

BAB 6

PEMBAHASAN

6.1 Karakterisasi ESI Metanil Yellow

ESI metanil yellow memiliki karakteristik dasar yang dapat digunakan sebagai indikator untuk menentukan kualitas suatu ESI metanil yellow. Kualitas tersebut menunjukkan layak atau tidaknya suatu ESI metanil yellow digunakan dalam pengukuran sebagai alat analisis. Karakterisasi yang ingin diketahui meliputi faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, dan usia pakai. Hasil dari optimasi komposisi membran yang dilakukan peneliti sebelumnya didapatkan elektroda dengan komposisi kitosan 5%: aliquid-336-metanil yellow 0,5%: PVC 34,5%: DOP 60% (b/b) sebagai komposisi yang paling baik dengan waktu perendaman 25 menit, dan faktor Nernst 59,68 mV/dekade konsentrasi.

Selanjutnya dibuat membran dengan komposisi yang sama dan dengan optimasi waktu sesuai dengan peneliti pertama untuk menentukan karakterisasi membran yang berupa faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, dan usia pakai.

6.1.1 Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linier, dan Batas Deteksi

Faktor Nernst merupakan karakteristik paling penting dalam menentukan kualitas suatu ESI metanil yellow. Faktor Nernst merupakan karakteristik terpenting dalam elektroda selektif ion. Faktor Nernst menunjukkan beda potensial yang spesifik terhadap ion tertentu ketika ion tersebut melewati membran atau kepekaan elektroda terhadap ion tertentu. Menurut Kunusa (2011), ESI memiliki kualitas baik apabila faktor Nernst yang dimilikinya

mendekati nilai teoritisnya sebesar $59,2 \pm 5$ mV/dekade konsentrasi (untuk ion monovalen seperti ion metanil yellow ($C_{18}H_{14}N_3O_3S$)). Selain itu menurut Wroblewski (2005) ESI harus memiliki limit deteksi rendah (10^{-5} – 10^{-6} M) dan rentang konsentrasi linier yang lebar (10^{-1} – 10^{-5} M). Hasil dari penelitian seperti dijelaskan pada tabel 5.1 dapat diketahui bahwa ESI metanil yellow yang didapatkan masih memiliki faktor Nernst sebesar 64,13 mV/dekade konsentrasi dan masih masuk dalam rentang yang diizinkan yaitu $59,2 \pm 5$ mV/dekade konsentrasi.

Jika dibandingkan penelitian yang dilakukan peneliti sebelumnya dengan komposisi membran yang sama dan dengan waktu perendaman yang sama, memang terdapat perbedaan faktor Nernst sebesar 4,45 mV/dekade konsentrasi. Sedangkan dengan faktor Nernst teoritis terdapat perbedaan sebesar 4,93 mV/dekade konsentrasi. Hal ini dapat dijadikan perhatian karena walaupun masih dalam rentang yang diizinkan, namun nilai yang didapat termasuk pada batas atas faktor Nernst yang dapat diterima (*super Nernstian*).

Membran ESI memiliki syarat dasar harus hidrofob dan homogen (Ayuningtyas, 2013). Pada membran ini hidrofobitas dapat disimpulkan sudah memenuhi syarat karena telah menggunakan komposisi membran yang sama dengan komposisi sebelumnya, telah dibuat dengan prosedur yang sama, dan telah dioptimasi sesuai waktu optimasinya yaitu 25 menit. Namun, hal yang juga perlu dipertimbangkan dalam walau sudah memenuhi hidrofobitas adalah ketebalan membran ESI metanil yellow dan jumlah pencilupan saat pelapisan pada kawat.

Ketebalan yang berbeda dari ketebalan membran yang dibuat oleh peneliti sebelumnya dapat menyebabkan jumlah *carrier* membran berbeda sehingga mempengaruhi transpor ion di dalam antarmuka membran. Selain itu, jumlah pencilupan juga sangat erat kaitannya dengan nilai yang dihasilkan.

Dalam hal ini, jumlah pencelupan menentukan banyaknya lapisan (*layer*) yang ada pada membran. Dengan semakin banyaknya lapisan tersebut menyebabkan jumlah ion yang tertukar (kapasitas ion) di dalam antarmuka membran semakin banyak dan kecepatan transpor ion untuk menimbulkan beda potensial akan lebih lambat.

Pada penelitian oleh peneliti sebelumnya, pencelupan dalam proses pelapisan membran pada kawat platina tidak disebutkan dengan pasti jumlah pencelupannya. Sehingga pada penelitian ini pencelupan dilakukan sebanyak lima kali dengan prediksi bahwa tebal membran setelah dikeringkan akan mencapai tebal 1-2 mm. Dengan pencelupan yang tidak diketahui kesamaannya dan tidak diketahui jumlah lapis dan ketebalannya, maka hasil faktor Nernst yang didapatkan pun berbeda.

Syarat yang lain yaitu homogenitas erat hubungannya dengan seberapa rapat komponen antar membran terikat satu dengan yang lainnya dan seberapa besar kemungkinan adanya rongga-rongga kosong di dalam atau di antara komponen penyusun membran. Dengan bahan utama kitosan yang sangat mudah *swelling* ketika terkena air, rongga-rongga yang kemungkinan disebabkan oleh kurangnya homogenitas yang dapat terisi air dan mempengaruhi proses disosiasi gugus aktif kitosan ($-NH_2$) dalam proses pengikatan gugus ion metanil yellow pada antarmuka membran, sehingga menimbulkan beda potensial spesifik yang sedikit berbeda dari sebelumnya walau dengan komposisi membran dan waktu perendaman yang sama.

Presisi dan akurasi merupakan hal penting dalam menentukan validitas dan reproduksibilitas data yang diperoleh dalam suatu penelitian. Akurasi (ketepatan) merupakan kedekatan hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya (*true value*) dari suatu jumlah yang diukur. Pada penelitian ini dengan faktor Nernst teoritis sebesar 59,2 mV/dekade, maka didapatkan akurasi sebesar

91,67% dengan faktor Nernst lebih dari teoritis dan kesalahan relatif sebesar 8,33% di atas nilai seharusnya. Hal ini menunjukkan hasil faktor Nernst yang dihasilkan tidak cukup akurat. Sedangkan presisi (ketelitian) yang merupakan kedekatan hasil dari beberapa pengukuran. Pada penelitian ini didapatkan nilai presisi cukup tinggi sebesar 99,84%. Hal ini berarti bahwa hasil dari pengukuran yang dilakukan memiliki variasi hasil yang tidak begitu besar dengan koefisien variasi (KV) sebesar 0,16%.

Rentang konsentrasi linier menunjukkan interval dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi lebih rendah dari analit dalam sampel pada kurva yang menunjukkan respon linier (Huber, 2010). Rentang konsentrasi linier yang didapatkan dari penelitian ini yaitu pada konsentrasi 10^{-5} - 10^{-2} M. Dari hasil tersebut dapat dikatakan bahwa ESI metanil yellow yang dibuat telah memiliki kualitas cukup baik dan memenuhi persyaratan yaitu memiliki rentang konsentrasi yang lebar hingga 4 dekade konsentrasi dari konsentrasi kecil 10^{-5} M hingga konsentrasi besar 10^{-2} M.

Batas deteksi menunjukkan konsentrasi terendah analit dalam sampel yang dapat dideteksi oleh suatu ESI metanil yellow dan masih memberikan respon yang signifikan. Batas deteksi yang dihasilkan cukup rendah yaitu $0,929 \times 10^{-5}$ M atau sama dengan 3,487 ppm. Dengan batas deteksi tersebut, ESI metanil yellow dapat digunakan untuk mengukur suatu analit yang mengandung metanil yellow dalam konsentrasi yang kecil. Penentuan limit deteksi didapatkan melalui perpotongan antara garis linier dengan garis non linier pada kurva (menggunakan rumus $y_1=y_2$). Berdasarkan gambar 5.1, diketahui bahwa pada rentang konsentrasi linier ditunjukkan dengan persamaan $y = 64,127x + 222,11$ sedangkan daerah non linier memiliki persamaan $y = 16,133x + 463,63$. Titik perpotongan kedua garis tersebut kemudian diekstrapolasikan ke sumbu x dan dicari nilai konsentrasi sebenarnya. Batas deteksi yang didapatkan adalah $0,93 \times$

10^{-5} M atau 3,487 ppm. Menurut penelitian Ayuningtyas (2012) menggunakan metode kromatografi cair kinerja tinggi dengan sampel mie basah didapatkan bahwa salah satu sampel mie basah mengandung metanil yellow dengan kadar 3,90 mg/Kg (ppm). Dari hasil tersebut dapat dinyatakan bahwa ESI metanil yellow yang dibuat ini masih memiliki batas deteksi sedikit lebih rendah dari temuan penyalahgunaan metanil yellow sehingga ESI metanil yellow masih dapat digunakan sebagai alat untuk analisis.

Metanil yellow merupakan zat tambahan makanan yang dilarang penggunaannya dan kadar berapa pun tidak diperbolehkan ada pada makanan. Dengan demikian, ESI metanil yellow yang dibuat dapat dijadikan alat analisis yang cukup akurat dan presisi jika konsentrasi metanil yellow pada sampel lebih dari 3,487 ppm. Namun, jika pada sampel terdapat metanil yellow kurang dari kadar tersebut, maka penggunaan ESI metanil yellow menghasilkan nilai yang *irreproducible* dan dapat menimbulkan nilai pengukuran yang salah karena pengukuran dengan konsentrasi analit di bawah batas deteksi tersebut sudah tidak memenuhi persamaan Nernst, walaupun ESI metanil yellow masih dapat digunakan karena seharusnya dalam sampel tidak boleh ada metanil yellow dalam konsentrasi berapa pun. Jika dipaksakan di bawah batas deteksi, maka nilai pengukuran ESI metanil yellow akan menunjukkan hasil yang tidak memuaskan.

6.1.2 Waktu Respon

Waktu respon merupakan waktu yang digunakan oleh ESI untuk merespon suatu ion hingga mencapai suatu potensial sel konstan atau stabil tidak terdapat perubahan signifikan sebesar 1 mV. Pada pengukuran sampai waktu respon dicapai terjadi pertukaran ion untuk mencapai kesetimbangan ion metanil yellow dalam larutan analit dan dalam antarmuka membran pada setiap

pengukuran larutan. Keadaan kesetimbangan adalah keadaan yang mana kecepatan ion analit yang masuk membran dan yang keluar membran adalah sama. Ketika dicapai kesetimbangan pertukaran ion maka harga potensial yang dihasilkan akan konstan. Hasil pengukuran pada tabel 5.3 menunjukkan ESI metanil yellow yang dibuat memiliki waktu respon 50 detik pada rentang konsentrasi linier (10^{-5} - 10^{-2} M). Waktu respon yang diambil merupakan waktu yang terlama yaitu pada konsentrasi 10^{-5} M. Sedangkan waktu pada 10^{-2} M adalah 30 detik. Hal ini menunjukkan bahwa waktu respon yang didapatkan memenuhi dari teori dan hasil penelitian-penelitian lain yaitu rata-rata kurang dari 60 detik pada rentang konsentrasi linier.

Waktu respon dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor yang berbeda, antara lain: kecepatan pengadukan, ketebalan elektroda, konsentrasi, dan ion pengganggu pada larutan (Gea, 2000). Kecepatan pengadukan yang dimaksud adalah pengadukan saat dilakukan pengukuran. Sehingga dengan adanya pengadukan menyebabkan pergerakan ion-ion analit dalam larutan semakin cepat sehingga keadaan setimbang dapat dicapai lebih cepat. Namun dalam pengukuran waktu respon pada penelitian ini tidak menggunakan pengadukan pada seluruh seri konsentrasi. Faktor kedua adalah ketebalan elektroda (membran) yang hubungannya dengan seberapa besar kapasitas tukar ion dalam antarmuka membran. Semakin tebal membran maka ion yang harus bertukar untuk mencapai keadaan kesetimbangan semakin banyak sehingga membutuhkan waktu relatif lebih lama untuk menempati seluruh bagian dari antarmuka membran. Oleh karena itu, semakin tebal membran yang dibuat menyebabkan semakin lama waktu respon suatu ESI metanil yellow dicapai. Ketebalan membran ESI metanil yellow yang ideal adalah setebal 1-2 mm, sedangkan pada penelitian ini ketebalan ESI metanil yellow adalah ± 1 mm.

Faktor yang ketiga yaitu konsentrasi dari larutan, semakin besar konsentrasi larutan maka waktu responnya akan semakin cepat. Hal ini disebabkan karena dalam larutan yang memiliki konsentrasi besar terdapat lebih banyak ion metanil yellow sehingga waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan semakin cepat. Faktor terakhir adalah ion pengganggu karena dengan adanya ion pengganggu akan memungkinkan semakin lama keadaan setimbang tercapai akibat adanya lebih dari satu ion dalam satu larutan. Hal tersebut berarti waktu respon akan lebih lama. Namun pada penelitian ini, ion pengganggu tidak digunakan dalam larutan.

6.1.3 Usia Pakai

Usia pakai merupakan batas waktu berapa lama ESI metanil yellow masih layak atau dapat digunakan untuk mendeteksi ion metanil yellow. Pengukuran usai pakai dilakukan dengan menghitung dari faktor Nernst yang dihasilkan dalam periode waktu tertentu dari awal ESI metanil yellow dibuat. Apabila faktor Nernst yang dihasilkan sudah tidak berada dalam rentang teoritisnya $59,2 \pm 5$ mV/dekade konsentrasi maka ESI metanil yellow tidak dapat digunakan lagi untuk mendeteksi larutan analit yang mengandung ion metanil yellow. Dari tabel 5,3 Menunjukkan bahwa ESI metanil yellow yang telah dibuat mempunyai sifat *Nernstian* sampai hari ke-7 (*super Nernstian* pada beberapa hari pertama).

Pada hari ke-9 (tidak dilakukan pengukuran pada hari ke-8), nilai faktor Nernst tidak masuk dalam rentang teoritis ($59,2 \pm 5$ mV/dekade konsentrasi). Nilai faktor Nernst pada hari ke-9 sebesar 48,56 mV/dekade konsentrasi. Pada Hari ke-10 faktor Nernst menunjukkan nilai 51,52 mV/dekade konsentrasi atau telah keluar dari batas bawah nilai yang dapat diterima. Hal ini menunjukkan ESI metanil yellow sudah berkurang kelayakannya untuk dijadikan alat untuk analisis.

Stabilitas membran menurun setiap satuan waktu sehingga mempengaruhi kemampuan ESI metanil yellow dalam mendeteksi ion metanil yellow dalam larutan analit. Stabilitas ESI metanil yellow yang menurun akan membuat faktor Nernst yang dihasilkan semakin menurun dan menjauhi dari teoritisnya. Penurunan faktor Nernst tersebut dapat disebabkan pengaruh penyimpanan dan pengaruh saat pemakaian. Saat ESI metanil yellow dipakai, akan semakin banyak air yang masuk dalam pori-pori membran yang berasal dari larutan analit atau akibat perendaman (prakondisi). Akibatnya akan terbentuk lingkup-lingkup air yang terjebak di dalam membran sehingga konduktivitas membran menurun, dan secara langsung akan menghambat proses transport ion. Jika proses transport ion terhambat, maka harga potensial membran akan tidak stabil dan tidak signifikan seperti harga sebenarnya dan respon ESI metanil yellow semakin menurun.

Usia pakai dari ESI metanil yellow yang relatif singkat yaitu selama 7 hari dapat ditingkatkan dengan beberapa cara. Cara tersebut yang pertama adalah dengan penambahan jumlah prosentase aliquat-336 sebagai *carrier* membran. Aliquat-336 merupakan *carrier* minor yang sifatnya hidrofobik. Penambahan bahan bersifat hidrofobik ini karena dengan jumlah air yang banyak terserap pada membran menyebabkan kitosan yang sebagai *carrier* mayor dapat terlepas ke larutan analit sehingga proses pertukaran ion metanil yellow pada antarmuka membran terhambat dan menurun konduktivitasnya, akibatnya respon ESI metanil yellow menurun dan mengurangi usia pakai. Diharapkan dengan penambahan prosentase jumlah bahan lain yaitu Aliquat-336 dapat meningkatkan usia pakai. Cara kedua adalah dengan cara pengeringan membran ESI metanil yellow selama beberapa menit sebelum dilakukan perendaman dengan larutan metanil yellow saat akan digunakan untuk mengukur. Pengeringan tersebut untuk mengurangi membran yang *swelling* akibat kitosan

yang banyak menyerap air. Dengan dikeringkan dan tidak terjadi swelling maka konduktivitas membran akan semakin baik dan diharapkan meningkatkan usia pakai.

6.2 Keterbatasan Penelitian

Keterbatasan penelitian ini mengacu pada terjadinya kemungkinan-kemungkinan adanya kesalahan dalam mengukur potensial dalam pengukuran. Pengukuran larutan analit yang mengandung ion metanil yellow terkadang masih belum bisa memberikan hasil yang konstan. Nilai potensial yang terus berubah menjadi salah satu hal yang menyulitkan peneliti dalam membaca nilai potensial dari potensiometri. Ketidakstabilan nilai potensial tersebut diperkirakan disebabkan arus listrik yang mengalir ke dalam potensiometer dari sumber listrik langsung yang kurang stabil. Jumlah ESI metanil yellow yang dibuat seharusnya sedikitnya 3 buah dengan pengulangan masing-masing parameter yang diuji sebanyak 3 kali, sehingga dapat diketahui reproduksibilitasnya.

Selain hal di atas, dalam penelitian karakteristik ESI metanil yellow ini terdapat beberapa faktor yang diabaikan akibat yang sebenarnya dapat berpengaruh terhadap hasil penelitian. Beberapa faktor tersebut antara lain adalah temperatur (larutan dan ruangan), pH, dan ion asing yang mungkin walau dalam konsentrasi kecil dapat mencemari larutan analit. Sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terhadap hal-hal lain yang mempengaruhi kinerja ESI metanil yellow sehingga ESI metanil yellow yang dibuat dapat dijadikan sebagai metode analisis.

6.3 Peran Penelitian dalam Bidang Farmasi

Penelitian karakterisasi ESI metanil yellow ini harus dikembangkan lebih lanjut sehingga ESI metanil yellow valid untuk digunakan sebagai alat analisis

metanil yellow. Jika sudah tervalidasi dan sudah diuji pada sampel dan menghasilkan akurasi dan presisi yang baik, maka ESI metanil yellow diharapkan dapat menjadi alat alternatif yang dapat digunakan secara mudah, murah, dan langsung dapat digunakan di lapangan. Alat ini dapat dijadikan alternatif oleh BPOM untuk dapat meneliti penggunaan metanil yellow yang tersebar di masyarakat, yang mana analisis metanil yellow menggunakan instrumen modern hanya dapat dilakukan pada kota-kota tertentu dan dengan biaya mahal. Selain itu, penelitian ini membuka penelitian-penelitian lain yang mana banyak sekali bahan-bahan berbahaya dan dilarang BPOM namun tetap digunakan dalam produk makanan dan farmasi. Sehingga dapat dibuat ESI lain dengan *carrier* yang sama atau pun berbeda, yang dapat digunakan untuk mendeteksi zat warna atau zat kimia lain dalam obat atau makanan.

