Conductivity and Material Properties of Magnetite/Polyindole/Poly(vinyl alcohol) Blend Nanocomposites," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 323–333, 2017.
- [17] S. Li, Y. Ge, S. A. Piletski, and J. Lunec, *Molecularly Imprinted Sensors : Overview and Applications*. Oxford, UK: Elsevier, 2012.

- [18] A. Hayat and J. L. Marty, "Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 6, pp. 10432–10453, 2014.
- [19] O. Parkash, C. Y. Yean, and R. H. Shueb, "Screen Printed Carbon Electrode Based Electrochemical Immunosensor for The Detection of Dengue NS1 Antigen," *Diagnostics*, vol. 4, no. 4, pp. 165–180, 2014.
- [20] D. Harvey, "Modern Analytical Chemistry," p. 368, 2000.
- [21] A. Mulyasuryani, Q. Fardiyah, and R. Sugiri, "The Preparation of An Iodate Selective Electrode Using Silver Iodate as The Active Agent in A Chitosan Support: Perancangan Elektroda Selektif Ion Iodat Menggunakan Perak Iodat sebagai Bahan Aktif Dalam," vol. 7, no. 3, pp. 284–288, 2007.
- [22] R. N. Liang, Q. Gao, and W. Qin, "Potentiometric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymers for Rapid Determination of Clenbuterol in Pig Urine," *Fenxi Huaxue/ Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 40, no. 3, pp. 354–358, 2012.
- [23] V. K. Gupta, A. Nayak, S. Agarwal, and B. Singhal, "Recent Advances on Potentiometric Membrane Sensors for Pharmaceutical Analysis," *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, vol. 14, no. 4, pp. 284–302, 2011.
- [24] R. J. Ouellette, J. D. Rawn, R. J. Ouellette, and J. D. Rawn, "Amines and Amides," in *Principles of Organic Chemistry*, Elsevier, 2015, pp. 315–342.
- [25] B. R. Eiggins, *Analytical Techniques in the Science - Chemical Sensor and Biosensor*. 2004.
- [26] M. Javanbakht *et al.*, "Molecularly Imprinted Polymer Based Potentiometric Sensor for The Determination of Hydroxyzine in Tablets and Biological Fluids," *Anal. Chim. Acta*, vol. 612, no. 1, pp. 65–74, 2008.
- [27] A. Dybko and W. Wróblewski, "Analyte Recognition and Signal Conversion in Potentiometric and Optical Chemical Sensors," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 11, no. 1, pp. 5–10, 2002.

- [28] P. K. Jadon, "Electrical Double Layer Capacitance and Impedance Characteristics of Inorganic Precipitate Membranes," vol. 13, no. 6, pp. 159–166, 2017.
- [29] Y. Wang and Y.-L. Hsieh, "Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) Fibrous Membranes with Glutaraldehyde and PEG Diacylchloride," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, pp. 3249–3225, 2010.
- [30] A. L. Ahmad, N. M. Yusuf, and B. S. Ooi, "Preparation and Modification of Poly (Vinyl) Alcohol Membrane: Effect of Crosslinking Time towards Its Morphology," *Desalination*, vol. 287, pp. 35–40, 2012.
- [31] W. Sridach, S. Jonjankiat, and T. Wittaya, "Effect of Citric Acid, PVOH, and Starch Ratio on The Properties of Cross-Linked Poly(Vinyl Alcohol)/Starch Adhesives," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 15, pp. 1727–1738, 2013.
- [32] W. Hadinugroho, "Study of a Catalyst of Citric Acid Crosslinking on Locust Bean Gum," pp. 1086–1091, 2017.
- [33] S. Do Yoon, S. H. Chough, and H. R. Park, "Properties of Starch-Based Blend Films using Citric Acid as Additive II," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 3, pp. 2554–2560, 2006.
- [34] V. K. Gupta, B. Priya, D. Pathania, and A. S. Singh, "Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Biodegradable Starch/PVA Composite Films Reinforced with Cellulosic Fibre," *Carbohydr. Polym.*, vol. 109, pp. 171–179, 2014.
- [35] M. M. Zareh, "Plasticizers and Their Role in Membrane Selective Electrodes," 1994.
- [36] L. A. Agnello, *Citric Acid*, vol. 53, no. 4, 1961.
- [37] K. B. Nilagiri Balasubramanian and T. Ramesh, "Role, Effect, and Influences of Micro and Nano-Fillers on Various Properties of Polymer Matrix Composites For Microelectronics: A Review," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 29, no. 6, pp. 1568–1585, 2018.

- [38] L. Upadhyaya, M. Semsarilar, A. Deratani, and D. Quemener, "Nanocomposite Membranes with Magnesium, Titanium, Iron and Silver Nanoparticles: A Review," *J. Membr. Sci. Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 187–198, 2017.
- [39] M. A. Morales, E. C. De Souza Rodrigues, A. S. C. M. De Amorim, J. M. Soares, and F. Galembeck, "Size Selected Synthesis of Magnetite Nanoparticles in Chitosan Matrix," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 71–74, 2013.
- [40] A. S. Teja and P. Y. Koh, "Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 22–45, 2009.
- [41] L. K. Sholihah, "Sintesis dan Karakteristik Partikel Nano Fe_3O_4 yang Berasal dari Pasir Besi dan Fe_3O_4 Bahan Komersial (Aldrich)," Surabaya, 2010.
- [42] A. Marinin, "Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Coated with Silica," *Masters Thesis*, p. 50, 2012.
- [43] A. S. Maylani and T. Sulistyarningsih, "Preparasi Nanopartikel Fe_3O_4 (Magnetit) serta Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Kadmium," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 1–6, 2016.
- [44] S. Taib and E. Suharyadi, "Sintesis Nanopartikel Magnetite (Fe_3O_4) dengan Template silika (SiO_2) dan Karakterisasi Sifat," vol. 5, no. 1, pp. 23–30, 2015.
- [45] R. Chen, J. Cheng, and Y. Wei, "Preparation and Magnetic Properties of Fe_3O_4 Microparticles with Adjustable Size and Morphology," *J. Alloys Compd.*, vol. 520, pp. 266–271, 2012.
- [46] L. B. Hutami Rahayu, I. O. Wulandari, D. H. Santjojo, and A. Sabarudin, "Synthesis and Characterization of Fe_3O_4 Nanoparticles using Polyvinyl Alcohol (PVA) as Capping Agent and Glutaraldehyde (GA) as Crosslinker," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 299, p. 012062, 2018.
- [47] P. Tipsawat, U. Wongpratrat, S. Phumying, N. Chanlek, K. Chokprasombat,

and S. Maensiri, "Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 446, pp. 287–292, 2018.

[48] M. Chanif, S. Sarwito, and E. S. K., "Analisa Pengaruh Penambahan Kapasitor Terhadap Proses Pengisian Baterai Wahana Bawah Laut," *J. Tek. Pomits*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2014.

[49] S.-Y. Wang, K.-C. Ho, S.-L. Kuo, and N.-L. Wu, "Investigation on Capacitance Mechanisms of Fe_3O_4 Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 1, p. 75, 2006.

[50] M. Y. Ho *et al.*, "Nano Fe_3O_4 -Activated Carbon Composites for Aqueous Supercapacitors," *Sains Malaysiana*, vol. 43, no. 6, pp. 885–894, 2014.

[51] Y. Mao, J. Guo, C. Hu, H. Yang, Y. Yang, and S. Chen, "A Low-Cost, Highly-Conductive Polyvinyl Alcohol Flexible Film with Ag-Microsheets and AgNWS as Fillers," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 84, pp. 80905–80909, 2016.

[52] E. Tombácz, A. Majzik, Z. S. Horvát, E. Ellés, and E. Illés, "Magnetite in Aqueous Medium: Coating Its Surface and Surface Coated with It," *Rom. Reports Phys.*, vol. 58, no. 3, pp. 281–286, 2006.

[53] K. S. Loh, Y. H. Lee, A. Musa, A. A. Salmah, and I. Zamri, "Use of Fe_3O_4 Nanoparticles for Enhancement of Biosensor Response to The Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid," *Sensors*, vol. 8, no. 9, pp. 5775–5791, 2008.

[54] WHO, "WHO Specifications and Evaluations for Public Health Pesticides Chlorpyrifos" *WHO Specif. Eval. public Heal. Pestic.*, pp. 1–33, 2012.

[55] E. Testai, F. M. Buratti, and E. Di Consiglio, "Chlorpyrifos," *Hayes' Handb. Pestic. Toxicol.*, pp. 1505–1526, 2010.

[56] M. J. O'Neil, "The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals." Royal Society of Chemistry, p. 390, 2013.

[57] C. D. Jinde, "Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides," 1994.

- [58] W. Xu, Q. Wang, W. Huang, and W. Yang, "Construction of A Novel Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymers for The Selective Determination of Chlorpyrifos in Real Samples," *J. Sep. Sci.*, vol. 40, no. 24, pp. 4839–4846, 2017.
- [59] J. C. Miller and J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 1993.
- [60] F. J. Holler and S. R. Crouch, *Fundamental of Analytical Chemistry 9th Edition*. 2009.
- [61] Harmita, Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya, *Majalah Ilmu Kefarmasian*, vol.1, no.3, pp.117-135, 2004.
- [62] X. Zhang, H. Ju, and J. Wang, *Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications*. 2008.
- [63] M. Karla *et al.*, "Development and Application of Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer and Carbon Nanotubes for the Determination of Carvedilol," *chemosensors*, vol. 4, no. 22, pp. 2–15, 2016.

LAMPIRAN

LAMPIRAN A. Preparasi Larutan

A.1 Preparasi Larutan PVA 5%

Polivinil Alkohol(PVA) ditimbang sebanyak 1,25 g dan dilarutkan ke dalam 20 mL air panas sedikit demi sedikit. Larutan didinginkan dan dipindahkan ke dalam labu ukur 25 mL. Kemudian ditambah dengan air hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

$$\text{Massa PVA} = \frac{5g}{100 mL} \times 25 mL = 1,25 g$$

A.2 Preparasi Larutan Asam Sitrat

A.2.1 Larutan Asam Sitrat 5%

Asam sitrat ditimbang sebanyak 0,5 g dan dilarutkan ke dalam 8 mL air. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu ukur 10 mL. Kemudian ditambah dengan air hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

$$\text{Massa PVA} = \frac{5g}{100 mL} \times 10 mL = 0,5 g$$

A.2.2 Larutan Asam Sitrat 10%

Asam sitrat ditimbang sebanyak 1 g dan dilarutkan ke dalam 8 mL air. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu ukur 10 mL. Kemudian ditambah dengan air hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

$$\text{Massa PVA} = \frac{10g}{100 mL} \times 10 mL = 1 g$$

A.2.3 Preparasi Larutan Asam Sitrat 15%

Asam sitrat ditimbang sebanyak 1,5 g dan dilarutkan ke dalam 8 mL air. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu ukur 10 mL. Kemudian ditambah dengan air hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

$$\text{Massa PVA} = \frac{15g}{100 mL} \times 10 mL = 1,5 g$$

A.3 Preparasi Larutan Glutaraldehid 4%

Glutaraldehid 50% diambil 0.8 mL dan dipindahkan ke dalam labu ukur 10 mL. Ditambahkan pelarut air : etanol (1:1) hingga tanda batas. Kemudian dikocok hingga homogen.

$$\text{Volume glutaraldehid} = \frac{4\% \times 10 \text{ mL}}{50\%} = 0,8 \text{ mL}$$

A.4 Preparasi Larutan Klorpirifos 0,6%

Klorpirifos (200 g/L) diambil sebanyak 300 μL dan dipindahkan ke dalam labu ukur 10 mL. Ditambahkan etanol 95% hingga tanda batas.

Kemudian dikocok hingga homogen.

$$\text{Volume klorpirifos} = \frac{6 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \times 10 \text{ mL}}{200 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}} = 0,3 \text{ mL} = 300 \mu\text{L}$$

A.5 Pembuatan Larutan Klorpirifos 1×10^{-13} – 1×10^{-6} M

Klorpirifos diambil sebanyak 1,3 μL , kemudian dilarutkan ke dalam 250 mL air/KCl 10^{-5} M/buffer fosfat pH 6/buffer fosfat-KCl pH 6 sehingga diperoleh larutan klorpirifos dengan konsentrasi 3×10^{-6} M. Larutan klorpirifos pada konsentrasi 1×10^{-9} – 1×10^{-6} M dibuat dengan mengambil larutan klorpirifos 3×10^{-6} M menggunakan mikropipet, sedangkan larutan klorpirifos pada konsentrasi 1×10^{-13} – 1×10^{-10} M dibuat dengan mengambil larutan klorpirifos 1×10^{-9} M menggunakan mikropipet. Kemudian ditambah air/ KCl 10^{-5} M /buffer fosfat pH 6/buffer fosfat-KCl pH 6 hingga total volume sama dengan 10 mL.

Tabel A.1 Pengenceran larutan klorpirifos 10^{-13} – 10^{-6} M

Konsentrasi (M)	Volume larutan yang dipipet (μL)	Konsentrasi Awal (M)
1×10^{-6}	3333	3×10^{-6}
1×10^{-7}	333	3×10^{-6}
1×10^{-8}	33	3×10^{-6}
1×10^{-9}	3	3×10^{-6}
1×10^{-10}	1000	1×10^{-9}
1×10^{-11}	100	1×10^{-9}
1×10^{-12}	10	1×10^{-9}
1×10^{-13}	1	1×10^{-9}

A.6 Preparasi Sampel + Klorpirifos untuk Adisi Standart

Sampel seledri yang telah dipreparasi (metodologi 4.4.6.1) diambil filtratnya sebanyak 0,5 mL. Kedalam filtrat tersebut ditambahkan 2 μL larutan klorpirifos 10^{-6} M. Selanjutnya larutan tersebut diukur menggunakan sensor klorpirifos.

A.7 Perhitungan Kadar Klorpirifos (b/b) dalam Membran

A.7.1 Perhitungan kadar klorpirifos 4,6 μL dalam membran

Massa membran tanpa klorpirifos = 0,0543 g

$$\text{Massa klorpirifos } 4,6\mu\text{L} = \frac{6 \text{ mg}}{\text{mL}} \times 4,6 \mu\text{L}$$

$$= 0,0276 \text{ mg atau } 2,76 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\text{Total massa membran} = 0,0543 \text{ g} + 2,76 \times 10^{-5} \text{ g} = 0,0543276 \text{ g}$$

$$\text{Kadar klorpirifos dalam membran} = \frac{2,76 \times 10^{-5} \text{ g}}{0,0543276 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 0,05\% \text{ (b/b)}$$

A.7.2 Perhitungan kadar klorpirifos 9,1 μL dalam membran

Massa membran tanpa klorpirifos = 0,0543 g

$$\text{Massa klorpirifos } 9,1\mu\text{L} = \frac{6 \text{ mg}}{\text{mL}} \times 9,1 \mu\text{L}$$

$$= 0,0546 \text{ mg atau } 5,46 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\text{Total massa membran} = 0,0543 \text{ g} + 5,46 \times 10^{-5} \text{ g} = 0,0543546 \text{ g}$$

$$\text{Kadar klorpirifos dalam membran} = \frac{5,46 \times 10^{-5} \text{ g}}{0,0543546 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 0,1\% \text{ (b/b)}$$

A.7.3 Perhitungan kadar klorpirifos 46 μL dalam membran

Massa membran tanpa klorpirifos = 0,0543 g

$$\text{Massa klorpirifos } 46 \mu\text{L} = \frac{6 \text{ mg}}{\text{mL}} \times 46 \mu\text{L}$$

$$= 0,276 \text{ mg atau } 2,76 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\text{Total massa membran} = 0,0543 \text{ g} + 2,76 \times 10^{-4} \text{ g} = 0,054576 \text{ g}$$

$$\text{Kadar klorpirifos dalam membran} = \frac{2,76 \times 10^{-4} \text{ g}}{0,054576 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 0,5 \% \text{ (b/b)}$$

A.7.4 Perhitungan kadar klorpirifos 91 μL dalam membran

$$\text{Massa membran tanpa klorpirifos} = 0,0543 \text{ g}$$

$$\text{Massa klorpirifos } 91 \mu\text{L} = \frac{6 \text{ mg}}{\text{mL}} \times 91 \mu\text{L}$$

$$= 0,546 \text{ mg atau } 5,46 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\text{Total massa membran} = 0,0543 \text{ g} + 5,46 \times 10^{-4} \text{ g} = 0,054846 \text{ g}$$

$$\text{Kadar klorpirifos dalam membran} = \frac{5,46 \times 10^{-4} \text{ g}}{0,054846 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 1\% \text{ (b/b)}$$

A.8 Perhitungan Kadar Asam Sitrat (b/b) dalam Membran

A.8.1 Perhitungan kadar 100 μL asam sitrat 5% dalam membran

$$\text{Massa membran tanpa asam sitrat} = 0,0493546 \text{ g}$$

$$\text{Massa } 100 \mu\text{L asam sitrat } 5\% = \frac{5 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times 100 \mu\text{L}$$

$$= 0,005 \text{ g}$$

$$\text{Total massa membran} = 0,0493546 \text{ g} + 0,005 \text{ g} = 0,0543546 \text{ g}$$

$$\text{Kadar asam sitrat dalam membran} = \frac{0,005 \text{ g}}{0,0543546 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 9,2 \% \text{ (b/b)}$$

A.8.2 Perhitungan kadar 100 μL asam sitrat 10% dalam membran

$$\text{Massa membran tanpa asam sitrat} = 0,0493546 \text{ g}$$

$$\text{Massa } 100 \mu\text{L asam sitrat } 10\% = \frac{10 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times 100 \mu\text{L}$$

$$= 0,01 \text{ g}$$

$$\text{Total massa membran} = 0,0493546 \text{ g} + 0,01 \text{ g} = 0,0593546 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Kadar asam sitrat dalam membran} &= \frac{0,01 \text{ g}}{0,0593546 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 16,8 \% \text{ (b/b)} \end{aligned}$$

A.8.3 Perhitungan kadar 100 μL asam sitrat 15% dalam membran

$$\text{Massa membran tanpa asam sitrat} = 0,0493546 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa 100 } \mu\text{L asam sitrat 15\%} &= \frac{15 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times 100 \mu\text{L} \\ &= 0,015 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Total massa membran} = 0,0493546 \text{ g} + 0,015 \text{ g} = 0,0643546 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Kadar asam sitrat dalam membran} &= \frac{0,015 \text{ g}}{0,0643546 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 23,3 \% \text{ (b/b)} \end{aligned}$$

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



LAMPIRAN B. Pembuatan Buffer dan Larutan KCl 10^{-5} M

B.1 Buffer Fosfat pH 6

B.1.1 Perhitungan pembuatan KH_2PO_4 dan $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10^{-4} M

Konsentrasi KH_2PO_4 dan K_2HPO_4 yang akan dibuat = 10^{-4} M

Massa yang dibutuhkan untuk membuat 500 mL KH_2PO_4 10^{-4} M yaitu :

$$\text{Massa } \text{KH}_2\text{PO}_4 = \frac{10^{-4} \text{ M} \times 500 \text{ mL}}{136 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} = 7 \text{ mg}$$

Massa yang dibutuhkan untuk membuat 250 mL $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10^{-4} M yaitu:

$$\text{Massa } \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{10^{-4} \text{ M} \times 250 \text{ mL}}{228,23 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} = 6 \text{ mg}$$

B.1.2 Perhitungan pembuatan buffer fosfat pH 6

Volume $\text{KH}_2\text{PO}_4 = x$

Volume $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = y = 500 - x$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K a_1 \times \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K a_1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$\frac{10^{-6}}{6,32 \times 10^{-8}} = \frac{10^{-4}x}{10^{-4}(500 - x)}$$

$$10^{-6}(0,05 - 10^{-4}x) = 6,32 \times 10^{-12}x$$

$$5 \times 10^{-8} - 10^{-10}x = 6,32 \times 10^{-12}x$$

$$x = \frac{5 \times 10^{-8}}{1,0632 \times 10^{-10}}$$

$$x = 470 \text{ mL}$$

$$y = 500 - 470 \text{ mL} = 30 \text{ mL}$$

B.1.3 Pembuatan buffer fosfat pH 6

Padatan KH_2PO_4 ditimbang sebanyak 7 mg dan dilarutkan ke dalam 20 mL air. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu ukur 500 mL dan ditambahkan air hingga tanda batas. Kemudian larutan dikocok hingga homogen. Padatan $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ditimbang sebanyak 6 mg dan dilarutkan ke dalam 20 mL air. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu ukur 250 mL dan ditambahkan air hingga tanda batas. Kemudian larutan dikocok hingga homogen. Larutan KH_2PO_4 dan Larutan $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ masing-masing diambil sebanyak 470 mL dan 30 mL menggunakan gelas ukur dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 600 mL. Setelah itu larutan tersebut di aduk dan dikondisikan hingga pH 6.

B.2 Pembuatan larutan $\text{KCl } 10^{-5} \text{ M}$ dan buffer fosfat-KCl

B.2.1 Perhitungan pembuatan larutan $\text{KCl } 10^{-5} \text{ M}$

$$\text{Mol} = 25 \text{ mL} \times 10^{-1} \text{ M} = 2,5 \text{ mmol} = 0,0025 \text{ mol}$$

$$\text{Massa} = 0,0025 \text{ mol} \times 74,5 \text{ g/mol} = 0,186 \text{ g}$$

Volume $\text{KCl } 10^{-1} \text{ M}$ yang dibutuhkan yaitu:

$$V = \frac{10^{-5} \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{10^{-1}} = 0,01 \text{ mL} = 10 \mu\text{L}$$

B.2.2 Pembuatan larutan $\text{KCl } 10^{-5} \text{ M}$

Larutan $\text{KCl } 10^{-1} \text{ M}$ diambil sebanyak 10 μL dan dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL. Ke dalam labu ukur 100 mL ditambahkan air hingga tanda batas. Kemudian diaduk hingga homogen.

B.2.3 Pembuatan buffer fosfat-KCl pH 6

Larutan $\text{KCl } 10^{-1} \text{ M}$ diambil sebanyak 10 μL dan dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL. Ke dalam labu ukur 100 mL ditambahkan buffer fosfat pH 6 hingga tanda batas. Kemudian dikocok hingga homogen. Setelah itu dikondisikan hingga pH 6.

LAMPIRAN C. Karakterisasi Fe₃O₄

C.1 Metode Pembuatan Fe₃O₄

(NH₄)₂SO₄ ditimbang sebanyak 0,66 g dan dilarutkan dalam 20 mL aquadem. FeSO₄·4H₂O ditimbang sebanyak 1,12 g dan dilarutkan dalam 20 mL aquadem. Kedua larutan dipanaskan hingga 80°C kemudian dicampur dan diaduk dengan *magneticstirrer* sehingga diperoleh larutan campuran (NH₄)₂Fe(SO₄)₂. FeCl₃·6H₂O ditimbang sebanyak 2,7 g dan dilarutkan dalam 20 mL aquadem kemudian dipanaskan hingga suhu 80°C. Larutan FeCl₃ ditambahkan ke dalam larutan campuran (NH₄)₂Fe(SO₄)₂. Campuran diaduk hingga homogen dan pada suhu yang diatur 80°C selama 10 menit.

NaOH ditimbang sebanyak 1,6 g dan dilarutkan dalam 50 mL aquadem kemudian dipanaskan hingga mendidih. Larutan campuran (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ dan FeCl₃ ditambahkan ke dalam larutan NaOH yang telah mendidih dan diaduk dengan *magneticstirrer*. Pengadukan dilakukan pada suhu 100°C selama 90 menit. Larutan campuran didinginkan hingga seluruh turun ke dasar gelas kimia. Endapan Fe₃O₄ yang diperoleh dipisahkan dengan cara dekantasi, kemudian dilakukan pencucian dengan air panas sebanyak 3 kali. Selanjutnya, endapan Fe₃O₄ dicuci kembali dengan aquadem sebanyak 2 kali kemudian disaring dengan kertas saring dan corong gelas serta dicuci hingga bebas klorida dan sulfat.

C.1 Hasil Particle Size Analyzer (PSA) Fe₃O₄

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1090 DRY

Range : 0.10 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Sample ref. : Sample_X_	Pressure/Distributor : 500 mb / [50][50]
Sample Name : Fe ₃ O ₄	Obscuration : 0 %
Sample type : SERBUK	Diameter at 10% : 1.41 µm
Comments :	Diameter at 50% : 23.75 µm
-----	Diameter at 90% : 33.15 µm
-----	Fraunhofer
Operator : BBG	DensityFactor : -----
Company :	Specific surface : -----
Location :	Meas./Rins. : 15s/15s/0
Date : 27/11/2018 Time : 09:48:54	SOP name : BBG
Index meas. : 1545	
Database name : CilasDB1	

	Standards classes					in volume / undersize				
x	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
Q3	0.34	0.94	1.60	3.81	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	6.13
q3	0.02	0.06	0.12	0.31	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27
x	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60
Q3	7.34	9.58	12.70	18.53	24.65	30.47	39.59	39.59	39.59	39.59
q3	1.07	2.14	3.20	6.38	7.13	7.20	6.12	0.00	0.00	0.00
x	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	4.60	5.00
Q3	39.59	39.59	39.59	39.59	39.59	39.59	39.59	39.59	39.59	39.59
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	10.00
Q3	39.59	39.59	39.59	40.49	41.80	43.22	44.51	45.44	46.14	46.90
q3	0.00	0.00	0.00	0.79	1.25	1.45	1.41	1.08	0.87	0.51
x	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	19.00	20.00
Q3	46.90	46.90	46.90	46.90	46.90	46.90	46.90	46.90	46.90	46.90
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	21.50	23.00	24.50	26.00	28.00	30.00	32.00	34.00	36.00	38.00
Q3	46.90	46.90	52.97	60.80	71.78	81.21	87.44	91.82	94.86	96.90
q3	0.00	0.00	6.79	9.31	10.47	9.66	6.82	5.11	3.76	2.67
x	40.00	43.00	46.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	66.00	70.00
Q3	98.30	99.55	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	1.93	1.22	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	110.0	120.0	130.0	140.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	210.0	220.0	240.0	260.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	280.0	300.0	330.0	360.0	400.0	430.0	460.0	470.0	490.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / µm Q3 : cumulative value / % q3 : density distribution



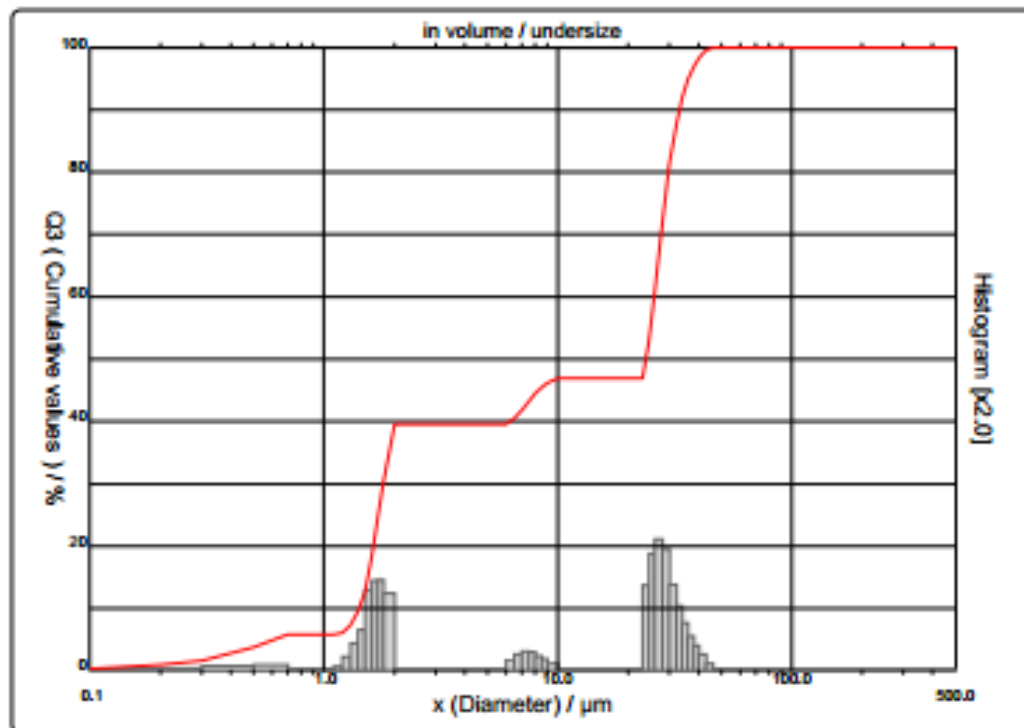
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION CILAS 1090 DRY

Range : 0.10 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Sample ref. : Sample_X_
 Sample Name : Fe3O4
 Sample type : SERBUK
 Comments :

 Operator : BBG
 Company :
 Location :
 Date : 27/11/2018 Time : 09:48:54
 Index meas. : 1545
 Database name : CilasDB1

Pressure/Distributor : 500 mb / [50][50]
 Obscuration : 0 %
 Diameter at 10% : 1.41 μm
 Diameter at 50% : 23.75 μm
 Diameter at 90% : 33.15 μm
 Fraunhofer
 Density/Factor : -----
 Specific surface : -----
 Meas./Rins. : 15s/15s0
 SOP name : BBG



LAMPIRAN D. Data Hasil Pengukuran

D.1 Data Hasil Pengukuran Pengaruh Konsentrasi Klorpirifos dalam Membran

Tabel D.1.1 Hasil Pengukuran Konsentrasi Klorpirifos 0 %(b/b)

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-191,6	-149,8	-170,6	-170,7
10^{-7}	-200,4	-153,9	-159,1	-171,1
10^{-8}	-197,2	-143,7	-148,1	-163
10^{-9}	-188,6	-101,3	-140,1	-143,3
10^{-10}	-181,4	-101,1	-119,6	-134
10^{-11}	-171,1	-109,2	-140,7	-128,3
10^{-12}	-136,9	-76,4	-88,5	-100,6
10^{-13}	-84,7	-72,1	-74,4	-77,1
Kepekaan (mV/dekade)	13,7	12,3	14,0	13,4

Tabel D.1.2 Hasil Pengukuran Konsentrasi Klorpirifos 0,05 %(b/b)

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-203,1	-193	-173,6	-189,9
10^{-7}	-195,3	-194,2	-161	-183,5
10^{-8}	-194,2	-184,2	-136,9	-171,8
10^{-9}	-190,7	-180,3	-135,2	-168,7
10^{-10}	-181	-169,7	-117,4	-156
10^{-11}	-163,1	-132	-99,3	-131,5
10^{-12}	-121,8	-107,6	-82,7	-104
10^{-13}	-80,8	-91,4	-75,2	-82,5
Kepekaan (mV/dekade)	15,8	15,6	14,4	15,3

Tabel D.1.3 Hasil Pengukuran Konsentrasi Klorpirifos 0,1 %(b/b)

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-162,7	-194,4	-186,6	-181,2
10^{-7}	-154,2	-190,8	-167,6	-170,9
10^{-8}	-146,6	-185,1	-157,6	-163,1
10^{-9}	-135,5	-173,2	-145,1	-151,3
10^{-10}	-127,3	-157	-118,6	-134,3
10^{-11}	-103,8	-120,9	-109,7	-111,5
10^{-12}	-68	-97	-100,5	-88,5
10^{-13}	-40,1	-78,8	-64,3	-61,1
Kepekaan (mV/dekade)	17,0	17,7	16,2	16,9

Tabel D.1.4 Hasil Pengukuran Konsentrasi Klorpirifos 0,5 %(b/b)

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-186,1	-205,5	-179,2	-190,3
10^{-7}	-178,9	-174,9	-174,4	-176,1
10^{-8}	-172,6	-196,9	-166,6	-178,7
10^{-9}	-154,8	-189,3	-154,6	-166,2
10^{-10}	-144,2	-182,6	-137	-154,6
10^{-11}	-123,9	-162,1	-115,5	-133,8
10^{-12}	-99,2	-132,1	-96	-109,1
10^{-13}	-75,4	-99,6	-66	-80,3
Kepekaan (mV/dekade)	15,8	12,7	16,1	14,9

Tabel D.1.5 Hasil Pengukuran Konsentrasi Klorpirifos 1 %(b/b)

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-147,9	-145,4	-141,3	-144,9
10^{-7}	-143,5	-137,1	-136,6	-139,1
10^{-8}	-131,2	-131,3	-133,2	-131,9
10^{-9}	-118,8	-120,2	-120,8	-119,9
10^{-10}	-103,9	-106,7	-116,5	-109
10^{-11}	-89,3	-92,5	-109,8	-97,2
10^{-12}	-78,6	-83	-98,8	-86,8
10^{-13}	-65,3	-59,4	-76,7	-67,1
Kepekaan (mV/dekade)	12,4	11,9	8,5	11,0

D.2 Data Hasil Pengukuran Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat dalam Membran

Tabel D.2.1 Hasil Pengukuran Konsentrasi Asam Sitrat 9,2 %(b/b)

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-210	-223	-205,3	-212,8
10^{-7}	-212,8	-213,4	-205,1	-210,4
10^{-8}	-208,6	-204,1	-202,5	-205,1
10^{-9}	-189,9	-196,4	-189,3	-191,9
10^{-10}	-158,2	-175,5	-178,4	-170,7
10^{-11}	-119,9	-126,0	-147,5	-131,1
10^{-12}	-105,7	-106,4	-100,0	-104,0
10^{-13}	-96,1	-80,9	-74,6	-83,9
Kepekaan (mV/dekade)	19,4	21,2	19,2	19,9

Tabel D.2.2 Hasil Pengukuran Konsentrasi Asam Sitrat 16,8 %(b/b)

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-196,2	-137,5	-161,8	-165,2
10^{-7}	-179,4	-118,3	-139,7	-145,8
10^{-8}	-183,6	-120	-121,9	-144,2
10^{-9}	-180,4	-109,7	-110	-133,4
10^{-10}	-175,0	-90,0	-84,8	-116,6
10^{-11}	-164,4	-81,9	-73,4	-106,6
10^{-12}	-136,7	-75,3	-66,5	-92,8
10^{-13}	-77,4	-57,9	-48,0	-61,1
Kepekaan (mV/dekade)	13,2	10,8	16,1	13,4

Tabel D.2.3 Hasil Pengukuran Konsentrasi Asam Sitrat 23,3 %(b/b)

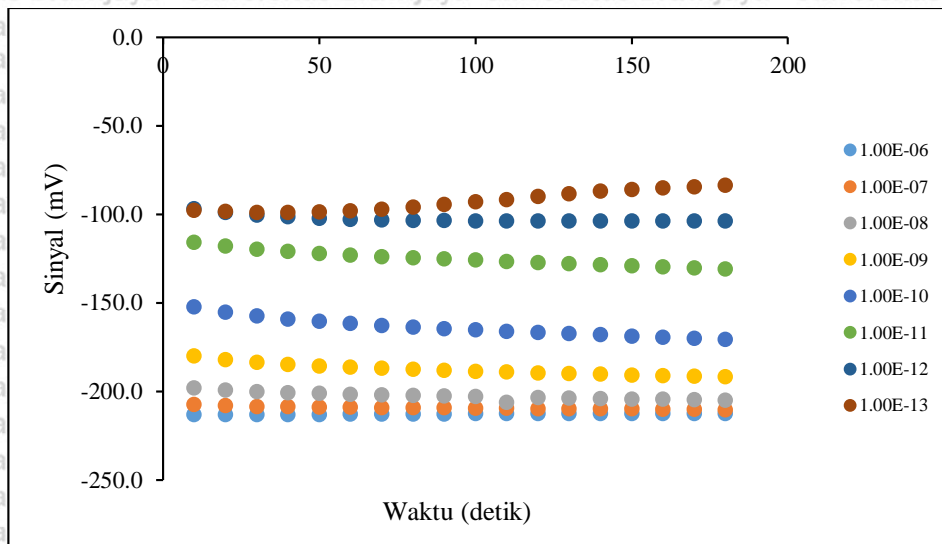
Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-162,8	-125,4	-121,6	-136,6
10^{-7}	-146,2	-122,6	-97,6	-122,1
10^{-8}	-156,9	-115,5	-98,5	-123,6
10^{-9}	-151,8	-91,3	-83,9	-109,0
10^{-10}	-152,0	-74,2	-76,6	-100,9
10^{-11}	-142,4	-72,0	-62,7	-92,4
10^{-12}	-126,4	-71,2	-64,9	-87,5
10^{-13}	-54,3	-53,7	-33,8	-47,3
Kepekaan (mV/dekade)	10,7	10,8	10,6	10,7

D.3 Karakterisasi

D.3.1 Data Rata-Rata Penentuan waktu respon

Waktu (detik)	Konsentrasi							
	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}
10	-213.1	-207.7	-198.1	-180.2	-152.4	-115.9	-97.1	-97.8
20	-213.4	-208.3	-199.4	-182.2	-155.4	-118.2	-99.1	-98.6
30	-213.4	-208.6	-200.2	-183.7	-157.7	-119.9	-100.6	-99.1
40	-213.3	-208.8	-200.8	-184.9	-159.3	-121.2	-101.5	-99.1
50	-213.2	-209.0	-201.3	-185.8	-160.7	-122.3	-102.3	-98.9
60	-213.1	-209.2	-201.8	-186.5	-161.9	-123.2	-102.9	-98.3
70	-213.0	-209.3	-202.1	-187.1	-162.9	-124.0	-103.4	-97.4
80	-212.9	-209.4	-202.5	-187.8	-163.9	-124.8	-103.7	-96.0
90	-212.9	-209.5	-202.8	-188.3	-164.7	-125.5	-103.8	-94.6
100	-212.8	-209.6	-203.1	-188.8	-165.5	-126.1	-104.0	-93.3
110	-212.8	-209.8	-206.4	-189.3	-166.2	-126.8	-104.0	-92.1
120	-212.8	-209.8	-203.7	-189.7	-166.9	-127.5	-104.1	-90.1
130	-212.7	-209.9	-203.9	-190.1	-167.6	-128.0	-104.1	-88.5
140	-212.7	-210.0	-204.2	-190.5	-168.2	-128.7	-104.0	-87.2
150	-212.7	-210.1	-204.4	-190.9	-168.9	-129.4	-103.9	-86.1
160	-212.7	-210.2	-204.7	-191.2	-169.5	-130.0	-104.0	-85.2
170	-212.7	-210.3	-204.9	-191.5	-170.1	-130.6	-104.0	-84.6
180	-212.8	-210.4	-205.1	-191.9	-170.7	-131.1	-104.0	-83.9

D.3.2 Kurva Penentuan Waktu Respon



D.3.3 Data Pengaruh pH

Tabel D.3.3.1 Hasil Pengukuran pH 3

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	97,1	74,3	106,7	92,7
10^{-7}	87,4	71,7	103,9	87,7
10^{-8}	85,2	69,7	102,4	85,8
10^{-9}	86,9	67,1	104,7	86,2
10^{-10}	78,3	67,9	96	80,7
10^{-11}	71,9	65	93,8	76,9
10^{-12}	66,9	63,8	93,9	74,9
10^{-13}	62,5	63	90,2	71,9
Kepekaan (mV/dekade)	4,7	1,6	2,4	2,9

Tabel D.3.3.2 Hasil Pengukuran pH 4

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-20,5	-24,5	-37	-27,3
10^{-7}	-28,3	-28,1	-41,9	-32,8
10^{-8}	-29,9	-35,7	-50,8	-38,8
10^{-9}	-37,2	-37,4	-57,7	-44,1
10^{-10}	-33,5	-31,9	-59,6	-41,7
10^{-11}	-21,9	-30,8	-53,7	-35,5
10^{-12}	-36,4	-31,3	-52,5	-40,1
10^{-13}	-36	-31,4	-44,3	-37,2
Kepekaan (mV/dekade)	1,4	0,5	1,4	1,1

Tabel D.3.3.3 Hasil Pengukuran pH 5

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-84,3	-65,9	-49,1	-66,4
10^{-7}	-87,7	-108,1	-115,7	-103,8
10^{-8}	-107,9	-117,6	-99,7	-108,4
10^{-9}	-97,8	-110	-70	-92,6
10^{-10}	-120,4	-90,4	-59,7	-90,2
10^{-11}	-100	-91,8	-55,6	-82,5
10^{-12}	-75,2	-92,7	-52,8	-73,6
10^{-13}	-64,2	-71,8	-48,5	-61,5
Kepekaan (mV/dekade)	2,4	1,6	5,5	3,2

Tabel D.3.3.4 Hasil Pengukuran pH 6

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)			Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
10^{-6}	-193,2	-152	-123,7	-156,3
10^{-7}	-194,5	-153,5	-124,1	-157,4
10^{-8}	-189,9	-128,1	-122,5	-146,8
10^{-9}	-179,2	-122,2	-112,1	-137,8
10^{-10}	-163	-103,4	-95,6	-120,7
10^{-11}	-146,1	-89,6	-64,5	-100,1
10^{-12}	-122,4	-96,9	-58,7	-92,7
10^{-13}	-116,2	-77,9	-64,9	-86,3
Kepekaan (mV/dekade)	12,5	11,1	11,0	11,6

D.3.4 Data Pengaruh Elektrolit

Tabel D.3.4.1 Hasil Pengukuran Dalam Air

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)		Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	
10^{-6}	-223	-205,3	-207,5
10^{-7}	-213	-204,9	-208,6
10^{-8}	-203,5	-201,9	-204,9
10^{-9}	-195,6	-188,6	-188,5
10^{-10}	-173,4	-177,3	-166,7
10^{-11}	-123,3	-146,3	-132,4
10^{-12}	-106,7	-98,5	-102,6
10^{-13}	-83,1	-76,3	-87,6
Kepekaan (mV/dekade)	21,1	19,2	20,2

Tabel D.3.4.2 Hasil Pengukuran Dalam KCl 0,00001 M

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)		Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	
10^{-6}	-199,7	-242,7	-221,2
10^{-7}	-183,4	-237,7	-210,6
10^{-8}	-174,4	-229,5	-202
10^{-9}	-159,4	-216,9	-188,2
10^{-10}	-159,4	-194,2	-176,8
10^{-11}	-135,3	-182,3	-158,8
10^{-12}	-102,4	-140,2	-121,3
10^{-13}	-64,7	-95,8	-80,3
Kepekaan (mV/dekade)	17,5	20,0	18,7

Tabel D.3.4.3 Hasil Pengukuran Dalam HCl pH 6

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)		Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	
10^{-6}	-152	-123,7	-137,9
10^{-7}	-153,5	-124,1	-138,8
10^{-8}	-128,1	-122,5	-125,3
10^{-9}	-122,2	-112,1	-117,2
10^{-10}	-103,4	-95,6	-99,5
10^{-11}	-89,6	-64,5	-77,1
10^{-12}	-96,9	-58,7	-77,8
10^{-13}	-77,9	-64,9	-71,4
Kepekaan (mV/dekade)	11,1	11,0	11,1

Tabel D.3.4.4 Hasil Pengukuran Dalam buffer fosfat pH 6

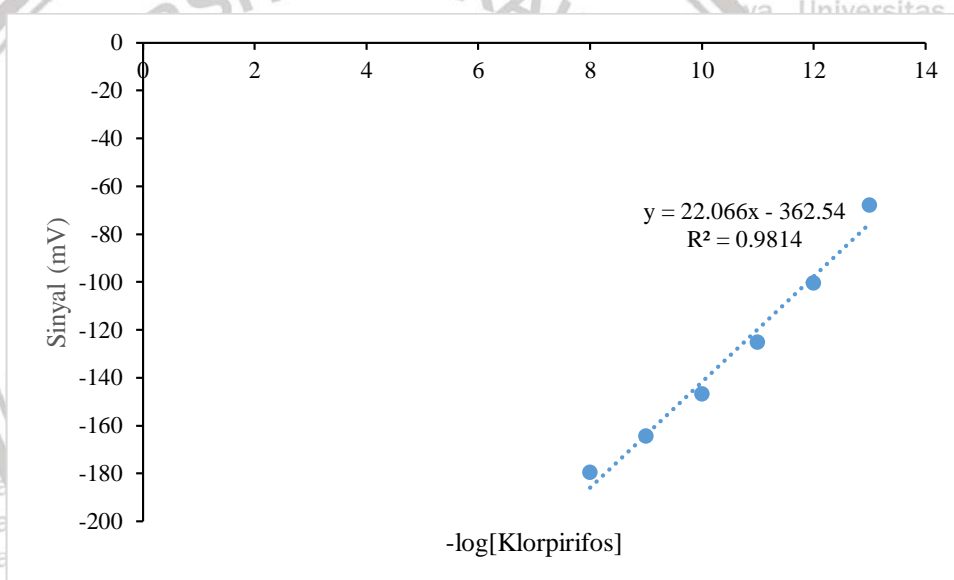
Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)		Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	
10^{-6}	-232,8	-222,1	-227,5
10^{-7}	-230,3	-227,4	-228,9
10^{-8}	-219,5	-229,7	-224,6
10^{-9}	-214,5	-213,5	-214,0
10^{-10}	-193,4	-194,0	-193,7
10^{-11}	-141,7	-124,7	-133,2
10^{-12}	-99,4	-88,6	-94,0
10^{-13}	-74,2	80,3	-77,3
Kepekaan (mV/dekade)	24,0	24,0	24,0

Tabel D.3.4.5 Hasil Pengukuran Dalam buffer fosfat-KCl pH 6

Konsentrasi (M)	Sinyal (mV)		Rata-rata
	Ulangan 1	Ulangan 2	
10^{-6}	-192,5	-267,1	-229,8
10^{-7}	-180,5	-274,6	-227,6
10^{-8}	-173,8	-261,6	-217,7
10^{-9}	-157,4	-258,7	-208,1
10^{-10}	-143,9	-243,3	-193,6
10^{-11}	-111,3	-221,5	-166,4
10^{-12}	-84,8	-183,6	-134,2
10^{-13}	-78,7	153,8	-116,3
Kepekaan (mV/dekade)	17,6	16,5	17,0

D.4 Data Pengukuran Sampel

D.4.1 Kurva Baku



Tabel D.4.1 Hasil Pengukuran Sampel

Waktu (detik)	Sinyal (mV)		Rata-rata (mV)
	Ulangan 1	Ulangan 2	
150	-75,9	-50,5	63,2

Tabel D.4.2 Hasil Pengukuran Sampel + Spike

Waktu (detik)	Sinyal (mV)		Rata-rata (mV)
	Ulangan 1	Ulangan 2	
150	-190,9	-152,4	171,7

D.5 Perhitungan RSD

5.1 RSD Pada Pengaruh Konsentrasi Klorpirifos dalam MIP

5.1.1 Contoh Perhitungan Konsentrasi 0%

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum xi^2 - \frac{(\sum xi)^2}{n}}{n-1}}$$

$$Sd = \sqrt{\frac{613 - \frac{1834}{3}}{3-1}} = 0,9$$

$$\%Rsd = \frac{Sd}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0,9}{13,4} \times 100\% = 6,8\%$$

5.1.2 Tabel Sd dan RSD

Klorpirifos (% (b/b))	Sd	RSD (%)
0	0,9	6,8
0,05	0,75	4,9
0,1	0,75	4,5
0,5	1,9	12,8
1	2,12	19,4

5.2 RSD Pada Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat dalam Membran

5.2.1 Tabel Sd dan RSD

Asam Sitrat (% (b/b))	Sd	RSD (%)
9,2	1,1	5,6
16,8	2,7	20,0
23,3	0,08	0,8

5.3 RSD Pada Pengaruh pH

5.3.1 Tabel Sd dan RSD

pH	Sd	RSD (%)
3	1,6	56,0
4	0,5	46,3
5	2,2	67,9
6	0,7	5,7

D.6 Perhitungan %Recovery

D.6.1 Perhitungan Klorpirifos dalam Sampel Seledri

- **-log[klorpirifos]**

y (150 detik) rata-rata = -63,2 mV

$$y = 22,066x - 362,54$$

$$x = \frac{-63,2+362,54}{22,066} = 13,6$$

- **Konsentrasi Klorpirifos dalam Sampel Seledri**

$$\bar{x} = 13,6$$

$$[\text{Klorpirifos}] = 2,5 \times 10^{-14} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

D.6.2 Perhitungan Klorpirifos Total dalam Sampel Seledri

- **-log[Klorpirifos]**

y (150 detik) rata-rata = -171,7 mV

$$y = 22,066x - 362,54$$

$$x = \frac{-171,7+362,54}{22,066} = 8,7$$

- **Konsentrasi Total Klorpirifos yang Terdeteksi**

$$\bar{x} = 8,7$$

$$[\text{Klorpirifos}] = 2,2 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- **Konsentrasi Klorpirifos yang Ditambahkan**

$$[\text{Klorpirifos}] = \frac{(2,5 \times 10^{-14} \text{ M} \times 0,5 \text{ mL}) + (2 \times 10^{-3} \text{ mL} \times 1 \times 10^{-6} \text{ M})}{0,5 \text{ mL} + 2 \times 10^{-3} \text{ mL}}$$

$$= 4 \times 10^{-9} \text{ M}$$

- **%Recovery**

$$\% \text{Recovery} = \frac{2,2 \times 10^{-9} \text{ M} - 2,5 \times 10^{-14} \text{ M}}{4 \times 10^{-9} \text{ M}} \times 100\% = 56\%$$

D.7 Perhitungan Uji ANOVA

D.7.1 Pengaruh Konsentrasi Klorpirifos dalam Membran

$$JKT = 78,8$$

$$JKP = 58,6$$

$$JKG = JKT - JKP = 78,8 - 58,6 = 20,2$$

$$a. \text{KT perlakuan} = \frac{JK \text{ Perlakuan}}{dB \text{ Perlakuan}} = \frac{58,6}{4} = 14,7$$

$$b. \text{KT Galat} = \frac{JK \text{ Galat}}{dB \text{ Galat}} = \frac{20,2}{10} = 2$$

$$a. \text{F hitung} = \frac{KT \text{ Perlakuan}}{KT \text{ Galat}} = \frac{14,7}{2} = 7,2$$

$$F_{\text{Tabel}} = \text{pada taraf } 5\% = 3,48$$

$$F_{\text{Hitung}} = 7,2$$

$$\text{Jadi, } F_{\text{Hitung}} > F_{\text{Tabel}}$$

D.7.2 Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat dalam Membran

$$JKT = 152$$

$$JKP = 135,5$$

$$JKG = JKT - JKP = 152 - 135,5 = 16,5$$

$$a. \text{KT perlakuan} = \frac{JK \text{ Perlakuan}}{dB \text{ Perlakuan}} = \frac{135,5}{2} = 67,7$$

$$b. \text{KT Galat} = \frac{JK \text{ Galat}}{dB \text{ Galat}} = \frac{16,5}{6} = 2,8$$

$$a. \text{F hitung} = \frac{KT \text{ Perlakuan}}{KT \text{ Galat}} = \frac{67,7}{2,8} = 24,6$$

$$F_{\text{Tabel}} = \text{pada taraf } 5\% = 19,33$$

$$F_{\text{Hitung}} = 24,6$$

$$\text{Jadi, } F_{\text{Hitung}} > F_{\text{Tabel}}$$

D.8 Uji BNT Pada Konsentrasi Klorpirifos 0-1% (b/b)

Klorpirifos %(b/b)	Kepekaan (mV/dekade)
0	13,3 ^b
0,05	15,3 ^{bc}
0,1	17 ^c
0,5	14,9 ^{bc}
1	10,9 ^a

LAMPIRAN F. Sertifikat Bebas Plagiasi

repository.ub.ac.id

plagiarism detector
Cutting-edge class tool for plagiarism detection and prevention

19 0502 T

KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI, DAN PENDIDIKAN TINGGI
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
PASCASARJANA

SERTIFIKAT BEBAS PLAGIASI
Nomor: 2899/UN10.F40/PN/2018
Sertifikat ini diberikan kepada:

Nama : Afifah Muhihammadul Mustaghfiroh
NIM : 176090200111005
Program Studi : Program Magister Kimia
Fakultas : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas : Universitas Brawijaya

Dengan Judul Tesis
Pengembangan Sensor Klorpirifos Menggunakan Reseptor Molecularly Imprinted Polymer (MIP)-Polivinil Alkohol (PVA)-Fe₃O₄ Berbasis Screen Printed Carbon Electrode (SPCE)

Telah dideteksi tingkat plagiasinya secara online pada tanggal **11 Desember 2018** dan dinyatakan **bebas plagiasi** dengan kriteria toleransi $\leq 5\%$.

Malang, 12 Desember 2018
Ketua Badan Penerbitan Jurnal

Abdul Hakim, M.Si
NIP. 1982021985031006

Lukman Hakim, S.Si, M.Sc, Dr. Sc.
NIP. 198204122003121002

