

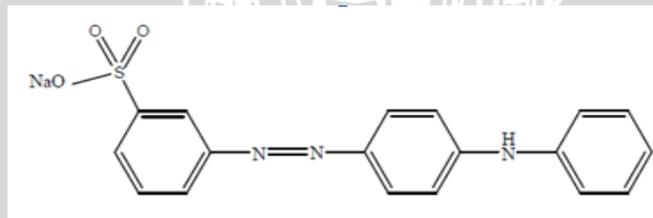
BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metanil Yellow

Metanil yellow adalah zat warna yang merupakan senyawa kimia azo aromatik, berbentuk serbuk berwarna kuning yang bersifat racun dan karsinogenik bagi hewan dan manusia dengan struktur pada gambar 2.1. Metanil yellow dapat larut dengan baik dalam air sehingga jika sudah sampai ke lingkungan penyebarannya akan cepat. Metanil yellow dapat menyebabkan iritasi pada mata, kulit dan saluran pernafasan, bahkan dapat menimbulkan tumor dalam berbagai jaringan hati, kandung kemih, saluran pencernaan atau jaringan kulit (Wirasto, 2008).

Pewarna ini merupakan *tumor promoting agent* dan menyebabkan kerusakan hati. Metanil yellow merupakan pewarna tekstil yang sering disalahgunakan sebagai pewarna makanan. Pewarna ini mempunyai sifat sangat stabil terhadap panas (Gupta et al, 2003).



Gambar 2.1 Struktur Metanil Yellow (Pratim,2013)

Menurut “Peraturan Kesehatan Republik Indonesia”, Nomor: 239/Men.Kes/PerV/85 metanil yellow (Ext. D&C Yellow No. 1) masuk dalam daftar

zat warna tertentu yang dinyatakan sebagai bahan tambahan makanan berbahaya (Menkes, 1985).

2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Pada dasarnya cara analisis menggunakan ESI adalah menentukan potensial dari larutan yang diukur sehingga penentuan dengan cara ini termasuk di dalam metode potensiometri (Morf, 1981). ESI merupakan suatu sensor elektrokimia yang peka terhadap aktivitas ion larutan yang diukur, ditandai dengan perubahan potensial secara *reversible* (Bailey, 1976).

Dimana perubahan potensial sel dan konsentrasi/aktivitas ion terlihat pada persamaan 2.1

$$E_{\text{sel}} = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{nF} \log [i] \quad (2.1)$$

Menurut persamaan 2.1, E merupakan beda potensial sel, E° merupakan potensial elektroda standar, [i] merupakan aktivitas ion analit, n adalah muatan ion yang ditentukan, R adalah tetapan gas ideal ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T adalah temperatur dan F adalah tetapan Faraday (96485 Cmol^{-1}).

ESI memiliki sifat selektif, yaitu dapat menentukan satu jenis ion dalam campuran ion-ion lain dan bersifat sensitif karena sangat peka (batas deteksinya sangat kecil). Selain itu juga, memiliki sifat-sifat lain agar selektivitas dan sensitivitasnya baik yaitu:

- Bersifat hidrofobik dan memiliki tetapan dielektrik (kemampuan menghantarkan arus listrik) tinggi

- b. Dapat menghantarkan arus listrik yang ditimbulkan oleh migrasi ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah yang kerapatan muatannya tinggi
- c. Dapat berikatan secara selektif dengan ion analit
- d. Bersifat fleksibel sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi (Atikah, 1994)

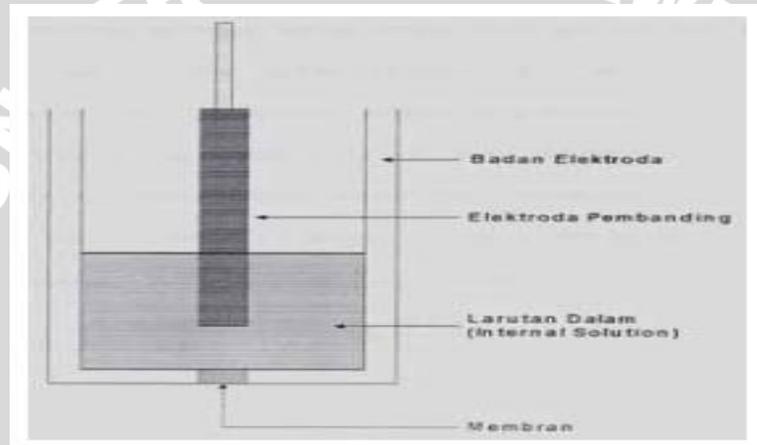
Dalam pengukuran potensial larutan, ESI memerlukan elektroda lain sebagai pembanding atau biasa disebut sebagai elektroda pembanding. Elektroda pembanding adalah sel paro elektrokimia dimana potensialnya telah diketahui, berharga konstan dan *inert* (tidak sensitif) terhadap komposisi larutan yang diukur. Syarat yang harus dipenuhi oleh suatu larutan elektroda pembanding adalah (Atikah, 1994) :

1. Reversibel dan mengikuti persamaan Nernst
2. Potensialnya berharga tertentu dan konstan dengan waktu
3. Harus kembali ke harga potensial semulanya setelah terjadi pengaliran arus listrik
4. Sedikit berpengaruh (dapat diabaikan) terhadap pengaruh temperatur
5. Bersifat sebagai elektroda tidak terpolarisasi ideal
6. Tidak sensitif terhadap komposisi larutan

Beberapa elektroda pembanding yang sering digunakan dalam potensiometer adalah elektroda kalomel, elektroda perak-perak klorida (Ag/AgCl), dan elektroda gas hidrogen (Nurhayati, 2008).

ESI terdiri dari empat bagian penting yaitu membran, elektroda pembanding, badan elektroda dan larutan-dalam. Membran elektroda dan elektroda pembanding

bertindak sebagai setengah sel Galvani, yaitu sel yang dapat menghasilkan energi listrik yang disebabkan karena terjadinya reaksi redoks yang spontan. Antara kedua sel elektroda ini biasanya dihubungkan dengan jembatan garam, tetapi secara praktis sering diletakkan dalam satu tabung tanpa jembatan garam yang dihubungkan dengan larutan elektrolit (Morf, 1981). Skema elektroda selektif ion ditunjukkan pada gambar 2.2.



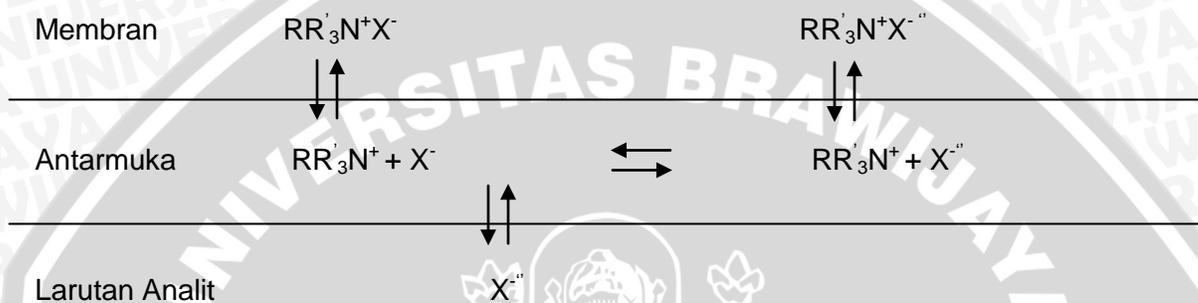
Gambar 2.2 Skema elektroda selektif ion (Morf, 1981)

2.3 Membran ESI

Membran merupakan komponen penting dari suatu ESI yaitu suatu lapisan yang memisahkan dua fase dan mengatur perpindahan massa dari kedua fase yang dipisahkan. Transpor massa dari satu fasa ke fasa yang lain dapat disebabkan oleh beberapa gaya dorong antara lain perbedaan tekanan, konsentrasi dan potensial listrik. Kinerja membran secara umum dapat dinyatakan oleh permeabilitas dan selektivitas membran terhadap ion yang disensornya. Membran yang digunakan

dalam sel elektrokimia dan berfungsi sebagai sensor ion tertentu disebut membran selektif ion (Mudder, 1996).

Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran ESI-larutan analit dengan larutan dinyatakan dalam gambar 2.3.

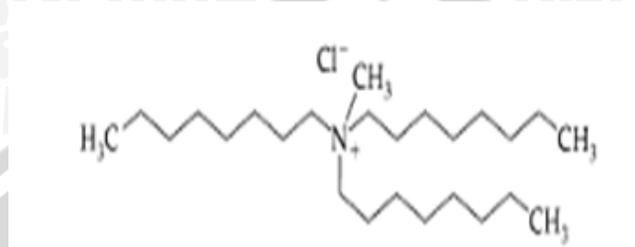


Gambar 2.3 Mekanisme Pertukaran Ion

2.4 Komponen Penyusun Membran Selektif Ion

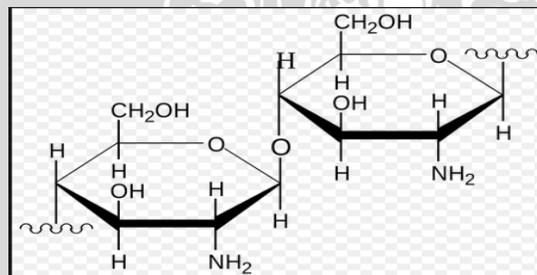
Pada ESI ini digunakan membran dengan komposisi antara lain bahan aktif alikuat 336-kitosan, dengan membran berpendukung PVC dan pemlastis DOP dengan pelarut THF. Membran ini menggunakan bahan aktif alikuat 336 klorida (metiltrioktilammonium klorida)-kitosan. Senyawa pada gambar 2.4 merupakan garam amonium kuartener asimetris yang tidak larut dalam air, berantai panjang dan mempunyai berat molekul yang besar. Aliquat 336 tersusun dari sejumlah kation organik yang digabung dengan ion klorida. Senyawa ini dapat berfungsi sebagai cairan penukar ion sebab dapat berdisosiasi membentuk senyawa ammonium yang bermuatan positif sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain (Cognis,

2006). Jumlah aliquat yang digunakan sebagai bahan aktif pada berbagai jenis ESI anion agar dihasilkan ESI yang ideal adalah 4% (Atikah, 1994).



Gambar 2.4 Struktur Kimia Aliquat 336

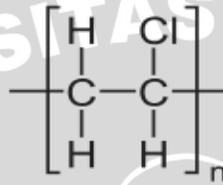
Kitosan merupakan derivat dari kitin, dibentuk melalui reaksi deasetilasi dengan menggunakan alkali dan merupakan kopolimer dari glukosamin dan N-asetil glukosamin pada gambar 2.5. Kitosan bersifat biodegradable, biokompatibel dan tidak toksik. Kitosan memiliki derajat deasetilasi di atas 60%. Derajat deasetilasi ini akan mempengaruhi pengendalian dari glukosamin yang akan mempengaruhi jumlah gugus amina (NH_2) yang akan berikatan dengan ion sehingga terjadi pembentukan ion kompleks (Shetty, 2006).



Gambar 2.5 Struktur kimia kitosan

Bahan pendukung bertujuan untuk meningkatkan kestabilan mekanik dan homogenitas membran. Bahan pendukung yang dipilih adalah PVC yang banyak digunakan pada membran ESI karena memiliki pori-pori kecil (Lewis, 1997 dalam Zulkarnain 2011) stabil dalam kondisi asam atau basa (Souza, et al, 2006), bersifat

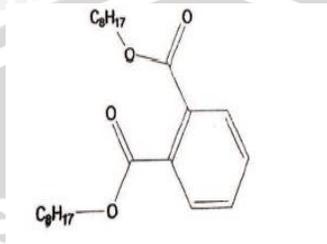
hidrofobik sehingga tidak *swelling* (Sombastri, 2008), T_g dari PVC relatif tinggi (80°C) sehingga bersifat kaku. Selain itu PVC sebagai matriks akan membentuk fasa membran yang tidak larut dalam air, tidak mudah menguap yang memiliki parameter kelarutan sebesar $9,45 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (Atikah, 1994). Struktur kimia PVC dapat dilihat pada gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur kimia PVC

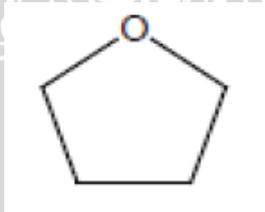
Bahan *plasticizer* yang digunakan adalah DOP ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$) pada gambar 2.7 yang merupakan diester aromatik dengan viskositas yang tinggi (81,4 cp) pada temperatur 20°C (Sax dan Lewis, 1987 dalam skripsi Zulkarnain, 2011), memiliki berat molekul 390,56 g/mol dan volatilitas rendah 4,5%. Selain itu DOP memiliki kelarutan dalam air yang kecil yaitu 0,01% dan harga parameter kelarutan $7,9 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (Stark, 2008). DOP juga tidak mudah menguap dan memiliki tetapan dielektrik kategori rendah 5,0 (Tehrani, *et. al.*, 2010). Struktur kimia DOP dapat dilihat pada gambar 2.7. Tujuan penambahan DOP pada membran dilakukan untuk mengurangi kekakuan sehingga membran menjadi lebih elastis dan mampu mengkondisikan temperatur transisi gelas di bawah temperatur kamar agar membran yang terbentuk mampu menghantarkan listrik sehingga memungkinkan adanya mobilitas ion-ion (Zulkarnain, 2011). Sehingga untuk membuat membran menjadi homogen dengan penggunaan PVC, maka diperlukan penambahan bahan

plasticizer lebih banyak dua kali daripada jumlah PVC (Shamsipur, 2007 dalam Faridbod, *et al*, 2008).



Gambar 2.7 Struktur kimia DOP

Pelarut yang digunakan untuk melarutkan membran adalah THF. Tetrahidrofuran (THF) merupakan senyawa organik heterosiklik dengan rumus kimia $(CH_2)_4O$ dan struktur kimia pada gambar 2.8 yang memiliki nilai tetapan dielektrik 7,6, viskositas rendah dan harga parameter kelarutan THF sebesar $9.10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. THF juga memiliki titik didih $660 \text{ }^\circ\text{C}$ dan berat molekul yaitu $72,12 \text{ g/mol}$, larut dalam air dan memiliki densitas sebesar 2.5. Penggunaan THF pada pembuatan membran ESI bertujuan menghomogenkan komponen membran ESI dimana penggunaan PVC yang merupakan asam lewis, maka akan diperlukan pelarut yang bersifat basa Lewis seperti THF (Lazo, 2000).



Gambar 2.8 Struktur kimia THF

2.5 Pengaruh ion –ion Asing

Ion asing merupakan ion lain selain ion yang ditentukan yang hadir dalam larutan sampel yang dapat mempengaruhi pengukuran potensial sel (Buck and

Linder, 1994). Tidak ada ESI yang merespon secara khusus hanya terhadap ion yang dirancang pada membran (Gea,2000). Selektifitas dari ESI ditunjukkan dengan harga koefisien selektivitas (K_{ij}^{pot}). Koefisien selektivitas (K_{ij}^{pot}) adalah ukuran harga potensial ESI diukur dalam satu larutan yang mengandung ion target dan ion pengganggu (Umezawa,et al, 2000). Nilai koefisien selektivitas dapat dihitung dengan persamaan 2.2.

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{10^{\frac{E_2 - E_1}{slope}} a_i - a_j}{a_j^{n/z}} \quad (2.2)$$

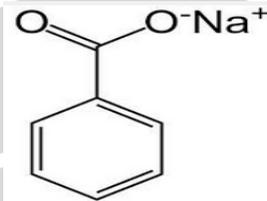
Pada persamaan 2.2 dapat dijelaskan yaitu E_1 adalah potensial larutan ion utama tanpa ion asing, E_2 adalah potensial larutan ion utama dengan ion asing, a_i = aktivitas ion utama, a_j = aktivitas ion asing, n adalah muatan ion utama, z adalah muatan ion asing, i adalah ion utama, dan j adalah ion asing.

2.6 Natrium Benzoat

Natrium benzoat termasuk salah satu bahan pengawet yang diperjualbelikan di pasaran bebas dan lebih dikenal dengan istilah anti basi (Fachrudin, 1998). Rumus umumnya $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ dan berat molekulnya 144,11 gr/mol, mudah larut dalam air, 61,2 gram akan larut dalam 100 ml air pada temperatur 25°C , dapat larut dalam alkohol dan berbentuk kristal atau tepung putih. Nilai pKa asam benzoat 4,18.

Penggunaan pengawet natrium benzoat dimaksudkan untuk mencegah kapang dan bakteri khususnya pada produk sirup, margarin, kecap, dan jeli. Benzoat sejauh ini dideteksi sebagai pengawet yang aman. Bahkan pengawet ini banyak digunakan untuk mengawetkan makanan dan minuman yang bersifat asam. Karena

asam benzoat sukar larut dalam air, maka lebih sering digunakan bentuk garamnya yang mudah larut dalam air atau alkohol yaitu natrium benzoat (Winarno, 1997). Berikut merupakan rumus struktur kimia natrium benzoat pada gambar 2.9.



Gambar 2.9 Rumus struktur natrium benzoat

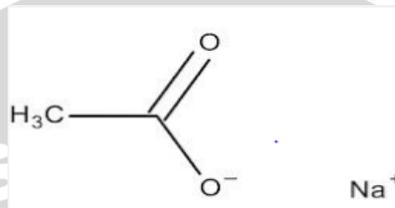
2.7 Natrium Klorida

Natrium klorida juga dikenal dengan garam dapur atau halit adalah senyawa kimia dengan rumus molekul NaCl. Senyawa ini adalah garam yang mempengaruhi salinitas laut dan cairan ekstraselular pada banyak organisme multiselular. Sebagai komponen utama pada garam dapur, natrium klorida sering digunakan sebagai bumbu dan pengawet makanan. Natrium klorida merupakan senyawa ionik sederhana berbentuk padatan rapuh dengan titik leleh 801^oC. Dalam bentuk lelehan dan larutannya, senyawa ini menghantarkan arus listrik. Mempunyai berat molekul sebesar 58,44 gr/mol. Kelarutan ion ini mudah larut dalam air dingin dan air panas, larut dalam gliserol dan ammonia, sangat sukar larut dalam alkohol dan tidak larut dalam asam hidroklorik yang memiliki nilai pKa 4,0 (MSDS).

2.8 Natrium Asetat

Ion asetat umumnya berbentuk padat, berbau sedikit asam, tidak berasa, dan sedikit berwarna putih. Mempunyai berat molekul 82.03 gr/mol, densitasnya 1,45

gr/cm³ pada fase padat. Ion ini mudah larut dalam air dingin dan air panas. Kelarutan dalam air 76 gr/100 ml (0^o C). Titik lebur terurai pada 324^o C. pKa asam asetat 4,76. Struktur kimia natrium asetat dapat dilihat pada gambar 2.10 (MSDS).



Gambar 2.10 Struktur kimia natrium asetat

2.9 Metode Standar Spektrofotometri untuk Pengukuran Metanil Yellow

Metode standar yang digunakan untuk mengukur kadar metanil yellow dalam sampel adalah spektrofotometer. Metode spektrofotometri didasarkan pada interaksi antar energi radiasi elektromagnetik dengan molekul. Interaksi tersebut menimbulkan peristiwa penyerapan energi radiasi elektromagnetik, dimana serapan ini bersifat spesifik untuk setiap molekul (Peters, 1974).

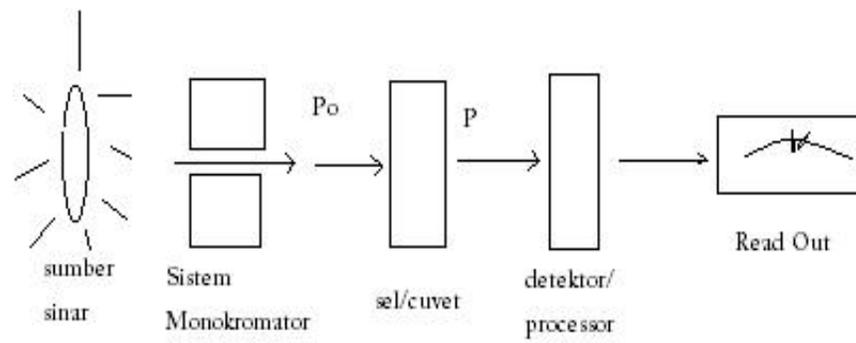
Dalam daerah tampak dari suatu spektrum, manusia dengan ketampakan warna yang normal dapat mengkorelasikan panjang gelombang cahaya yang mengenai mata dengan indera subjektif mengenai warna, dan memang warna kadang-kadang digunakan agar tidak sulit untuk menandai porsi-porsi spektrum tertentu, seperti dipaparkan dalam tabel 2.1. Bila cahaya putih yang berisi seluruh spektrum panjang gelombang, melewati suatu medium seperti kaca atau suatu larutan kimia berwarna yang tembus cahaya bagi panjang-panjang gelombang tertentu tapi menyerap panjang-panjang gelombang yang lain, medium itu akan

tampak berwarna bagi pengamat. Karena hanya gelombang yang diteruskan sampai ke mata, panjang-panjang gelombang merekahlah yang menentukan warna medium. Warna ini dikatakan komplementer pada warna yang akan diindera seandainya cahaya yang terserap itu dapat ditilik, karena cahaya yang diteruskan dan cahaya yang diabsorpsi menyusun putih aslinya (Day,2002).

Tabel 2.1 Spektrum cahaya tampak dan warna-warna komplementer (Day,2002)

Panjang gelombang (nm)	Warna	Warna komplementer
400-435	Violet	Kuning-hijau
435-480	Biru	Kuning
480-490	Hijau-biru	Orange
490-500	Biru-hijau	Merah
500-560	Hijau	Ungu
560-580	Kuning-hijau	Violet
580-595	Kuning	Biru
595-610	orange	Hijau-biru
610-750	Merah	Biru-hijau

Spektrofotometer terdiri dari bagian-bagian penting (Gambar 2.11) antara lain sumber cahaya (lampu deuterium atau lampu tungsten) yang berfungsi memberikan radiasi elektromagnetik pada daerah ultraviolet-tampak, monokromator berfungsi untuk menguraikan gelombang cahaya menjadi panjang gelombang yang sesuai dan detektor yang akan mencatat intensitas cahaya yang ditransmisikan (Pavia, 1996).



Gambar 2.11 Diagram spektrofotometer

Dalam hukum Lambert-Beer hal yang harus diperhatikan (Sastrohamidjoyo, 1991) :

1. Radiasi yang masuk harus monokromatis
2. Spesies penyerap yang satu dengan yang lain tidak saling mempengaruhi pada proses penyerapan
3. Penyerapan terjadi pada volume dan luas penampang yang sama
4. Larutan harus jernih

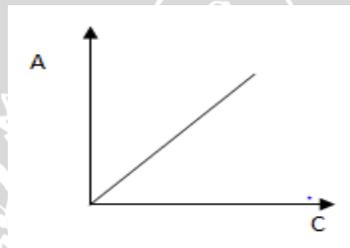
Dalam mempelajari serapan secara kuantitatif, berkas radiasi yang ditransmisikan diukur. Sinar radiasi yang diserap ditentukan dengan membandingkan intensitas dari cahaya yang diteruskan. Hukum yang menyatakan hubungan antara absorbansi radiasi dengan tabel medium penyerap dirumuskan oleh Lambert-Beer, sebagai persamaan 2.3 (Sastrohamidjoyo, 1991).

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = a.b.c \quad \text{atau} \quad A = a.b.c \quad (2.3)$$

Dari rumus di atas, I_0 menyatakan intensitas cahaya masuk, I menyatakan intensitas cahaya yang diteruskan, A menyatakan absorbansi, a menyatakan absorptivitas (gr/liter), b menyatakan tabel medium penyerap dan c menyatakan konsentrasi zat terukur. Nilai a bergantung pada cara menyatakan konsentrasi zat c .

jika konsentrasi dinyatakan dalam mol/liter, maka a diberi lambang ϵ dan disebut sebagai koefisien absorpsi molar atau absorptivitas molar. Koefisien absorpsi molar didefinisikan sebagai koefisien spesifik untuk konsentrasi 1 mol per liter dan tebal medium penyerap 1 cm (Sastrohamidjoyo, 1991).

Secara teori terdapat hubungan linier antara serapan terhadap konsentrasi apabila pengukuran serapan beberapa larutan standar pada konsentrasi tertentu, maka akan diperoleh kurva linier yang disebut kurva baku. Kurva hubungan antara absorbansi (A) dan konsentrasi (C) terlihat pada gambar 2.12 (Keennedy, 1984).



Gambar 2.12 Kurva hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi