### BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Natrium Benzoat

Natrium benzoat adalah bentuk garam dari asam benzoat yang kelarutannya lebih baik daripada asam benzoat. Rumus empirik dari natrium benzoat adalah C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Na, berbentuk padatan, serbuk hablur atau butiran yang berwarna putih, tidak berbau atau hampir tidak berbau (Departemen Kesehatan Republik Indonesia, 1979), memiliki berat molekul 144,11 gram/mol, kelarutan 556 g/1 dalam air pada suhu 20°C, bersifat higroskopis, koefisien partisi -2,269, titik leleh >300°C, titik ddih 464,9°C, densitas 1,497-1,527 g/cm³ dan pKa -2,269, pH 8. Natrium benzoat dapat digunakan dalam menghambat pertumbuhan beberapa mikroorganisme pada makanan maupun minuman (Davidson, et al., 2005). Struktur molekul natrium benzoat dapat dilihat pada Gambar 2.1 (Rowe, et al., 2009).

Gambar 2.1. Struktur Molekul Natrium Benzoat (Rowe, et al, 2009)

Penggunaan natrium benzoat pada manusia dalam sehari (*Daily intake*) sebesar 0-5 mg/kg berat badan (Badan Pengawasan Obat dan Makanan, 2013). Penggunaan natrium benzoat secara kronik pada manusia dapat menimbulkan efek teratogenik yang diklasifikasikan mungkin terjadi pada manusia, dapat menyebabkan kerusakan pada organ, darah, sistem reproduksi, maupun sistem saraf pusat (Sciencelab¹, 2005). Gejala toksisitas muncul segera setelah terpapar dan dapat menghilang dalam beberapa jam bahkan pada dosis rendah, seperti asma, rhinitis, atau gangguan pada kulit pernah dilaporkan. World Health Organization (2000) menyatakan bahwa efek toksik yang dapat ditimbulkan oleh penggunaan natrium benzoat yang dikonsumsi dengan dosis 1000-2500 mg/hari selama 5 hari, dapat menimbulkan gejala mual, sakit kepala, rasa terbakar, dan iritasi esofagus. Sedangkan untuk batas maksimum penggunaan natrium benzoat dalam minuman ringan adalah sebesar 600 mg/kg dan 1 gram/kg untuk makanan (Standar Nasional Indonesia, 1995).

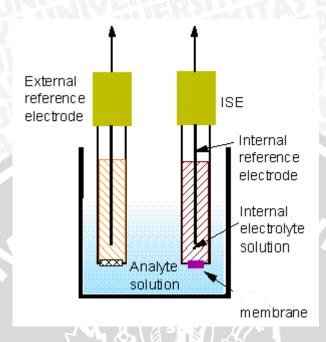
### 2.2 Potensiometri

Potensiometri adalah metode analisis yang paling sering digunakan dalam analisis kimia. Dalam potensiometri, perbedaan tegangan antara dua elektroda yang salah satunya adalah elektroda indikator yang tergantung pada konsentrasi analit, sementara elektroda lainnya adalah elektroda referensi yang idealnya memiliki potensial konstan. Metode potensiometri banyak memanfaatkan ESI, baik dalam larutan maupun gas dan memberikan respon analisis yang sangat spesifik (Ahuja and Jespersen, 2006).

### 2.3 Elektroda Selektif Ion

ESI merupakan salah satu sensor potensiometri yang sering digunakan yang menghasilkan potensial millivolt ketika direndam dalam larutan yang mengandung ion bebas dan akan direspon oleh elektroda (Liptak, 1994). ESI memiliki kepekaan terhadap aktivitas ion larutan yang diukur dengan penanda adanya perubahan potensial secara reversibel. Sensor potensiometri menggunakan tegangan pada arus nol sebagai perwakilan dari proses kesetimbangan eletrokmia. Tegangan timbul karena adanya reaksi elektrokimia yang terjadi pada kabel, atau membran padat atau cair. Sinyal yang dihasilkan adalah gaya elektromotif yang bergantung pada aktivitas analit dan menunjukkan persamaan Nernst (Stetter, *et al.*, 2003).

Potensial elektroda didasarkan pada adanya perbedaan potensial antara membran dalam dan luar. Membran dalam dibuat tetap, dan membran luar tergantung pada aktivitas ion analit (Mulyasuryani, 2011). Peralatan yang dibutuhkan untuk pengukuran potensiometri meliputi elektroda selektif ion, elektroda pembanding dan alat pengukur potensial. Elektroda referensi harus memberikan potensial yang stabil. ESI adalah elektroda indikator yang mampu secara selektif mengukur aktivitas spesifik ion tertentu. ESI merupakan peralatan utama terutama untuk yang berbasis membran. Membran yang digunakan biasanya bersifat nonporous, tidak larut dalam air, dan stabil. Komposisi membran dirancang untuk menghasilkan potensial yang dihasilkan oleh ion analit (Wang, 2006). Rangkaian ESI ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Brian, 1997).



Gambar 2.2 Rangkaian Elektroda Selektif Ion (Brian, 1997)

### 2.4 Elektroda Pembanding

Elektroda pembanding merupakan sebuah elektroda setengah sel yang nilai potensialnya diketahui atau disebut elektroda referensi. Pada pengaplikasiannya, sel yang didapat adalah beda potensial antara elektroda indikator dengan elektroda pembanding. Elektroda referensi yang sekarang ini umum digunakan adalah perak/perak klorida (Ag/AgCl) (Scott and Charles, 2007). Elektroda Ag/AgCl sering digunakan pada metode potensiometri dan merupakan elektroda referensi yang menggunakan sistem logam/garam yang dapat dioperasikan pada suhu lebih dari 100°C, memiliki nilai E<sup>0</sup> sebesar +0.222V, mudah dan handal. Salah satu kelemahan dari elektroda ini adalah sensitif terhadap cahaya, dimana adanya cahaya dapat merubah AgCl menjadi Ag serta elektroda ini kurang cocok untuk larutan yang mengandung ion kompleks seperti ion amonium dan sianida.

Elektroda kalomel jenuh merupakan standar sekunder yang mengandung merkuri dan merkuri klorida (kalomel) yang akan kontak dengan larutan jenuh kalium klorida (KCl). Nilai E° yang dimiliki adalah +0,244V pada suhu 25°C. Elektroda kalomel jenuh lebih mudah digunakan daripada elektroda hidrogen standar (Ramsden, 2000).

asitas Bran

### 2.5 Membran ESI

Elektroda Selektif Ion (ESI) terutama yang berbasis membran, terdiri dari bahan yang akan melakukan selektif ion dan memisahkan sampel dari bagian elektroda. Membran biasanya bersifat tidak larut air dan stabil secara mekanis (Wang, 2006). Menurut Atikah (1994), membran ESI harus memiliki sifat-sifat tertentu agar dihasilkan membran yang sensitif dan selektif terhadap ion yang akan disensornya, antara lain: (1) bersifat hidrofobik dan memiliki tetapan dielektrik tinggi; (2) dapat menghantarkan listrik meskipun kecil  $\approx 10^6 \ (\Omega \ cm)^{-1}$  yang ditimbulkan dari migrasi ion-ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah yang kerapatan muatan tinggi; (3) dapat bereaksi dengan ion analit; (4) memiliki sifat lentur sehingga ion-ion yang ada di dalamnya dapat bermigrasi dengan mobilitas tinggi.

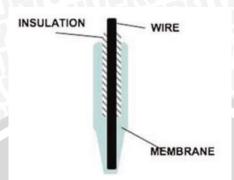
Membran pada ESI merupakan komponen penting untuk mendapat ESI yang memiliki faktor Nernst yang baik (Wroblewski, 2005). Dasar membran ESI adalah gabungan dari penukar ion yang mampu mengikat ion yang diinginkan, menjadi pelarut yang sesuai, serta dapat menjadi polimer matriks tambahan seperti PVC atau silikon (Fry and Stephen, 2001). Komposisi membran yang optimum akan menghasilkan membran selektif ion yang dapat digunakan sebagai sensor ion

(Deviana, et al., 2013). Penerapan polimer sebagai matriks membran homogen pertama kali diusulkan pada tahun 1967. Dalam praktiknya, biasanya komposisi yang digunakan 33% (w/w) PVC sebagai matriks polimer, 66% bahan pemlastis untuk menghomogenisasi matriks dan 1% ionofor (Mishra, 2013). Zat tambahan (additive) yang dapat ditambahkan adalah 0,5-2%.

BRAM

### 2.6 Konstruksi ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI tipe kawat terlapis terdiri dari konduktor logam yang dilapisi membran sensitif ion dan tanpa memerlukan larutan internal (Seiyama, 1989). Elektroda tipe kawat terlapis lebih mudah dan lebih cepat dalam preparasi pembuatan membran dibandingkan tipe padatan (Bievre and Helmut, 2005) dan dapat diaplikasikan pada penggunaan ESI. Dalam konstruktsi ESI tipe kawat terlapis pada penelitian digunakan kawat platina (Pt) karena kawat Pt memiliki sfat *inert*, tahan terhadap temperatur tinggi, dan memiliki konduktivitas yang baik (Fardiyah, *et al.*, 2014). Keuntungan dari elektroda tipe kawat terlapis ini adalah memiliki ukuran yang kecil sehingga volum larutan uji yang diperlukan dapat diminimalkan, biaya lebih murah, dan efisien waktu. Konstruksi ESI tipe kawat terlapis ditunjukkan pada Gambar 2.3 (Janata, 2009).



Gambar 2.3 Konstruksi ESI Tipe Kawat Terlapis (Janata, 2009)

### 2.7 Bahan Aktif Membran

Membran berdasarkan ionofor telah berhasil diterapkan pada Elektroda Selektif Ion (ESI). Ionofor adalah bahan aktif yang ditambahkan dalam membran agar membran dapat dijadikan sebagai sensor ion. Ionofor yang ditambahkan dalam membran harus memiliki sifat lipofilik yang kuat (Ahuja and Neil, 2006). Ionofor untuk aplikasi pada elektroda memilliki ketebalan 100-200µm dan biasanya jumlah yang digunakan adalah 1% dari berat total (Helix and Nielsen, 2012). Bahan aktif membran yang digunakan dalam penelitian ini adalah aliquat-336 dan kitosan.

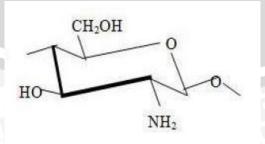
### 2.7.1 Kitosan

Kitosan adalah molekul poliglukosamin yang diperoleh dari deasetilasi kitin yang berasal dari cangkang udang, kepiting, cumi-cumi, dan hewan lainnya. Kitosan dalam bentuk polimer mengandung gugus –OH dan –NH2 sehingga memiliki sifat polar yang dapat menghantarkan listrik, tidak larut dalam HNO3 dan HCl serta larut dalam asam asetat. Kelarutannya dalam asam asetat melibatkan protonasi gugus amina menjadi (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) (Yahaya and Sulaiman, 2008). Keasaman kelompok amina primer (pKa 6,3) dalam struktur kitosan, polisakarida ini dapat digolongkan sebagai

resin pengkhelat anionik dan telah diterapkan sebagai ionofor dalam pengembangan sensor yang digunakan untuk penentuan beberapa anion.

Kitosan memiliki derajat deasetilasi (DD) hingga 0,95 dan Derajat Asetilasi (DA) harus kurang dari 0,35 yang merupakan kopolimer. terdiri dari glukosamin dan N-asetilglukosamin. Sifat fisik kitosan tergantung pada parameter berat molekul (mulai dari 10.000-1.000.000 dalton), DD (dalam kisaran 50-95%), kemurnian produk, serta urutan dari amino dan kelompok asetamido (Zargar, *et al.*, 2015). Kitosan memiliki stabilitas termal yang tinggi dan mudah didapat (Pramono, 2012). Polimer kitosan alami memiliki sifat baik dalam hal biodegradasi, biokompatibiltas, non-toksisitas, dan adsorpsinya. Reaksi kitosan jauh lebih fleksibel daripada selulosa karena adanya gugus -NH<sub>2</sub> (Dutta, *et al.*, 2004).

Kitosan banyak digunakan pada banyak bidang, seperti bioteknologi, makanan, produk biomedik, kosmetik, sistem kontrol liberasi pada obat (kapsul dan mikrokapsul), industri untuk pembersihan ion logam dan pewarna (Dutta, *et al.*, 2004). Pada bentuk padat, kitosan adalah polimer semikristal. Kristal tunggal dari kitosan diperoleh dengan menggunakan kitin deasetilasi dengan berat molekul rendah. Parameter kelarutan kitosan sebesar 9,84 (cal/cm³)<sup>1/2</sup>. Struktur kimia kitosan ditunjukkan pada Gambar 2.4 (Bansal, 2011).



Gambar 2.4 Struktur kitosan (Bansal, 2011)

Kitosan dapat menghasilkan sebuah sistem dengan gugus fungsi yang bekerja sebagai penukar sisi anion yang diaplikasikan menghasilkan elektroda pada deteksi potensiometri anion (Darder, *et al.*, 2005). Dalam penelitian ini yang digunakan adalah kitosan cair. Kitosan cair lebih dipilih karena apabila digunakan kitosan serbuk, homogenitas akan berkurang karena ukuran partikel lebih besar dibandingkan kitosan cair. Untuk mendapatkan kitosan cair, kitosan serbuk perlu dilarutkan dalam asam asetat. Alasan pemilihan asam asetat 3% (v/v) sebagai pelarut kitosan serbuk adalah agar terjadi proses protonasi gugus amina (-NH<sub>2</sub>) kitosan menjadi gugus amina bebas (-NH<sub>3</sub>\*) sehingga dapat terjadi proses transport ion ketika membran dicelupkan dalam larutan analit.

### 2.7.2 Aliquat 336

Bahan aktif lain yang digunakan dalam penelitian ini adalah Aliquat 336-Cl dengan rumus molekul (CH<sub>3</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]Cl dan berat molekul 404,16 gram/mol, Aliquat 336 dibuat dari proses metilasi campuran oktil tri/desil amin dan berwujud cair. Aliquat 336-Cl diekstraksi terlebih dahulu untuk penukaran ion Cl<sup>-</sup> dengan anion. Struktur dari aliquat 336-Cl memiliki muatan positif yang nantinya dapat berikatan dengan anion. Parameter kelarutan dari aliquat-336 adalah 9,5 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. Struktur aliquat 336-Cl ditunjukkan pada Gambar 2.5 (BASF, 2015).

$$CH_3$$
  $CI^-$   
 $CH_3(CH_2)_6CH_2 - N^- CH_2(CH_2)_6CH_3$   
 $CH_2(CH_2)_6CH_3$ 

Gambar 2.5 Struktur Aliquat 336-CI (BASF, 2015)

### 2.8 Bahan Pendukung

Bahan pendukung digunakan untuk meningkatkan kestabilan secara mekanik dan homogenitas membran. Bahan pendukung membran yang dapat digunakan antara lain *Polyvinyl Chloride* (PVC), PMMA, dan lain-lain. Dalam penelitian ini, bahan pendukung yang akan digunakan adalah PVC karena PVC memiliki pori-pori kecil, bersifat hidrofobik sehingga tidak mengalami *swelling* serta stabil dalam keadaan asam maupun basa, dan bersifat kaku (Kutz, 2002; Louie, 2005) sehingga dapat meningkatkan kekuatan mekanik polimer. PVC merupakan polimer yang memiliki tiga ikatan dasar, yaitu C-C-C-H dan C-Cl. PVC bersifat asam lewis (akseptor elektron) (Craver and Charles, 2000), sehingga perlu pelarut yang bersifat basa lewis (donor elektron). Parameter kelarutannya sebesar 9,45 (cal/cm³)<sup>1/2</sup>. Komposisi yang biasa digunakan adalah 33% (w/w) PVC sebagai matriks polimer (Mishra, 2013) dan 60-66% (b/b) bahan pemlastis secara umum akan menghasilkan sifat fisik dan mobilitas ion analit menjadi optimal (Faridbod, *et al.*, 2008). Struktur PVC ditunjukkan pada Gambar 2.6 (Titow, 1984).

Gambar 2.6. Struktur PVC (Titow, 1984)

### 2.9 Bahan Pemlastis (Plasticizer)

Bahan pemlastis adalah salah satu bahan tambahan untuk mendukung kerja ESI yang fungsinya untuk meningkatkan plastisitas atau fluiditas. Bahan pemlastis

memiliki struktur alkil hidrofobik dan satu atau lebih gugus polar yang akan menetralisir kelompok polar dari polimer. Konsentrasi bahan pemlastis juga penting untuk dipertimbangkan, karena jika terlalu rendah konsentrasinya maka membran dapat menjadi kaku dan rapuh (Pabby, *et al.*, 2015). Beberapa bahan pemlastis yang bisa digunakan antara lain Benzyl asetat, Bis (2-ethylhexyl) phthalate (dioctyl phthalate) (DOP), Bis (n-octyl) sebacate (DOS), Dibutyl phthalates (DBP), Dibutylsebacate (DBS) (Mishra, 2013). Dalam penelitian ini bahan pemlastis yang digunakan adalah *Dioctyl Phthalate* (DOP). DOP banyak digunakan sebagai bahan pemlastis dalam pembuatan ESI. Karakteristik dari DOP adalah berupa cairan bening dengan sedikit bau, namun tidak kuat, titik nyalanya 430°F, rumus molekul C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, memiliki kelarutan dalam air yang kecil yaitu 0,01% dan berat molekul sebesar 390,56 gram/mol.

Komposisi bahan pemlastis dengan menggunakan PVC sebagai polimer yaitu sebanyak dua kali lebih banyak dari jumlah PVC yang digunakan. Perbandingan yang digunakan untuk menghasilkan sifat fisik dan mobilitas analit yang optimal adalah PVC 30-33%; bahan pemlastis 60-66%, ionofor 1% (Faridbood, *et al*, 2008; Shamsipur, *et al*, 2007). Parameter kelarutan DOP adalah 7,9 (cal/cm³)<sup>1/2</sup>. Struktur DOP ditunjukkan pada Gambar 2.7.

Gambar 2.7. Struktur DOP

### 2.10 Pelarut Membran

Tetrahidrofuran (THF) merupakan salah satu bahan pelarut membran yang sering digunakan. THF memiliki rumus kimia C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, berbentuk cairan, memiliki berat molekul 72,11 gram/mol, sedikit berwarna, titik didihnya 65°C (149°F), titik lelehnya -108,3°C, temperatur kritisnya 267°C, dan mudah larut dalam dietil eter, aseton. Sebagian larut dalam air dingin, kelarutan dalam air adalah 30%, larut dalam alkohol, keton, ester, hidrokarbon, dan eter. Sangat larut dalam benzena, etanol, dan kloroform (Sciencelab², 2005). THF bersifat basa lewis (donor elektron) (Klein, 2012), sehingga tepat digunakan untuk ESI yang berbahan pendukung PVC yang bersifat asam lewis. Pemberian THF bertujuan untuk melarutkan bahan-bahan yang digunakan dalam pembuatan membran. Struktur THF ditunjukkan pada Gambar 2.8 (Dannan, *et al.*, 2012).



Gambar 2.8. Struktur THF (Dannan, et al., 2012)

### 2.11 Faktor Nernst

Karakteristik dasar dari ESI yang dapat dilakukan untuk mengetahui apakah ESI memiliki selektifitas yang baik dalam mengukur analit yang akan diukur antara lain faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon yang cepat (orde detik), reprodusibilitas pembuatan, selektif terhadap ion asing, stabilitas

potensial baku kondisional (E°) terhadap waktu, serta usia pemakaian (Kusrini, *et al.*, 2013).

Membran ESI adalah komponen kunci dari sensor ion potensiometri. Jika ion dapat menembus batas antara dua fase, maka keseimbangan elektrokimia akan didapat, dimana akan terbentuk potensial yang berbeda dalam dua tahap. Ketika membran memisahkan dua larutan dari aktivitas ionik yang berbeda dan ada membran yang hanya permeabel untuk satu jenis ion, beda potensial (E) yang melintasi membran ditunjukkan oleh persamaan Nernst berikut (Boyes, 2010):

$$E = E_0 + \frac{2,303 RT}{nF} \log a$$

Keterangan:

E = Beda potensial sel

 $E_0$  = Potensial elektroda pembanding

R = Konstanta gas ideal (8,314 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

T = Temperatur (298 (K))

n = Jumlah mol elektron yang ditransfer oleh reaksi sel

F = Kontanta Faraday (96,485 C/mol)

a = Aktivitas ion

Faktor Nernst menunjukkan keluaran ESI dalam hal aktivitas ion dalam larutan, yang menyatakan hubungan antara potensial dari elektroda ion logam dan konsentrasinya dalam larutan (Day dan Underwood, 2001). Faktor Nernst ideal untuk ion monovalen adalah 59,2 mV/dekade konsentrasi (T=25°C) sedangkan

batas deteksi adalah batas paling rendah konsentrasi yang dapat direspon oleh ESI yang dapat dibedakan dengan blanko (Suryantoro, 2014). Batas minimal yang diizinkan adalah 54,2 mV/dekade konsentrasi serta untuk batas maksimal yang diizinkan sebesar 64,2 mV/dekade konsentrasi (Thahir, et al., 2013). Faktor Nernst dapat dijadikan parameter sensitifitas ESI dimana nilai tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor yakni komposisi membran yang digunakan harus memiliki sifat hidrofobisitas serta homogenitas, waktu perendaman, serta jumlah air yang terjebak dalam membran agar ESI dapat menghasilkan faktor Nernst sesuai dengan faktor Nernst teoritis (Kusrini, et al., 2013).

Perbedaan potensial dapat diukur antara dua elektroda referensi yang ditempatkan pada dua fase. Dalam praktiknya, perbedaan potensial yaitu gerak listrik diukur antara ESI dan elektroda pembanding/referensi yang ditempatkan pada larutan sampel (Wroblewski, 2005).

### 2.12 Waktu Prakondisi

Elektroda yang baru dibuat perlu diprakondisikan untuk mengaktifkan permukaan membran guna membentuk lapisan yang sangat tipis dimana pertukaran ion terjadi (Ammar, et al., 2012) dan untuk meningkatkan konduktivitas membran ESI. Prakondisi dilakukan dengan cara merendamkan ESI dalam larutan tertentu dan dalam variasi waktu untuk mendapatkan hasil yang maksimal (Kurniati, et al., 2013). Proses prakondisi tiap elektroda berbeda-beda tergantung pada difusi dan kesetimbangan pada antarmuka larutan uji elektroda. Pengaruh waktu prakondisi dilihat dengan mengukur slope grafik kalibrasi pada variasi waktu tertentu (Ammar,

et al., 2012). Waktu prakondisi dikatakan optimum ketika slope grafik kalibrasi variasi waktu perendaman menunjukkan nilai yang masuk dalam rentang faktor Nernst teoritis yaitu 59,2±5 mV/dekade konsentrasi.

