

**PEMBUATAN ELEKTRODA SELEKTIF FORMIAT TIPE  
TABUNG BERBASIS ALIQUAT 336-FORMIAT  
UNTUK PENENTUAN KADAR FORMALIN  
DALAM MAKANAN**

**UNIVERSITAS BRAWIJAYA**

**SKRIPSI**

oleh:

**DADAN SUTRISNO**

0510920017-92



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

**PEMBUATAN ELEKTRODA SELEKTIF FORMIAT TIPE  
TABUNG BERBASIS ALIQUAT 336-FORMIAT  
UNTUK PENENTUAN KADAR FORMALIN  
DALAM MAKANAN**

**SKRIPSI**

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

oleh:

**DADAN SUTRISNO**

0510920017-92



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

## LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

# PEMBUATAN ELEKTRODA SELEKTIF FORMIAT TIPE TABUNG BERBASIS ALIQUAT 336-FORMIAT UNTUK PENENTUAN KADAR FORMALIN DALAM MAKANAN

oleh:

**DADAN SUTRISNO**  
0510920017-92

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji  
pada tanggal.....

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

Pembimbing I

Pembimbing II

**Dr. Atikah, Apt., MSi.**  
NIP. 131 573 958

**Dr. Hermin Sulistyarti**  
NIP. 131 759 832

Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia  
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

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

## LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : **Dadan Sutrisno**  
NIM : 0510920017-92  
Jurusan : Kimia  
Penulis skripsi berjudul :

### PEMBUATAN ELEKTRODA SELEKTIF FORMIAT TIPE TABUNG BERBASIS ALIQUAT 336-FORMIAT UNTUK PENENTUAN KADAR FORMALIN DALAM MAKANAN

Dengan ini menyatakan bahwa:

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

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juni 2009  
Yang menyatakan,

**DADAN SUTRISNO**  
NIM. 0510920017

# **PEMBUATAN ELEKTRODA SELEKTIF FORMIAT TIPE TABUNG BERBASIS ALIQUAT 336-FORMIAT UNTUK PENENTUAN KADAR FORMALIN DALAM MAKANAN**

## **ABSTRAK**

Telah dibuat elektroda bermembran PVC berbasis aliquat 336-formiat sebagai bahan aktif untuk penentuan tak langsung kadar formalin dalam makanan. Dari beberapa *plasticizer* yang digunakan, kinerja ESI terbaik diperoleh dari membran dengan komposisi 32 % PVC, 64 % dioktilftalat, dan 4 % bahan aktif. Elektroda yang telah dibuat bersifat cukup nernstian dengan kisaran konsentrasi yang lebar ( $10^{-4}$ – $10^{-1}$  M), faktor nernst  $44,76 \pm 0,55$  mV/dekade konsentrasi, batas deteksi  $9,48 \times 10^{-5}$  M (2,84 ppm), waktu respon 45 detik, dan waktu prakondisi optimum 2 jam. Membran ESI dapat digunakan selama 3 hari dengan potensial yang stabil. ESI yang telah dibuat berhasil diaplikasikan untuk penentuan secara tak langsung kadar formalin sebagai ion formiat dalam sampel makanan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa ESI yang telah dibuat memberikan hasil yang proporsional dengan metode standar spektrofotometri sinar tampak pada kadar formalin 15,73 sampai 128,84 ppm.

Kata kunci: formalin, ESI formiat, membran PVC

## **PREPARATION OF FORMATE-SELECTIVE ELECTRODE BASED ON ALIQUAT 336-FORMATE FOR FORMALIN DETERMINATION IN FOOD**

### **ABSTRACT**

A PVC membrane electrode for indirect determination of formalin in food based on aliquat 336-formate as ionophore has been prepared. Among different plasticizers tested, the best performance was obtained with membrane composition of 32 % PVC, 64 % dioctylphthalate, and 4 % active material. The electrode exhibits a near nernstian response for formate ion over a wide concentration range ( $10^{-4}$ - $10^{-1}$  M) with a slope of  $44.76\pm0.55$  mV/concentration decade and a detection limit of  $9.48 \times 10^{-5}$  M (2.84 ppm), response time of 45 s, and optimum precondition time of 2 hours. The membrane can be used for a period of 3 days without any divergence in potentials. The electrode was successfully applied for indirect determination of formalin as formate ion in real food samples. The results showed proportional relationship compared to the results given by standard visible spectrophotometric method at formalin level of 15.73 to 128.84 ppm.

Keywords: formalin, formate-selective electrode, PVC membrane

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan ke Hadirat Allah SWT, atas rahmat dan karunia-Nya sehingga tugas akhir dengan judul **“Pembuatan Elektroda Selektif Formiat Tipe Tabung Berbasis Aliquat 336-Formiat untuk Penentuan Kadar Formalin dalam Makanan”** dapat penulis selesaikan. Penulisan tugas akhir ini tidak lepas dari dukungan dan bantuan berbagai pihak, oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya, khususnya kepada:

1. Dr. Atikah, Apt., MSi., selaku dosen pembimbing I dan Dr. Hermin Sulistyarti, selaku dosen pembimbing II, yang telah memberikan bimbingan dan arahan dalam penyelesaian tugas akhir ini.
2. Ir. Bambang Ismuyanto, MS., selaku dosen Penasehat Akademik yang telah memberikan saran dan nasehat selama menjalani studi.
3. Dr. Rurini Retnowati, MSi., Dra. Sri Wardhani, MSi., Dr. Diah Mardiana, MS., dan Dra. Anna Roosdiana, M.App.Sc., selaku dosen penguji yang telah memberikan arahan dan saran demi perbaikan tugas akhir ini.
4. Dr. Sasangka Prasetyawan, MS., selaku Ketua Jurusan Kimia, serta segenap Staf Pengajar dan Karyawan Jurusan Kimia.
5. Kedua orang tua, dan seluruh keluarga penulis yang selalu memberikan dorongan dan bantuan baik secara materil, maupun moril.
6. Semua pihak yang telah membantu selama penelitian sampai terselesaiannya tugas akhir ini

Penulis menyadari bahwa tugas akhir ini masih memiliki banyak kekurangan, namun penulis berharap semoga tugas akhir ini dapat memberikan sumbangan yang bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan.

Malang, Juni 2009

Penulis

## DAFTAR ISI

Halaman

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	i
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	ii
<b>LEMBAR PERNYATAAN</b> .....	iii
<b>ABSTRAK</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	vi
<b>DAFTAR ISI</b> .....	vii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	ix
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	x
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xi

### BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	2
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3

### BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Formalin.....	4
2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI).....	4
2.3 ESI Formiat Tipe Tabung.....	6
2.4 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Formiat.....	8
2.5 Metode Baku Penentuan Formalin.....	10
2.6 Oksidasi Formalin.....	10
2.7 Analisis Data.....	11
2.8 Hipotesis.....	12

### BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	13
3.2 Bahan dan Alat Penelitian.....	13
3.2.1 Alat penelitian.....	13
3.2.2 Bahan penelitian.....	13
3.3 Tahapan Penelitian.....	13
3.4 Cara Kerja Penelitian.....	14
3.4.1 Preparasi larutan.....	14

3.4.2 Pembuatan elektroda.....	16
3.4.3 Karakterisasi sifat dasar ESI formiat tipe tabung.....	18
3.4.4 Penerapan ESI formiat tipe tabung untuk penentuan formalin dalam makanan dibandingkan terhadap metode spektrofotometri sinar tampak....	20
3.5 Analisis Data.....	21
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
4.1 Pembuatan Elektroda.....	22
4.2 Penentuan <i>Plasticizer</i> Optimum Membran.....	22
4.3 Karakterisasi ESI formiat Tipe Tabung.....	25
4.4 Aplikasi ESI formiat Tipe Tabung.....	31
4.4.1 Oksidasi larutan formalin.....	31
4.4.2 Penentuan kadar formalin dalam sampel makanan.....	33
<b>BAB V PENUTUP</b>	
5.1 Kesimpulan.....	35
5.2 Saran.....	35
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	36
<b>LAMPIRAN.....</b>	40

## DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 2.1 Mekanisme pertukaran ion pada fase antarmuka.....	6
Gambar 2.2 Skema pengukuran ESI tipe tabung.....	7
Gambar 2.3 Struktur Aliquat 336.....	7
Gambar 2.4 Reaksi formaldehid dengan asam kromotropat.....	10
Gambar 3.1 Konstruksi ESI formiat tipe tabung.....	18
Gambar 4.1 Hasil pembuatan ESI formiat tipe tabung, dan Rangkaian alat untuk pengukuran menggunakan ESI formiat tipe tabung.....	22
Gambar 4.2 Kurva kalibrasi ESI masing-masing <i>plasticizer</i> .....	23
Gambar 4.3 Penentuan faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, dan batas deteksi.....	25
Gambar 4.4 Waktu respon ESI formiat tipe tabung.....	27
Gambar 4.5 Pengaruh waktu prakondisi terhadap sensitivitas ESI.....	29
Gambar 4.6 Grafik faktor Nernst terhadap waktu dalam 7 hari pertama pemakaian.....	30
Gambar 4.7 Koefisien korelasi terhadap waktu dalam 7 hari pertama pemakaian.....	31
Gambar 4.8 Spektrum IR larutan formalin sebelum dioksidasi.....	32
Gambar 4.9 Spektrum IR hasil oksidasi larutan formalin oleh larutan asam kromat.....	32
Gambar L.3.5 Kurva kalibrasi metode spektrofotometri.....	49
Gambar L.3.6 Kurva kalibrasi metode potensiometri.....	50
Gambar L.4.2 Plot regresi linier antara hasil dengan spektrofotometri dan ESI sampel 1-5.....	51
Gambar L.4.3 Plot regresi linier antara hasil dengan spektrofotometri dan ESI sampel 2-5.....	53

## DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 3.1	Perbandingan komposisi bahan pembentuk membran.....	16
Tabel 3.2	Perbandingan komposisi larutan standar formaldehid.....	19
Tabel 4.1	Karakteristik ESI dari berbagai <i>plasticizer</i> membran.....	23
Tabel 4.2	Persamaan Nernst dalam 7 hari pertama pemakaian.....	27
Tabel 4.3	Waktu respon ESI formiat tipe tabung.....	28
Tabel 4.4	Faktor Nernst ESI dalam 7 hari pertama pemakaian.....	29
Tabel 4.5	Hasil penentuan kadar formalin menggunakan metode spektrofotometri dan potensiometri.....	33
Tabel L.3.1	Data Potensial sel ESI dengan berbagai <i>plasticizer</i> .....	44
Tabel L.3.2	Data potensial sel ESI pada penentuan waktu respon.....	45
Tabel L.3.3	Data potensial sel ESI pada penentuan waktu prakondisi optimum.....	47
Tabel L.3.4	Data potensial sel ESI pada penentuan usia pemakaian .....	48
Tabel L.3.5a	Data absorbansi kurva kalibrasi.....	49
Tabel L.3.5b	Data absorbansi sampel.....	49
Tabel L.3.6a	Data potensial sel kurva kalibrasi ESI.....	50
Tabel L.3.6b	Data potensial sel sampel.....	50
Tabel L.4.3	Data untuk penentuan persamaan regresi, serta simpangan baku untuk lereng dan titik potong sampel-1-5.....	51
Tabel L.4.4	Data untuk penentuan persamaan regresi, serta simpangan baku untuk lereng dan titik potong sampel-2-5.....	53

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran

Halaman

L.1 Perhitungan Pembuatan Larutan.....	40
L.1.1 Larutan HCOONa 1 M.....	40
L.1.2 Larutan KCl 1 M.....	40
L.1.3 Contoh perhitungan untuk pembuatan 25 mL larutan KCl $1 \times 10^{-1}$ M dari larutan KCl 1 M.....	40
L.1.4 Contoh perhitungan untuk pembuatan larutan HCOONa $1 \times 10^{-8}$ , $1 \times 10^{-7}$ , $1 \times 10^{-6}$ , $1 \times 10^{-5}$ , $1 \times 10^{-4}$ , $1 \times 10^{-3}$ , $1 \times 10^{-2}$ , dan $1 \times 10^{-1}$ M dari HCOONa 1 M.....	41
L.1.5 Pembuatan 250 mL larutan HCHO 1000 ppm dari larutan HCHO 37%.....	41
L.1.6 Contoh perhitungan harga parameter kelarutan bahan membran.....	41
L.1.7 Contoh perhitungan berat dari bahan komponen membran yang digunakan.....	41
L.1.8 Contoh perhitungan ppm HCHO sampel.....	42
L.2 Pembuatan Larutan Pereaksi.....	43
L.2.1 Pembuatan larutan $H_2CrO_4$ 0,1 M.....	43
L.2.2 Pembuatan larutan asam kromotropat 8,8 % (b/v).....	43
L.2.3 Pembuatan larutan $Na_2S_2O_5$ 4,6 % (b/v).....	43
L.3 Data Hasil Penelitian.....	44
L.3.1 Data Potensial sel ESI dengan berbagai plasticizer membran .....	44
L.3.2 Data potensial sel ESI pada penentuan waktu respon.....	45
L.3.3 Data potensial sel ESI pada penentuan waktu prakondisi optimum.....	47
L.3.4 Data potensial sel ESI pada penentuan usia pemakaian.....	48
L.3.5 Penentuan kadar formalin dalam sampel dengan metode spektrofotometri.....	49
L.3.6 Penentuan kadar formalin dalam sampel dengan metode potensiometri.....	50

L.4 Analisis Data.....	51
L.4.1 Perhitungan harga $E^0$ sebagai fungsi waktu.....	51
L.4.2 Perhitungan uji regresi linier sampel 1-5.....	51
L.4.3 Perhitungan uji regresi linier sampel 2-5.....	53

# UNIVERSITAS BRAWIJAYA



## BAB I

### PENDAHULUAN

#### 1.1 Latar Belakang

Menurut IARC (2004), formalin termasuk zat pemicu kanker pada manusia jika terkonsumsi dalam jangka panjang. Sedangkan pada keracunan akut dapat menimbulkan iritasi saluran pernafasan, bahkan kematian, sehingga Departemen Kesehatan RI melalui Peraturan Menteri Kesehatan RI No. 722/MenKes/Per/IX/88, melarang penggunaan formalin sebagai bahan pengawet makanan (Badan POM, 2006).

Formalin masih sering disalahgunakan sebagai pengawet makanan, karena formalin mudah diperoleh dengan harga yang murah serta menghasilkan ketahanan dan tekstur yang bagus pada makanan. Umumnya oknum produsen, pengolah, dan distributor makanan yang menyalahgunakan formalin adalah pengusaha skala kecil, sehingga sulit untuk mengontrol adanya formalin dengan kadar berlebih pada makanan (Li *et al.*, 2007). Oleh karena itu, penentuan kadar formalin dalam makanan menjadi sangat penting untuk dilakukan.

Berbagai metode analisis formalin yang telah dilaporkan antara lain spektrofotometri (metode standar), fluorometri, GC dan HPLC. Kelebihan dari metode-metode tersebut antara lain dapat mendeteksi formalin pada kadar yang rendah. Akan tetapi metode-metode tersebut memiliki kelemahan, antara lain memerlukan instrumentasi dan pereaksi yang mahal, serta kisaran pengukuran yang pendek, sehingga kurang praktis untuk analisis rutin dan langsung di lapangan (Tang *et al.*, 2005).

Metode alternatif yang dapat dikembangkan antara lain metode potensiometri dengan elektroda selektif ion (ESI). Metode ini memiliki kelebihan yaitu: desain yang sederhana sehingga lebih ekonomis dan efisien, bersifat *portable* sehingga mudah untuk analisis langsung di lapangan, kisaran pengukuran yang lebar karena potensial listrik yang terukur berbanding lurus dengan logaritma aktifitas ion, serta dapat diterapkan pada larutan sampel yang berwarna maupun keruh (Gupta *et al.*, 2003; Ortuno *et al.* 2007).

ESI untuk penentuan anion telah berhasil diaplikasikan oleh James dkk. James dkk. membuat sensor anion bermembran aliquat 336/garam metiltrioktilamonium kuartener (James *et al.*, 1972).

Formalin harus diubah terlebih dahulu menjadi bentuk ion agar dapat disensor oleh ESI sehingga dapat ditentukan secara potensiometri. Formalin dapat dioksidasi menjadi asam formiat menggunakan larutan asam kromat (Goswami and Banerji, 1971). Asam formiat hasil oksidasi kemudian diubah menjadi ion formiat oleh suatu basa kuat, sehingga formalin dapat ditentukan secara potensiometri dengan elektroda selektif formiat.

ESI tipe kawat terlapis atau tipe tabung dapat digunakan dalam analisis potensiometri. ESI tipe tabung dipilih karena memiliki larutan pembanding dalam yang berfungsi menjaga stabilitas potensial antarmuka bagian dalam membran sehingga akan menghasilkan respon potensial yang akurat dan stabil. Dengan konstruksi yang dibuat efisien, diharapkan ESI formiat yang akan dibuat dapat diaplikasikan untuk analisis rutin di lapangan.

Komponen membran yang menghasilkan ESI tipe tabung dengan kinerja yang optimum yaitu komponen yang dapat menghasilkan membran yang hidrofob, homogen dan memiliki kerapatan muatan tinggi (Atikah, 1994). Hidrofobisitas dan homogenitas yang baik dari membran akan menghasilkan karakter ESI yang ditunjukkan oleh beberapa parameter, antara lain: bersifat *Nernstian* (faktor Nernst untuk ion monovalen adalah 59,2 mV/dekade konsentrasi), kisaran konsentrasi linier lebar (mencapai 6 dekade konsentrasi), batas deteksi rendah ( $1 \times 10^{-6}$  M), waktu respon cepat (< 1 menit), usia pemakaian lama (>5 bulan), *reproducible* dan menunjukkan akurasi dan ketelitian tinggi (kesalahan <5 %) (Pranitis, 1992).

Bahan pendukung membran yang digunakan adalah PVC karena memiliki ketahanan fisik dan kimia yang baik. Aliquat 336 dipilih sebagai bahan aktif karena memiliki gugus metiltrialkilmamonium yang dapat berikatan secara selektif dengan anion. DBP, DOP dan DOS merupakan *plasticizer* membran yang dapat mengikat PVC dan bahan aktif sehingga mempertahankan distribusi muatan pada membran. Karakteristik dari *plasticizer*, terutama sifat kepolarannya akan menentukan interaksinya dengan bahan aktif, sehingga sangat berpengaruh terhadap selektivitas dan sensitivitas membran ESI terhadap ion analit (Faribod *et al.*, 2008).

## 1.2 Perumusan Masalah

1. *Plasticizer* manakah diantara DBP, DOP dan DOS yang menghasilkan ESI dengan karakteristik dasar yang optimum?

2. Bagaimanakah karakteristik dasar ESI formiat tipe tabung yang optimum?
3. Apakah ESI formiat tipe tabung yang telah dikarakterisasi dapat digunakan sebagai metode alternatif penentuan kadar formalin secara tak langsung sebagai formiat dalam makanan?

### 1.3 Batasan Masalah

1. Komponen penyusun membran terdiri atas aliquat 336-formiat, PVC, *plasticizer*, yaitu DBP, DOP, dan DOS, serta pelarut THF dengan komposisi persen berat: (4 % aliquat 336-formiat, 32 % PVC, dan 64 % *plasticizer*)x1g dalam 3 mL THF.
2. Karakteristik dasar ESI formiat tipe tabung yang diuji yaitu: faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian, menggunakan larutan standar HCOONa  $1 \times 10^{-8}$ - $1 \times 10^{-1}$  M, serta pengaruh waktu prakondisi pada larutan HCOONa  $1 \times 10^{-1}$  M.
3. Oksidator yang digunakan untuk mengoksidasi formalin menjadi formiat adalah larutan asam kromat.
4. Sampel makanan yang diuji adalah tahu yang beredar di pasaran yang direndam dalam larutan formalin dengan kadar yang bervariasi.
5. Metode validasi pengukuran formalin dalam makanan dilakukan dengan metode spektrofotometri sinar tampak menggunakan pereaksi asam kromotropat pada  $\lambda$  580 nm.

### 1.4 Tujuan Penelitian

1. Menentukan *plasticizer* membran yang menghasilkan karakteristik dasar ESI formiat tipe tabung yang optimum.
2. Menentukan karakteristik dasar ESI formiat tipe tabung dengan *plasticizer* yang optimum
3. Mengetahui kinerja ESI formiat tipe tabung yang dihasilkan untuk penentuan kadar formalin dalam makanan.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan, ESI formiat tipe tabung yang dihasilkan dapat digunakan untuk penentuan kadar formalin dalam makanan sebagai metode yang praktis dan ekonomis.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Formalin

Formalin merupakan nama umum dari larutan formaldehid dalam air, biasanya sekitar 37 % dengan tambahan metanol 10-15 % sebagai pencegah polimerisasi. Formalin biasanya digunakan dalam industri fungisida, germisida, dan desinfektan, serta sebagai pengawet jaringan dan organ makhluk hidup untuk keperluan medis (IARC, 2004).

Formaldehid merupakan gas dengan rumus molekul HCHO, dengan berat molekul 30,03. Formaldehid memiliki titik leleh -92 °C dan titik didih -21 °C dan larut dalam pelarut organik seperti eter, alkohol, aseton dan benzena, serta dapat larut hingga 55 % dalam air pada temperatur 20 °C. Formaldehid memiliki bau tajam yang sangat menyengat dan bersifat iritan (Recio *et al.*, 1999).

Menurut Nurachman (2005) dan EPA (1999), konsentrasi terendah formalin yang dapat mematikan manusia jika masuk ke dalam sistem pencernaan adalah 108 mg/kilogram berat badan, sedangkan dosis maksimum formalin yang aman jika terkonsumsi adalah 0,2 mg/kilogram berat badan/hari.

Formalin mudah masuk ke dalam tubuh melalui konsumsi makanan yang diawetkan dengan formalin. Penelitian pengawetan pada tahu menggunakan formalin menunjukkan bahwa tahu yang direndam dalam larutan formalin 2 % sekitar 30 menit dapat memperpanjang masa simpan sampai 4 atau 5 hari pada temperatur kamar, tekstur tahu menjadi keras dan tidak berlendir. Sedangkan tahu yang tidak direndam formalin hanya bertahan 2 hari saja, setelah itu akan menjadi asam dan rusak. Hasil uji oleh Badan POM di Jakarta menunjukkan kandungan formalin pada makanan sebagai berikut (Badan POM, 2006): Ikan asin 5,86-40,18 ppm, tahu 3,12-107,36 ppm, mi basah 168,37-413,84 ppm, mi keriting 50,36 ppm, mi ayam super 4,06-10 ppm, kwe tiaw 3,1 ppm.

#### 2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektrode Selektif Ion (ESI) merupakan sensor kimia yang merespon secara selektif ion tertentu yang berada bersama-sama dalam sampel (Fouskaki dan Nikolas, 2005), dimana potensialnya berubah-ubah secara reversibel terhadap perubahan aktivitas ion

dalam larutan yang dapat menembus antarmuka membran-larutan yang diukurnya (Bailey, 1976; Lakshminarayanaiah, 1976; dan Camman, 1979). Berdasar jenis membran yang digunakan sebagai sensor kimia, dikenal beberapa jenis ESI yaitu : elektroda bermembran kaca, padatan dan cairan penukar ion, petunjuk gas dan enzim (Pranitis, 1992).

Membran ESI yang menghasilkan sensitivitas dan selektivitas ESI yang baik terhadap ion yang disensornya harus memiliki sifat: (1) hidrofobik dan mempunyai tetapan dielektrik tinggi, (2) menghantarkan listrik walaupun kecil sehingga menimbulkan migrasi ion-ion. Hal ini dapat dicapai dengan porositas membran yang rendah dengan kerapatan muatan tinggi (Lakshminarayanaiah dan Jefferson 1990), (3) dapat bereaksi dengan ion analit secara selektif melalui 3 mekanisme yaitu : pertukaran, kompleksasi atau kristalisasi (Lakshminarayanaiah, 1976), (4) fluks perpindahan sangat kecil, yang dapat dicapai dengan penggunaan bahan pendukung PVC-*plasticizer* (5) bersifat lentur sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi, dan (6) stabil terhadap pH, bahan organik dan oksidator (Lakshminarayanaiah, 1976).

Bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran dengan larutan ketika membran kontak dengan larutan analit. Jika ion yang berada dalam larutan dapat menembus batas antarmuka membran dengan larutan, maka akan terjadi reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran hingga mencapai kesetimbangan. Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran dengan larutan dinyatakan dalam reaksi pada Gambar 2.1 (Bailey, 1976):

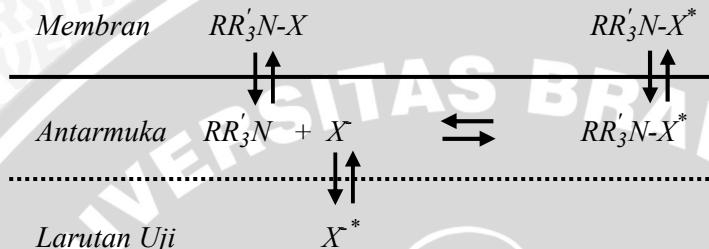
Kesetimbangan elektrokimia akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran dengan larutan. Beda potensial yang timbul ditentukan oleh aktivitas ion target yang dinyatakan dengan persamaan Nernst pada persamaan 2.1 (Bailey, 1976), dengan:  $E^0$  = Potensial standar dari elektroda,  $R$  = konstanta gas ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  = temperatur kamar ( $25^\circ\text{C}$  atau  $298 \text{ K}$ ),  $F$  = bilangan Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $a_{x^-}$  = aktivitas ion  $x^-$ ,  $n$  = muatan analit.

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

Karena aktivitas ion di dalam membran bernilai tetap dan bernilai 1 terhadap aktivitas ion dalam larutan yang diukur, maka potensial

yang terukur hanya merupakan potensial yang ditimbulkan oleh aktivitas ion dalam larutan. Sehingga persamaan Nernstnya ditunjukkan oleh persamaan 2.2:

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



Gambar 2.1. Mekanisme pertukaran ion pada fase antarmuka

### 2.3 ESI Formiat Tipe Tabung

ESI tipe tabung tersusun dari suatu membran, larutan pembanding dalam, dan sebuah elektroda pembanding dalam. Potensial listrik antara elektroda kerja dan elektroda pembanding luar menyatakan potensial analit, yang timbul akibat pemisahan muatan pada permukaan membran ESI pada kondisi arus nol, dimana ion utama terkemisorpsi dari larutan analit ke permukaan membran (Pungor, 1998; Faridbod *et al.*, 2008).

Jika potensial elektroda pembanding Elektroda Kalomel Jenuh (EKJ) =  $E_{pemb}$ , potensial larutan pembanding dalam dengan permukaan membran =  $E_{M(int)}$ , potensial membran dengan analit =  $E_{M(ekst)}$ , dan potensial ESI yang terukur adalah jumlah dari semua potensial yang timbul dalam sistem, maka persamaan yang diperoleh adalah persamaan 2.3 – 2.5 (Bailey, 1976),

$$E = E_{katoda} - E_{anoda} \quad (2.3)$$

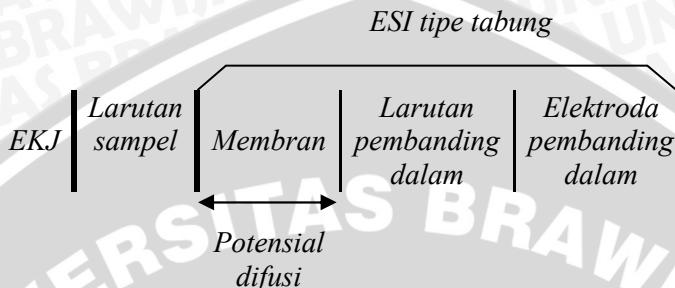
$$E = E_{ESI} - E_{pemb\ (ekst)} \quad (2.4)$$

$$E = (E_{pemb\ (int)} + E_{M\ (int)} + E_{M\ (ekst)}) - E_{pemb\ (ekst)} \quad (2.5)$$

$E_{pemb(ekst)}$ ,  $E_{pemb(int)}$ , dan  $E_{M(int)}$  diharapkan memberikan harga yang tetap, sehingga harga potensial sel yang terukur adalah  $E_{M(ekst)}$  yang ditunjukkan dengan persamaan Nernst untuk anion formiat sebagai persamaan 2.6:

$$E = E^0 - 59,2 \log a_{formiat} \quad (2.6)$$

Skema sel pengukuran menggunakan ESI tipe tabung ditunjukkan oleh Gambar 2.2 (Lakshminarayanaiah, 1976).

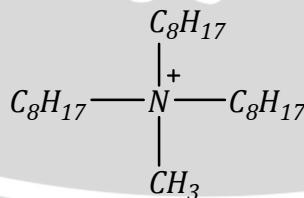


Gambar 2.2. Skema pengukuran ESI tipe tabung

Keuntungan dari ESI tipe tabung antara lain: (1) potensial elektroda pembanding dalamnya berharga tertentu dan stabil, (2) aktivitas ion-ion dalam larutan pembanding dalam berharga konstan dan berfungsi menjaga stabilitas potensial antarmuka bagian dalam membran dan aktivitas ion dalam membran, (3) mencegah transpor air ke dalam membran. Sedangkan kerugian dari ESI ini antara lain: konstruksinya rumit, memerlukan posisi tegak selama pengukuran, dan membran dapat mengalami kerusakan pada pengadukan cepat (Atikah, 1994).

Badan elektroda ESI tipe tabung yang digunakan adalah plastik polietilen. Plastik polietilen bersifat inert dan isolator yang baik sehingga tidak menimbulkan kesalahan pembacaan potensial (Lakshminarayanaiah, 1976).

Bahan aktif yang digunakan pada membran ESI adalah aliquat 336-formiat (metiltrioktilamonium formiat). Aliquat 336 merupakan garam ammonium kuarterter asimetris yang tidak larut air dan berantai panjang, sehingga memungkinkan terjadinya tranpor anion secara selektif menembus antarmuka larutan analit dengan membran (Cognis, 2006).



Gambar 2.3 Struktur Aliquat 336

Bahan pendukung membran yang sering digunakan adalah poli(vinilklorida), PVC karena bersifat kaku, kuat dan inert. PVC harus dilarutkan dalam pelarut yang bersifat basa lewis seperti THF (Tetrahidrofuran) (Sax dan Lewis, 1987). *Plasticizer* yang digunakan harus bersifat tidak larut dalam analit, tidak mudah menguap, dan dapat menurunkan  $T_g$  polimer membran sehingga menghasilkan membran yang fleksibel (Thomas, 1985).

Komposisi optimum membran dapat diperkirakan dengan mencari harga parameter kelarutan dalam bahan aktif membran ( $d_e$ ) yang harganya mendekati harga parameter kelarutan bahan pendukung membran ( $d_m$ ), sehingga  $d_e - d_m$  mendekati 0, harga  $d_m$  diperoleh dari persamaan 2.7 (Nielsen dan Hansen, 1976), dengan  $w = \%$  berat,  $d_e = \text{Parameter kelarutan bahan aktif (kal.cm}^{-3})^{1/2}$ ,  $d_m = \text{Parameter kelarutan bahan pendukung membran (kal.cm}^{-3})^{1/2}$ ,  $d_{PVC} = \text{Parameter kelarutan bahan PVC} = 9,41(\text{kal.cm}^{-3})^{1/2}$

$$d_m = w_{PVC} \cdot d_{PVC} + w_{plasticizer} \cdot d_{plasticizer} \quad (2.7)$$

Selain harga parameter kelarutan yang menyatakan karakteristik dari masing-masing bahan, faktor yang sangat berpengaruh pada sensitivitas dan selektivitas membran PVC adalah jumlah bahan aktif dan perbandingan berat *Plastisizer* : PVC. Perbandingan berat *Plastisizer* : PVC pada umumnya 2 : 1, dengan persen berat PVC dan *plasticizer* masing-masing 30-33 % dan 60-66 % (Faribod *et al.*, 2008; Vlascici *et al.*, 2006; Shamsipur *et al.*, 2007; Ortuno *et al.*, 2007).

## 2.4 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Formiat

Beberapa parameter yang menunjukkan karakteristik dasar ESI antara lain: Faktor Nernst, kisaran konsentrasi pengukuran, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian. Parameter tersebut menunjukkan kualitas ESI yang menentukan layak tidaknya ESI tersebut digunakan sebagai alat pengukuran.

Faktor Nernst ditunjukkan oleh kemiringan dari daerah linier kurva hubungan antara potensial E (mV) dengan  $-\log a_{\text{formiat}}$ . Faktor Nernst ideal suatu ESI untuk ion monovalen sebesar 59,2 mV/dekade konsentrasi. Faktor Nernst ESI untuk ion monovalen hasil penelitian yang telah dilaporkan antara tahun 1997-2007 adalah 33,1 sampai 90 mV/dekade konsentrasi (Faribod *et al.*, 2008). Harga faktor Nernst suatu ESI dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah

larutan pembanding dalam dan sifat hidrofobisitas bahan elektroaktif membran (Atikah, 1994).

Kisaran konsentrasi pengukuran suatu ESI merupakan daerah konsentrasi pada kurva potensial E (mV) terhadap  $-\log$  konsentrasi yang masih menunjukkan garis linier sehingga masih memenuhi persamaan Nernst (Atikah, 1994; Wroblewski, 2005).

Batas deteksi merupakan batas konsentrasi terendah dari respon *Nernstian* ESI. Batas deteksi diperoleh dengan membuat perpotongan antara *trend* linier fungsi *Nernstian* dan *trend* linier dari fungsi *non-Nernstian* pada kurva hubungan antara E (mV) terhadap  $-\log a_{\text{formiat}}$ . Perpotongan kedua garis tersebut diekstrapolasikan terhadap sumbu x, sehingga diperoleh konsentrasi dari batas deteksi ESI (Evans, 1991).

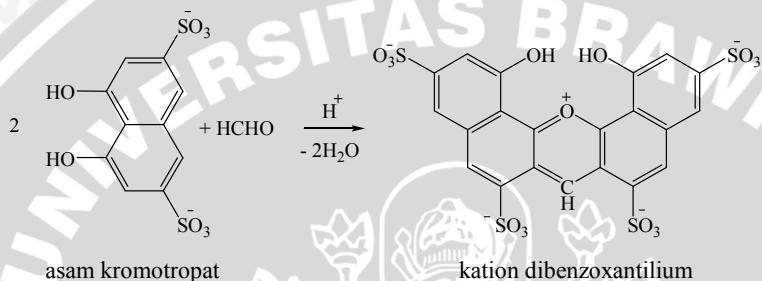
Waktu respon dari suatu ESI adalah waktu yang diperlukan oleh suatu ESI untuk mencapai respon potensial dengan nilai yang konstan. Kualitas ESI yang semakin baik ditunjukkan oleh semakin cepat ESI tersebut mencapai respon potensial yang konstan. Waktu respon dipengaruhi oleh: (1) tipe membran, secara umum waktu respon membran padat > membran PVC > membran cair, (2) mobilitas ion, semakin cepat pergerakan ion pada permukaan elektroda maka akan memberikan waktu respon yang semakin cepat (Bailey, 1976).

Usia pemakaian ESI adalah berapa lama ESI masih mempunyai karakteristik yang hampir sama dengan saat ESI tersebut dinyatakan baik. Usia pemakaian ditentukan dengan mengukur faktor Nernst setiap selang waktu tertentu. Usia pemakaian ESI sangat tergantung pada sifat mekanik membran, dimana sifat mekanik ini dipengaruhi oleh kelenturan membran, daya tahan membran terhadap senyawa organik, zat oksidator, dan pH larutan yang diukur (Atikah, 1994; Singh *et al.*, 2004).

Waktu prakondisi merupakan waktu yang diperlukan untuk mengkondisikan ESI dengan cara perendaman ESI dalam larutan uji sebelum dan setelah digunakan dengan tujuan untuk meningkatkan mobilitas ion pada membran dan menghilangkan sisa reaksi samping yang kemungkinan terjadi selama pengukuran. Waktu perendaman sebelum ESI digunakan akan mempengaruhi potensial dan sensitivitas ESI (Watoni *et al.*, 2007).

## 2.5 Metode Standar Penentuan Formalin

Metode standar penentuan formalin dalam makanan yaitu metode spektrofotometri menggunakan asam kromotropat. Prinsip dari metode ini adalah reaksi antara formaldehid dengan asam kromotropat dalam suasana asam sulfat pekat membentuk kation dibenzoxantilium yang menyerap radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang 580 nm (Fagnani *et al.*, 2003).



Gambar 2.4 Reaksi formaldehid dengan asam kromotropat

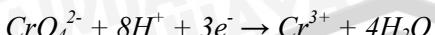
Prinsip dari metode spektrofotometri sinar tampak didasarkan pada interaksi antara energi radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang sinar tampak dengan molekul analit. Ketika sinar radiasi dengan intensitas  $I_0$  dilewatkan melalui sampel dengan tebal sel  $b$  (cm), konsentrasi  $c$  (molar), maka sebagian radiasi akan diserap oleh molekul analit sehingga intensitas radiasi akan berkurang menjadi  $I$  sesuai Hukum Lambert-Beer, seperti ditunjukkan oleh persamaan 2.8 (Ewing, 1985), dengan :  $A$  = serapan (Absorbansi) dan  $\epsilon$  = absorbisivitas molar senyawa.

$$\log I_0/I = \epsilon bc \text{ atau } A = \epsilon bc \quad (2.8)$$

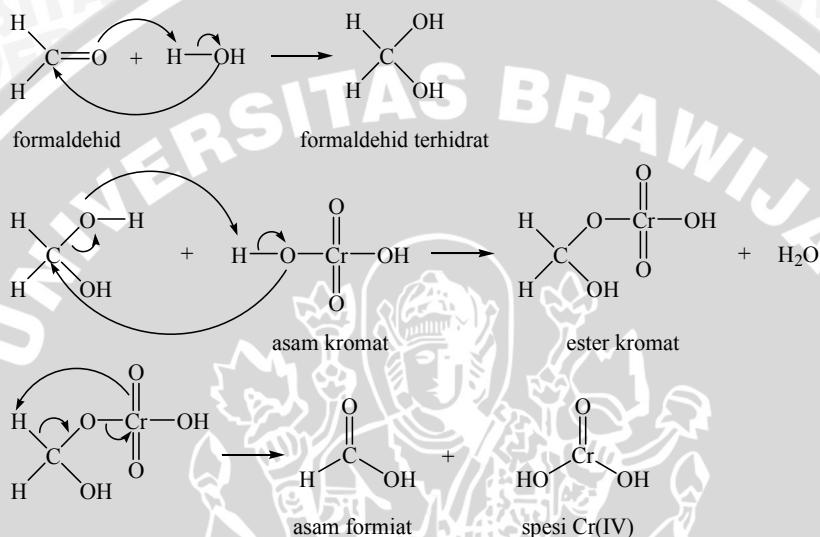
Konsentrasi sampel dapat ditentukan baik dengan cara membuat kurva standar maupun dengan cara adisi standar (Ewing, 1985).

## 2.6 Oksidasi Formalin

Formaldehid yang dilarutkan dalam air (formalin) berada dalam bentuk formaldehid terhidrat (Streitwieser *et al.*, 1992). Asam kromat akan mengoksidasi formaldehid terhidrat menjadi asam formiat, dan Cr(VI) pada asam kromat akan tereduksi menjadi Cr(III). Reaksi redoks yang terjadi adalah sebagai berikut (Goswami and Banerji, 1971):



Mekanisme reaksi yang terjadi adalah (Streitwieser *et al.*, 1992):



Spesi Cr(IV) yang terbentuk merupakan spesi yang tidak stabil sehingga akan mengalami reaksi disproporsiasi membentuk spesi Cr(III) yang lebih stabil dan Cr(V).

## 2.7 Analisis Data

Uji keberartian untuk menganalisis apakah terdapat perbedaan yang bermakna secara statistik antara hasil yang diperoleh dengan metode yang diusulkan dan dengan metode standar umumnya dilakukan dengan uji-t. Akan tetapi untuk pengujian beberapa sampel dengan rentang konsentrasi yang lebar, uji-t kurang memuaskan, karena pada uji-t galat yang timbul dari besarnya kadar analit diabaikan. Pengujian yang cocok untuk mengatasi masalah ini adalah dengan menggunakan uji regresi linier. Pada uji ini berbagai sampel dengan kadar yang bervariasi diukur dengan metode usulan dan metode standar. Hasil yang diperoleh kemudian diplot ke dalam kurva, dimana hasil dari metode standar sebagai sumbu-x dan

metode usulan pada sumbu-y, sehingga diperoleh persamaan regresi linier

$$y = a + bx \quad (2.9)$$

Idealnya, jika kedua metode memberikan hasil yang sama, maka lereng kurva ( $b$ ) akan bernilai 1 dan kurva melalui  $(0,0)$  atau  $a=0$ . Untuk mengetahui apakah kedua metode memberikan hasil yang berbeda nyata atau tidak, maka harus diketahui simpangan dari lereng dan titik potong. Jika pada selang kepercayaan tertentu harga lereng dan titik potong mencakup nilai ideal, maka disimpulkan bahwa kedua metode tidak memberikan hasil yang berbeda nyata (Miller dan Miller, 1991).

Persamaan yang digunakan dalam uji regresi linier ditunjukkan pada persamaan 2.10 – 2.14 (Miller dan Miller, 1991).

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.11)$$

$$S_a = S_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

$$a = a \pm t_{n-2}^\alpha \cdot Sa \quad (2.13)$$

$$b = b \pm t_{n-2}^\alpha \cdot Sb \quad (2.14)$$

## 2.8 Hipotesis

1. Membran dengan *plasticizer* berbeda akan menghasilkan ESI dengan karakteristik dasar yang berbeda.
2. ESI formiat yang telah dikarakterisasi dapat diaplikasikan untuk penentuan kadar formalin dalam makanan menggantikan metode spektrofotometri.

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Tempat dan Waktu Penelitian**

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang dan dilaksanakan mulai bulan September 2008 hingga Februari 2009.

#### **3.2 Alat dan Bahan Penelitian**

##### **3.2.1 Alat-alat**

Alat-alat yang diperlukan antara lain: potensiometer merek Fisher Accumet model 955, elektroda pembanding kalomel, neraca analitik merek Ohaus model Adventurer AR 2130, spektrofotometer UV-vis merek Shimadzu model 1601, spektrofotometer FTIR merek Shimadzu model 8400 PC, oven, *sentrifuge* Hettich EBA III, pengaduk magnet merek Ikamag, statif, botol sampel, sendok takar, *insulin syringe size 40 unit*, *glass plate*, *stopwatch*, *waterbath*, pipet mikro merek Eppendorf, serta alat gelas dan plastik yang lazim digunakan di laboratorium kimia.

##### **3.2.2 Bahan-bahan**

Bahan yang digunakan antara lain: aliquat 336-klorida (metiltrioktilamoniumklorida) (Aldrich), dibutilfalat (DBP) (Sigma), dioktilftalat (DOP) (Sigma), dioktilsebasat (DOS) (Sigma), polivinilklorida (PVC) dengan BM tinggi 160.000 (Sigma), tetrahirofuran (THF) (Merck), kawat Ag diameter 1 mm dan panjang 4 cm, kawat Cu diameter 0,5 mm dan panjang 8 cm, kabel koaksial RG 58, asam formiat (Merck), formaldehid 37 % (Merck), NaOH (Merck), KCl (Merck), alkohol 96 % (teknis), HNO<sub>3</sub> pekat (teknis), asam sulfat 96 % (Merck), garam natrium kromotropat dihidrat (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) (SAP Chemica), barium hidroksida (Ba(OH)<sub>2</sub>) (SAP Chemica), natrium meta bisulfit (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Haris Reagent), kalium dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (Merck), plastik polietilen dengan diameter dalam 7 mm, isolasi ketebalan 0,13 mm, selotip PTFE, kertas lilin, kertas Whatman No. 1, dan akuades. Semua bahan mempunyai derajat kemurnian pro analisis (p.a.), kecuali bila disebutkan lain.

### **3.3 Tahapan Penelitian**

Penelitian ini dilakukan berdasarkan prinsip potensiometri dengan cara mengukur potensial larutan HCOONa menggunakan ESI formiat tipe tabung dengan elektroda pembanding kalomel. Adapun tahapan penelitiannya adalah:

1. Preparasi Larutan
  - a. Pembuatan larutan induk HCOONa 1 M
  - b. Pembuatan larutan HCOONa  $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-1}$  M
  - c. Pembuatan larutan aliquat 336-formiat
  - d. Pembuatan larutan KCl 1,  $1 \times 10^{-2}$  dan  $1 \times 10^{-3}$  M
  - e. Pembuatan larutan induk formaldehid 1000 ppm
2. Pembuatan Elektroda
  - a. Elektrolisis kawat Ag
  - b. Optimasi *plasticizer* membran
  - c. Pembuatan membran
  - d. Pembuatan elektroda selektif ion formiat tipe tabung
3. Karakterisasi sifat dasar ESI formiat tipe tabung, meliputi :
  - a. Faktor Nernst, Kisaran konsentrasi pengukuran dan batas deteksi
  - b. Waktu respon
  - c. Waktu prakondisi optimum
  - d. Usia pemakaian
4. Penerapan ESI formiat tipe tabung untuk penentuan kadar formalin dalam makanan yang hasilnya dibandingkan dengan metode spektrofotometri sinar tampak

### **3.4 Cara Kerja**

#### **3.4.1 Preparasi larutan**

##### **1. Pembuatan larutan induk HCOONa 1 M**

Larutan induk HCOONa 1 M dibuat dengan mereaksikan antara larutan NaOH 2M dengan larutan HCOOH 2M. Larutan NaOH 2M dibuat dengan menimbang padatan NaOH ( $BM=40$ ) sebanyak 8 g, kemudian dilarutkan dengan akuades secara kuantitatif hingga volume 100 mL. Larutan HCOOH dibuat dengan mengencerkan 7,7 mL HCOOH 98 % (densitas 1,22 g/mL), secara kuantitatif hingga volume 100 mL. Larutan NaOH 2M dan larutan HCOOH 2M kemudian direaksikan.

2. Pembuatan larutan  $\text{HCOONa}$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-1}$  M

Laruran  $\text{HCOONa}$   $1 \times 10^{-1}$  M dibuat dari larutan induk  $\text{HCOONa}$  1 M dengan cara memipet sebanyak 2,5 mL larutan induk, kemudian dipindahkan ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan sampai tanda batas. Larutan  $\text{HCOONa}$   $1 \times 10^{-2}$  M dibuat dari larutan  $\text{HCOONa}$   $1 \times 10^{-1}$  M dengan cara yang sama, demikian juga dengan larutan  $\text{HCOONa}$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  M.

### 3. Pembuatan aliquat 336-formiat

Aliquat 336-formiat dibuat dengan memipet 10 mL aliquat 336-klorida (metiltrioktilamoniumklorida), kemudian dimasukkan dalam corong pisah 50 mL dan diekstraksi dengan 10 mL larutan natrium formiat 1 M selama 10 menit, kemudian didiamkan sampai terbentuk 2 lapisan (1 jam). Fasa air kemudian dipisahkan dengan fasa minyak. Ekstraksi dilakukan sampai fasa air terakhir tidak mengandung ion klorida. Fasa air diuji dengan menambahkan larutan  $\text{AgNO}_3$ , jika fasa air masih mengandung ion klorida maka akan terbentuk endapan berwarna putih.

### 4. Pembuatan larutan $\text{KCl}$ 1, $1 \times 10^{-2}$ dan $1 \times 10^{-3}$ M

Larutan  $\text{KCl}$  1 M digunakan sebagai larutan induk  $\text{KCl}$ . Larutan ini dibuat dengan menimbang padatan  $\text{KCl}$  sebanyak 3,725 g ( $\text{BM}=74,5$  g/mol), kemudian dilarutkan dengan akuades  $\pm 10$  mL dalam gelas kimia. Larutan dipindahkan dalam labu takar 50 mL secara kuantitatif dan diencerkan sampai tanda batas.

Larutan  $\text{KCl}$   $1 \times 10^{-2}$  M digunakan untuk proses elektrolisis kawat Ag. Larutan ini dibuat dengan memipet 2,5 mL larutan  $\text{KCl}$  1 M kemudian dipindahkan ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan sampai tanda batas hingga diperoleh larutan  $1 \times 10^{-1}$  M. Kemudian larutan ini dipipet sebanyak 2,5 mL dan dipindahkan ke dalam labu takar 25 mL lalu diencerkan sampai tanda batas.

Larutan  $\text{KCl}$   $1 \times 10^{-3}$  M digunakan sebagai larutan pembanding dalam ESI formiat tipe tabung yang telah dibuat. Larutan ini dibuat dengan memipet 2,5 mL larutan  $\text{KCl}$   $1 \times 10^{-2}$  M, kemudian dipindahkan ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan sampai tanda batas.

## 5. Pembuatan larutan induk formaldehid 1000 ppm

Larutan formaldehid 1000 ppm digunakan untuk pembuatan larutan standar penentuan formalin pada metode spektrofotometri. Larutan ini dibuat dengan mengencerkan 620  $\mu\text{L}$  larutan formaldehid 37 % (densitas 1,09 g/mL) secara kuantitatif menjadi 250 mL.

### 3.4.2 Pembuatan elektroda

#### 1. Elektrolisis kawat Ag

Kawat Ag (diameter 1 mm, panjang 4 cm) diamplas, dicuci dengan  $\text{HNO}_3$  pekat, alkohol 96 %, dan akuades . Kawat Ag yang akan dilapisi dicelupkan ke dalam  $\text{KCl}$   $1 \times 10^{-2}$  M dan dihubungkan pada terminal positif baterai 1,5 volt. Kawat Ag yang lain (diameter 1 mm, panjang 10 cm) dicelup ke dalam larutan  $\text{KCl}$   $1 \times 10^{-2}$  M dan dihubungkan ke terminal negatif baterai. Proses pelapisan dilakukan dengan cara menghubungkan dan memutuskan kontak dengan baterai setiap 10 detik pada interval waktu total 1,5 menit.

#### 2. Optimasi *plasticizer* membran

*Plasticizer* yang digunakan pada penelitian ini yaitu DBP, DOP, dan DOS dengan komposisi persen berat aliquat 336-formiat, PVC, dan *plasticizer* seperti tertera pada Tabel 3.1, dalam pelarut THF dengan perbandingan % b/v bahan pembentuk membran : pelarut = 1:3.

Tabel 3.1 Perbandingan komposisi bahan pembentuk membran

Komposisi Membran	Aliquat336-formiat	% Berat				$(d_e - d_m)$
		PVC	DBP	DOP	DOS	
I	0,04	0,32	0,64	-	-	0,5368
II	0,04	0,32	-	0,64	-	1,4328
III	0,04	0,32	-	-	0,64	0,9848

Harga parameter kelarutan bahan pembentuk membran dihitung berdasar persamaan 2.7. Komposisi membran yang optimum merupakan komposisi yang menghasilkan sifat ESI yang *Nernstian* dengan koefisien korelasi mendekati 1, batas deteksinya kecil, kisaran konsentrasi pengukurannya lebar, dan waktu respon yang singkat.

### 3. Pembuatan membran

Membran dibuat dengan perbandingan bahan pembentuk membran: THF = 1 g : 3 mL. Aliquat 336-formiat, PVC dan *Plasticizer* ditimbang sesuai komposisi pada Tabel 3.1 dalam gelas kimia, kemudian ditambah 3 mL pelarut THF tetes demi tetes sambil diaduk dengan pengaduk magnet sampai homogen dan tidak ada gelembung udara (3 jam). Gel yang terbentuk dicetak pada *glas plate* yang bagian tepinya diberi isolasi ketebalan 0,13 mm sebanyak 4 lapis. Gel diratakan, kemudian diletakkan dalam wadah yang tertutup kertas saring. Gel didiamkan selama 24 jam, setelah itu posisi membran dibalik dan didiamkan lagi selama 24 jam tetap dalam wadah tertutup. Kemudian membran dipanaskan dalam oven selama 12 jam pada temperatur 50 °C.

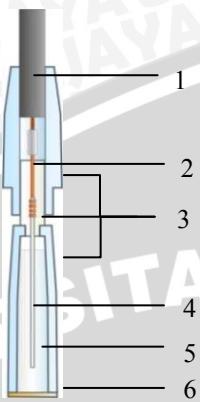
### 4. Pembuatan elektroda selektif ion formiat tipe tabung

Komponen Elektroda Selektif Ion (ESI) formiat tipe tabung terdiri atas badan elektroda, elektroda pembanding dalam Ag/AgCl (hasil elektrolisis), larutan pembanding dalam (KCl  $1 \times 10^{-3}$  M), membran, dan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ke alat potensiometer. Badan elektroda dibuat dari plastik polietilen dengan diameter dalam 7 mm. Elektroda pembanding dalam Ag/AgCl dimasukkan ke dalam plastik polietilen yang bagian bawahnya telah ditutup dengan membran yang di tempelkan dengan bantuan lilitan selotip PTFE. ESI kemudian diisi dengan larutan pembanding dalam KCl  $1 \times 10^{-3}$  M. Skema konstruksi ESI formiat tipe tabung ditunjukkan pada Gambar 3.1

#### 3.4.3 Karakterisasi sifat dasar ESI formiat tipe tabung

##### 1. Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier

Faktor Nernst ditentukan dengan cara menyiapkan sederet variasi konsentrasi larutan HCOONa  $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ , dan  $1 \times 10^{-1}$  M, selanjutnya diukur potensialnya dengan 3 kali pengulangan. Pembacaan potensial dilakukan pada waktu respon ESI yang bersangkutan. Hasil pengukuran yang diperoleh dibuat kurva hubungan antara E (dalam mV) terhadap  $-\log a_{\text{HCOO}^-}$ . Kurva yang diperoleh merupakan garis lurus pada kisaran konsentrasi tertentu dengan kemiringan sebesar  $-2,303 \text{ RT/nF}$  merupakan faktor Nernst. Kisaran konsentrasi linier ditunjukkan oleh garis lurus pada kurva hubungan E (mV) terhadap  $-\log a_{\text{HCOO}^-}$ .



Keterangan: 1 Kabel RG-58  
 2 Kawat Cu  
 3 Plastik Polietilen  
 4 Kawat Ag  
 5 Larutan KCl  $1 \times 10^{-3}$  M  
 6 Membran

Gambar 3.1 Konstruksi ESI formiat tipe tabung

## 2. Batas deteksi

Batas deteksi dari ESI diperoleh dengan membuat garis *trend* pada fungsi garis lurus (Nernstian) dan pada garis non-Nernstian kurva antara  $E$  (mV) terhadap  $-\log a_{\text{HCOO}^-}$  yang keduanya saling memotong. Perpotongan kedua garis tersebut diekstrapolasikan terhadap sumbu x sehingga dapat diketahui konsentrasi batas beteksi dari ESI tipe tabung yang telah dibuat. Batas deteksi ditentukan dari hasil pengukuran pada (3.4.3.1)

## 3. Waktu respon

Untuk keperluan penentuan waktu respon dibuat sederet variasi konsentrasi larutan  $\text{HCOONa}$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ , dan  $1 \times 10^{-1}$  M. Setiap konsentrasi diukur potensialnya pada setiap selang waktu 15, 30, 45, 60, sampai 180 detik dengan kelipatan 15 detik. Pengukuran dilakukan dengan 3 kali pengulangan. Kemudian potensial rata-rata dari tiga kali pengukuran diplot pada kurva potensial masing-masing larutan terhadap waktu. Waktu respon ESI merupakan waktu pada saat potensial mulai menunjukkan profil kurva yang mendatar

## 4. Usia pemakaian

Penentuan usia pemakaian dilakukan dengan mengukur potensial pada sederetan variasi konsentrasi larutan  $\text{HCOONa}$   $1 \times 10^{-8}$ ,

$1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ , dan  $1 \times 10^{-1}$  M setiap hari selama 7 hari pertama, hari ke-10,14,21, dan selanjutnya setiap seminggu sekali. Semakin jauh penyimpangan faktor Nernst dan koefisien korelasi dari harga ketika ESI ditetapkan baik, maka elektroda tersebut tidak dapat digunakan lagi.

## 5. Waktu prakondisi

Penentuan waktu prakondisi dilakukan dengan memvariasi waktu perendaman ESI pada larutan HCOONa  $1 \times 10^{-1}$  M yaitu 0,5; 1, 2, 4, dan 6 jam sebelum digunakan untuk pengukuran potensial pada sederetan variasi konsentrasi larutan HCOONa  $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ , dan  $1 \times 10^{-1}$  M. Pengukuran dilakukan dengan 3 kali pengulangan.

### 3.4.4 Penerapan ESI formiat tipe tabung untuk penentuan formalin dalam makanan dibandingkan terhadap metode spektrofotometri sinar tampak

#### 1. Penentuan formalin dengan spektrofotometer sinar tampak

##### 1.1 Pembuatan seri larutan standar

Diencerkan larutan stok formaldehid 1000 ppm menjadi 40 ppm dengan memipet 4 mL larutan formaldehid 1000 ppm ke dalam labu takar 100 mL dan ditepatkan hingga tanda batas dengan akuades. Larutan tersebut kemudian dipipet ke dalam 5 labu takar 25 mL dan ditambahkan larutan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4,6 % (b/v), sesuai Tabel 3.2 (SKC Inc., 2008).

Tabel 3.2 Perbandingan komposisi larutan standar formaldehid

Larutan *	Volume penambahan		kadar formaldehid akhir (ppm)
	formaldehid 40 ppm	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4,6 %	
blanko	0,0 mL	2,5 mL	0,0 ppm
std-1	0,5 mL	2,5 mL	0,8 ppm
std-2	1,25 mL	2,5 mL	2,0 ppm
std-3	2,0 mL	2,5 mL	3,2 ppm
std-4	2,5 mL	2,5 mL	4,0 ppm

\* semua larutan ditepatkan hingga tanda batas dengan akuades

## 1.2 Pembuatan larutan sampel

Disiapkan sampel tahu komersial dengan 5 perlakuan masing-masing sebanyak 75 g. Sampel-1 tidak diberi perlakuan, Sampel-2,3,4 dan 5 masing-masing direndam dalam larutan formalin 24, 120, 600 dan 2400 ppm selama 12 jam.

Semua sampel kemudian dihaluskan dengan mortar dan ditimbang sebanyak 50 g dan dilarutkan dalam 50 mL akuades secara kuantitatif dan disaring. Filtrat dari masing-masing sampel kemudian disentrifugasi. Sebanyak 2,5 mL filtrat yang telah disentrifugasi kemudian dipindahkan ke dalam labu takar 25 mL, ditambahkan 2,5 mL larutan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  4,6 % dan ditepatkan hingga tanda batas dengan akuades. Larutan ini digunakan sebagai larutan sampel.

## 1.3 Pengukuran absorbansi

Masing-masing larutan baku dan larutan sampel (3.4.4 1.1 dan 1.2) diambil sebanyak 2 mL ke dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan 0,1 mL larutan asam kromotropat 8,8 % (b/v), dilanjutkan dengan penambahan 3 mL asam sulfat 96 %. Tabung reaksi semua larutan ditutup dengan selotip PTFE untuk meminimalisasi kemungkinan pengurangan volume akibat penguapan selama pemanasan. Masing-masing larutan kemudian dipanaskan dalam *waterbath* pada temperatur 95 °C selama 15 menit. Setelah itu, larutan dibiarkan dingin pada temperatur ruang (30 menit). Kemudian semua larutan diukur absorbansinya pada  $\lambda$  580 nm.

## 2. Penentuan formalin dengan ESI formiat tipe tabung

### 2.1 Pembuatan kurva kalibrasi ESI formiat tipe tabung

Disiapkan larutan standar HCOONa sesuai (3.4.1 2), dengan rentang konsentrasi sesuai hasil pada (3.4.3 1). Selanjutnya diukur potensial larutan standar dengan pengulangan sebanyak 3 kali. Hasil pengukuran yang diperoleh dibuat kurva hubungan antara E (dalam mV) terhadap  $-\log a_{\text{HCOO}}^-$ .

### 2.2 Pembuatan dan pengukuran larutan sampel

Dipipet 10 mL larutan sampel (3.4.4 1.2) ke dalam tabung reaksi dan ditambah 750  $\mu\text{L}$  larutan formaldehid 1000 ppm untuk menghindari kesalahan pengukuran jika kadar formalin dalam sampel lebih kecil dari batas deteksi ESI. Ke dalam masing-masing

tabung reaksi kemudian ditambahkan 3 mL larutan asam kromat 0,1 M dan ditutup dengan aluminium foil. Semua tabung reaksi kemudian dipanaskan dalam *waterbath* pada temperatur 90 °C selama 10 menit untuk mempercepat proses oksidasi. Semua larutan dibiarkan dingin pada temperatur ruang kemudian dipindah ke dalam botol sampel dan dibasakan dengan menambahkan tetes demi tetes larutan Ba(OH)<sub>2</sub> 0,4 M sehingga terbentuk endapan BaSO<sub>4</sub> dan BaCrO<sub>4</sub> yang kemudian disaring dengan kertas saring dan ditampung dalam labu takar 25 mL secara kuantitatif. Filtrat yang diperoleh kemudian diukur potensialnya menggunakan ESI formiat tipe tabung, dan hasilnya diekstrapolasikan ke dalam persamaan kurva standar yang diperoleh pada (3.4.4 2.1). Konsentrasi yang terukur merupakan konsentrasi setelah pengenceran dari larutan sampel yang telah ditambah 750 µL larutan formaldehid 1000 ppm, sehingga konsentrasi sampel sesungguhnya merupakan konsentrasi yang terukur dikurangi konsentrasi akhir formaldehid yang ditambahkan, hasilnya kemudian dikalikan faktor pengenceran.

### 3.5 Analisis Data

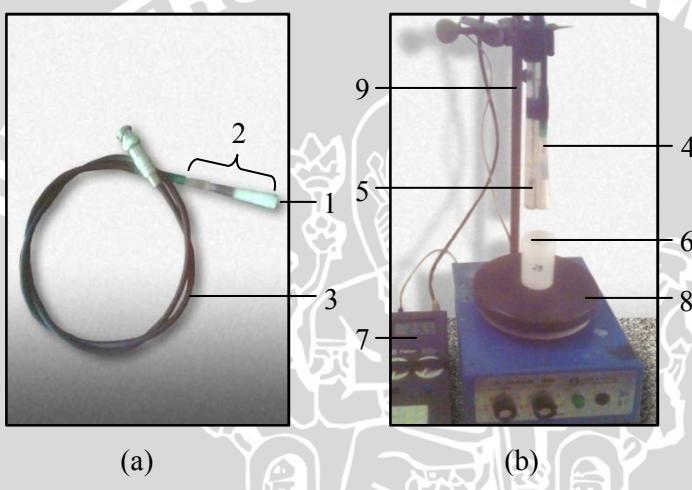
Uji regresi linier dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode memiliki perbedaan yang berarti secara statistik. Dalam uji ini Hasil yang diperoleh kemudian diplot ke dalam kurva, dimana hasil dari metode standar sebagai sumbu-x dan metode usulan pada sumbu-y sehingga diperoleh persamaan regresi linier. Dengan menggunakan persamaan 2.10 – 2.14 ditentukan simpangan dari lereng dan titik potong kurva. Jika pada selang kepercayaan tertentu harga lereng dan titik potong mencakup nilai ideal, maka disimpulkan bahwa kedua metode tidak memberikan hasil yang berbeda nyata.

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Pembuatan Elektroda

ESI formiat tipe tabung dibuat sesuai skema pada Gambar 3.1 dengan ketebalan membran berkisar antara 0,2 – 0,3 mm, dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.1.a. Rangkaian alat untuk penentuan kadar formalin menggunakan ESI formiat tipe tabung ditunjukkan pada Gambar 4.1.b.



Keterangan:

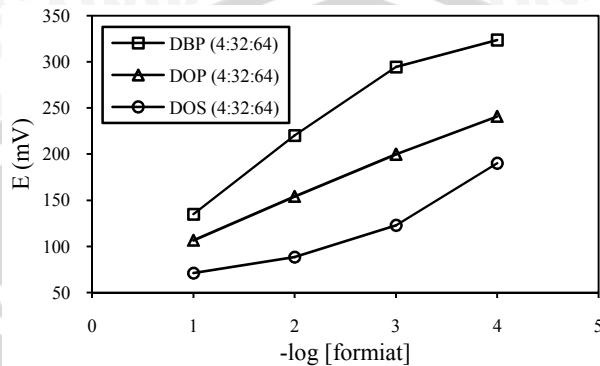
1 Membran	6 Larutan sampel
2 Badan elektroda	7 Potensiometer
3 Kabel RG-58	8 Pengaduk magnetik
4 ESI formiat	9 Statif
5 EKJ	

Gambar 4.1 Hasil pembuatan ESI formiat tipe tabung (a), dan rangkaian alat untuk pengukuran menggunakan ESI formiat tipe tabung (b)

#### 4.2 Penentuan Plasticizer Optimum Membran

Untuk memperoleh ESI dengan karakter yang optimum, dilakukan variasi *plasticizer* membran yang digunakan yaitu dibutilftalat (DBP), bis(2-etil-heksil)ftalat/dioktilftalat (DOP) dan bis(2-etil-heksil)sebasat/dioktilsebasat (DOS) dengan perbandingan persen berat yang sama, yaitu 4 % aliquat 336-formiat, 32 % PVC

dan 64 % *plasticizer*. Profil kurva kalibrasi ESI dari masing-masing *plasticizer* ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Kurva kalibrasi ESI masing-masing *plasticizer*

Karakter ESI dengan masing-masing *plasticizer* membran kemudian dievaluasi dan hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Karakteristik ESI dari berbagai *plasticizer* membran

ESI <i>Plasticizer</i>	I DBP	II DOP	III DOS
Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)	$79,67 \pm 0,58$	$44,76 \pm 0,55$	$39,00 \pm 0,79$
$E^0$ (mV)	$57,22 \pm 1,26$	$63,33 \pm 1,26$	$20,67 \pm 3,55$
Kisaran Konsentrasi (M)	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$
Batas deteksi (M)	$3,18 \times 10^{-4}$	$9,48 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-5}$
Waktu Respon (detik)	60	45	60
Koefisien Korelasi	0,9992	0,9995	0,9605

Berdasarkan Gambar 4.2 dan Tabel 4.1 dapat ditunjukkan bahwa *plasticizer* membran berpengaruh terhadap karakter ESI formiat tipe tabung. ESI I bersifat *supernernstian* dengan sensitivitas 79,67 mV/dekade konsentrasi dan rentang konsentrasi pengukuran paling sempit ( $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$  M). Sedangkan ESI III memiliki sensitivitas dan koefisien korelasi yang paling rendah, yaitu 39,00 mV/dekade konsentrasi ( $r = 0,9605$ ). ESI II memiliki karakter yang lebih baik dibandingkan dengan ESI I dan III yang ditunjukkan dengan kisaran konsentrasi pengukuran lebar ( $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$  M), koefisien korelasi dan ketelitian tinggi ( $r = 0,9995$ ,  $SD_{Nernst} = 0,55$ ,  $SD_{E^0} = 1,26$ ), dan waktu respon singkat (45 detik).

*Plasticizer* yang sesuai untuk suatu polimer tertentu adalah yang memiliki kepolaran yang hampir sama dengan polimer tersebut. Untuk PVC, *plasticizer* yang dapat digunakan antara lain suatu diester alifatik dan diester aromatik. Dalam penelitian ini DBP dan DOP mewakili diester aromatik, sedangkan DOS mewakili diester alifatik.

Penambahan *plasticizer* terhadap polimer akan menurunkan temperatur transisi gelas, sehingga polimer menjadi lebih lentur. Sifat lentur ini diperlukan oleh membran ESI agar ion-ion dari gugus aktif membran dapat bergerak untuk mengalami pertukaran ion dengan ion dari larutan analit. Molekul-molekul *plasticizer* akan berada diantara rantai-rantai polimer yang menyebabkan ruang atau jarak antar rantai polimer menjadi lebih besar, sehingga rantai polimer dapat bergerak lebih leluasa yang membuat membran menjadi lebih lentur.

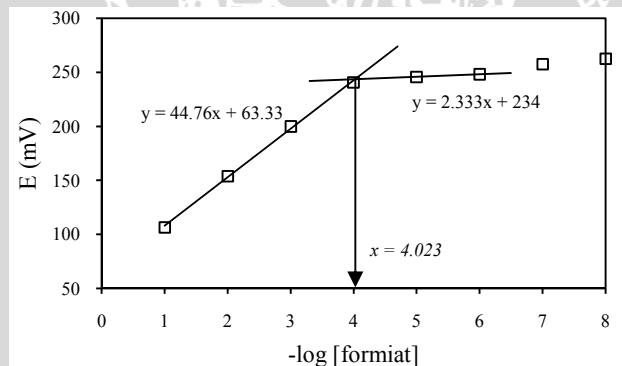
Sifat lentur dari membran membuat ion-ion dapat bergerak bebas. Akan tetapi distribusi senyawa aktif dalam membran secara keseluruhan harus dipertahankan. Oleh karena itu, diperlukan *plasticizer* yang dapat membuat membran menjadi lentur, tetapi juga mampu mempertahankan distribusi bahan aktif membran. Menurut Garnaik dan Sivaram (1996), Interaksi yang terjadi antara *plasticizer* DOP dengan PVC tidak hanya terbentuk melalui interaksi secara fisika, tetapi juga terjadi interaksi secara kimia melalui ikatan hidrogen antara gugus C=O pada DOP dengan gugus CHCl pada PVC. DBP dan DOS merupakan *plasticizer* yang mirip dengan DOP, yaitu merupakan diester, sehingga DBP dan DOS juga memiliki kemungkinan untuk membentuk ikatan hidrogen dengan PVC.

Berdasarkan hasil penelitian, diperoleh sensitivitas (faktor Nernst) ESI yang berbeda untuk setiap *plasticizer* membran yang digunakan, seperti ditunjukkan pada Tabel 4.1. ESI dengan membran DBP menunjukkan sensitivitas yang paling tinggi, yang didukung oleh harga  $d_e - d_m$  yang paling mendekati nol, seperti ditunjukkan pada Tabel 3.1. Hal ini menunjukkan bahwa campuran antara *plasticizer* DBP dan bahan aktif lebih homogen dibandingkan dengan *plasticizer* DOP dan DOS. *Plasticizer* DOP memberikan sensitivitas ESI yang lebih rendah dari DBP, tetapi memiliki kisaran konsentrasi yang lebih lebar. Hal ini menyatakan bahwa *plasticizer* DBP mampu bercampur lebih baik dengan bahan aktif dibandingkan DOP, tetapi karena sifatnya yang lebih polar dibandingkan DOP, membran dengan *plasticizer* DBP memiliki gangguan yang lebih besar dari

ion-ion yang ada dalam larutan analit, yang ditunjukkan oleh kisaran konsentrasi yang lebih pendek dibandingkan DOP. ESI dengan *plasticizer* DOS memberikan sensitivitas dan linieritas yang paling rendah. Hal ini dapat ditinjau dari sifat *plasticizer* DOS yang merupakan diester alifatik sehingga sifat kepolarannya lebih rendah dibanding DBP dan DOP. Sifat nonpolar ini menyebabkan lingkungan yang lebih nonpolar pada membran, yang menyebabkan asosiasi ion aliquat 336-formiat sulit untuk terdisosiasi dan mengalami pertukaran ion dengan ion formiat pada larutan analit. Berdasarkan hasil penelitian, maka disimpulkan *plasticizer* yang menghasilkan kinerja ESI optimum adalah DOP, sehingga untuk penelitian selanjutnya digunakan membran dengan komposisi 4 % aliquat 336-formiat, 32 % PVC, dan 64 % DOP.

#### 4.3 Karakterisasi ESI Formiat Tipe Tabung

Untuk penentuan karakteristik dasar ESI, digunakan membran dengan *plasticizer* terbaik pada (4.2). Faktor Nernst, kisaran konsentrasi, dan batas deteksi pengukuran ditentukan dengan membuat kurva hubungan potensial (mV) terhadap  $-\log[\text{formiat}]$  sehingga diperoleh kurva pada Gambar 4.3,



Gambar 4.3 Penentuan faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, dan batas deteksi.

Berdasarkan Gambar 4.3, dapat ditunjukkan bahwa kurva memberikan garis lurus pada rentang  $-\log[\text{formiat}]$  1 - 4 dengan lereng kurva 44,76, yang berarti kisaran konsentrasi pengukuran ESI adalah  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$  M dengan faktor Nernst 44,76 mV/dekade konsentrasi.

Batas deteksi ESI diperoleh dari perpotongan antara garis lurus pada rentang konsentrasi pengukuran ( $y = 44,76x + 63,33$ ) dengan garis *trend* pada bagian kurva kalibrasi diluar kisaran konsentrasi pengukuran ( $y = 2,333x + 234$ ). Titik potong kedua garis tersebut diekstrapolasikan ke sumbu-x sehingga diperoleh konsentrasi batas deteksi seperti ditunjukkan pada Gambar 4.3.

Berdasarkan Gambar 4.3 diperoleh batas deteksi pada  $-\log[\text{formiat}] 4,023$ , sehingga konsentrasi batas deteksinya adalah  $9,48 \times 10^{-5} \text{ M}$ , atau jika diubah dalam bentuk kadar formalin setara dengan 2,84 ppm formalin. Jadi kadar formalin yang dapat diukur oleh ESI formiat tipe tabung ini adalah 2,84 – 3000 ppm.

ESI yang telah dibuat memiliki faktor Nernst yang lebih rendah dari nilai teoritis faktor Nernst ESI untuk ion monovalen, yaitu  $59,2 \text{ mV/dekade}$  konsentrasi (bersifat *subnernstian*). Hal ini dapat dijelaskan dari sifat ion target, yaitu ion formiat. Ion formiat berasal dari asam formiat yang merupakan asam organik lemah ( $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ ), sehingga bersifat lebih sulit terdisosiasi menjadi bentuk ion. Hal ini menyebabkan ion formiat pada situs aktif membran sulit untuk berdifusi keluar membran untuk mengalami pertukaran ion. Akibatnya konsentrasi formiat dalam bentuk ion pada membran menjadi kecil sehingga perbandingan ion formiat dalam larutan uji dan membran tidak terlalu besar (rapat arus rendah), yang menyebabkan sensitivitas membran menjadi rendah. Hal ini dirumuskan dengan persamaan Donnan (4.1), dengan *slope* merupakan sensitivitas (faktor Nernst), tanda negatif pada *slope* menunjukkan aktivitas yang diukur adalah aktivitas anion. Berdasarkan persamaan 4.2, dapat ditunjukkan bahwa dengan semakin kecilnya aktivitas ion pada fase membran, maka sensitivitas juga semakin kecil.

$$E_{\text{Donnan}} = E^0 - \text{slope} \log \frac{a_{\text{air}}}{a_{\text{membran}}} \quad (4.1)$$

maka *Slope* dapat dituliskan sebagai :

$$- \text{slope} = (E_{\text{Donnan}} - E^0) \log \frac{a_{\text{membran}}}{a_{\text{air}}} \quad (4.2)$$

Tingkat ketelitian yang baik dari pengukuran dengan menggunakan ESI formiat tipe tabung ditunjukkan dengan harga simpangan baku yang relatif kecil, yaitu  $0,55 \text{ mV/dekade}$  konsentrasi, atau  $1,22 \%$ . Kestabilan harga potensial standar ESI ( $E^0$ )

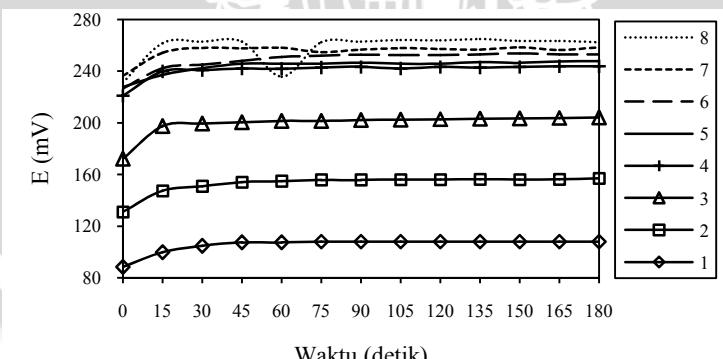
dievaluasi dengan mengamati harga  $E^0$  setiap selang waktu 24 jam, hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Persamaan Nernst dalam 7 hari pertama pemakaian

Hari ke-	t (jam)	$E^0$ (mV)
1	Awal	63,67
2	Awal + 24 jam	66,50
3	Awal + 48 jam	63,83
4	Awal + 72 jam	66,83
5	Awal + 96 jam	66,80
6	Awal + 120 jam	63,67
7	Awal + 144 jam	61,83

Berdasarkan Tabel 4.2 dapat ditunjukkan bahwa harga  $E^0$  berubah terhadap waktu. Perhitungan Harga  $E^0$  sebagai fungsi waktu terdapat pada Lampiran L.4.1 dan diperoleh persamaan  $E^0 = 63,67 - 0,85 \text{ mV}/24\text{jam}$ , atau  $E^0 = 63,67 - 0,035 \text{ mV}/\text{jam}$ . Perubahan ini relatif kecil sehingga dapat dinyatakan ESI yang telah dibuat memberikan respon potensial yang stabil.

Waktu respon merupakan waktu yang dibutuhkan oleh ESI untuk mencapai respon potensial yang konstan dari analit. Waktu respon ESI diperoleh dari waktu respon pada konsentrasi analit terendah yang terdapat pada rentang linier kurva kalibrasi, yaitu pada konsentrasi formiat  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Waktu respon ditetapkan katika pembacaan potensial rata-rata menunjukkan nilai yang stabil dengan simpangan  $\pm 1 \text{ mV}$  (Bailey, 1976). Pada Gambar 4.4 ditunjukkan kurva waktu respon ESI pada berbagai konsentrasi analit.



Gambar 4.4 Waktu respon ESI formiat tipe tabung

Berdasarkan Gambar 4.4 dapat dinyatakan bahwa waktu respon ESI adalah 45 detik, hasil selengkapnya ditunjukkan pada Tabel 4.3.

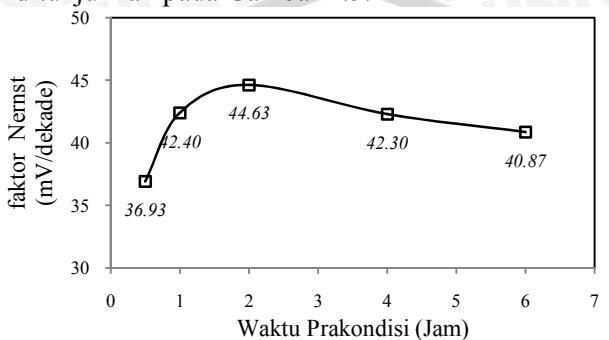
Tabel 4.3 Waktu respon ESI formiat tipe tabung

[Formiat] (M)	Label pada grafik	Waktu respon (detik)
$1 \times 10^{-8}$	8	90
$1 \times 10^{-7}$	7	90
$1 \times 10^{-6}$	6	75
$1 \times 10^{-5}$	5	45
$1 \times 10^{-4}$	4	45
$1 \times 10^{-3}$	3	30
$1 \times 10^{-2}$	2	45
$1 \times 10^{-1}$	1	45

Berdasarkan Tabel 4.3, dapat ditunjukkan bahwa semakin rendah konsentrasi formiat dalam larutan analit, waktu respon ESI semakin lama. Fenomena ini dapat dijelaskan dari mekanisme tercapainya potensial kesetimbangan. Ketika membran ESI kontak dengan larutan analit, maka ion-ion formiat dalam larutan analit berdifusi menuju membran dan mengalami pertukaran ion dengan ion formiat pada membran. Hal ini terjadi terus-menerus hingga seluruh ion formiat yang berada pada membran tergantikan oleh ion formiat dari larutan analit, pada saat inilah potensial kesetimbangan tercapai. Semakin rendah konsentrasi ion formiat dalam larutan analit, maka waktu yang diperlukan untuk menggantikan semua ion formiat dalam membran akan semakin lama. Sedangkan pada konsentrasi analit yang besar, dimana jumlah ion formiat dalam larutan banyak, akan diperlukan waktu yang lebih singkat untuk menggantikan semua ion formiat pada membran sehingga waktu responnya cepat.

Perendaman ESI dalam larutan  $\text{HCOONa}$   $1 \times 10^{-1}$  M sebelum digunakan untuk pengukuran bertujuan untuk meningkatkan difusi ion-ion dalam membran ke fase antarmuka dengan mekanisme sebagai berikut: Masuknya air yang cukup ke dalam pori-pori membran akan membuat membran menjadi lebih lentur dan pergerakan ion-ion yang mampu berdifusi pada situs aktif membran untuk kemudian berasosiasi dengan gugus  $\text{RR}_3\text{N}^+$  akan lebih mudah sehingga ketika pengukuran, kesetimbangan proses pertukaran ion

akan dicapai dengan mudah. Hasil penentuan waktu prakondisi optimum ditunjukkan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Pengaruh waktu prakondisi terhadap sensitivitas ESI

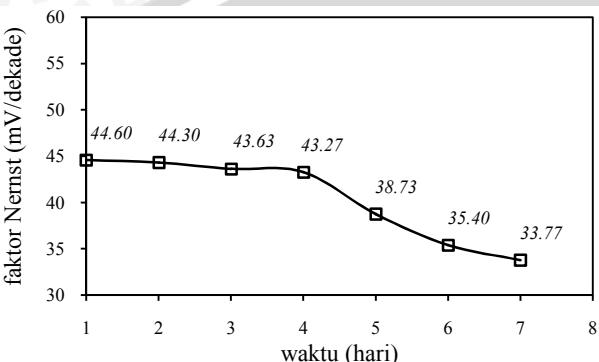
Berdasarkan Gambar 4.5 dapat ditunjukkan bahwa sensitivitas terbaik dicapai pada waktu prakondisi 2 jam. Pada perendaman <1 jam, larutan perendam belum cukup meningkatkan kemampuan difusi ion-ion dalam situs aktif membran sehingga sensitivitasnya belum optimum. Sedangkan pada waktu perendaman >2 jam, sensitivitas ESI kembali menurun karena penetrasi air yang berlebihan pada membran.

Penentuan usia pemakaian ESI dilakukan untuk mengetahui berapa lama ESI masih dapat digunakan untuk pengukuran kuantitatif. Untuk mengevaluasi usia pemakaian ESI, dilakukan pengukuran potensial pada setiap selang waktu 24 jam dan diamati perubahan faktor Nernst dan koefisien korelasinya. Hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Faktor Nernst ESI dalam 7 hari pertama pemakaian

Hari ke-	Karakteristik ESI		r	DB
	Faktor Nernst	Rentang Linier		
1	$44,60 \pm 0,26$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$	0,9990	2
2	$44,30 \pm 0,62$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$	0,9923	2
3	$43,63 \pm 0,25$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$	0,9984	2
4	$43,27 \pm 0,76$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$	0,9649	2
5	$38,73 \pm 0,21$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5}$	0,9482	3
6	$35,40 \pm 0,87$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5}$	0,9418	3
7	$33,77 \pm 0,64$	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5}$	0,9196	3

Data pada Tabel 4.4 kemudian dibuat grafik hubungan antara waktu pemakaian terhadap faktor Nernst dan hubungan antara waktu pemakaian terhadap koefisien korelasi. Hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.6 dan 4.7.

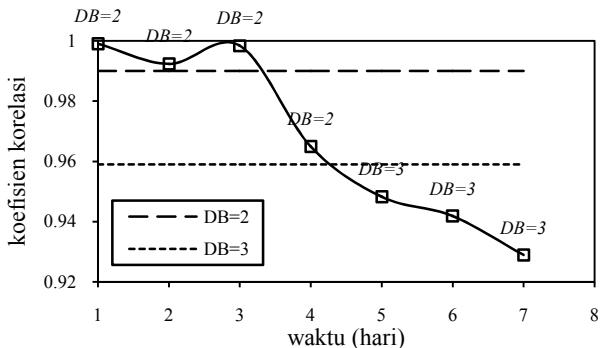


Gambar 4.6 Grafik faktor Nernst terhadap waktu dalam 7 hari pertama pemakaian

Berdasarkan Gambar 4.6, dapat ditunjukkan bahwa sensitivitas ESI menunjukkan kecenderungan menurun. Hal ini dikarenakan semakin sering digunakan, maka semakin banyak bahan aktif membran yang terlepas ke dalam larutan. Dengan berkurangnya bahan aktif, sensitivitas membran terhadap analit juga akan menurun yang ditandai dengan menurunnya faktor Nernst. Selain itu semakin sering/lama membran kontak dengan air, maka air yang dapat masuk ke pori-pori membran akan semakin banyak yang menyebabkan meningkatnya permeabilitas membran sehingga sensitivitas membran terhadap ion target akan menurun.

Hal ini ditegaskan dari penurunan linieritas respon ESI seperti ditunjukkan pada Gambar 4.7, dimana DB=2 dan DB=3 merupakan koefisien korelasi minimal yang memenuhi selang kepercayaan 99 % untuk derajat bebas masing-masing 2 dan 3.

Gambar 4.7 menunjukkan bahwa sampai hari ke-3 pemakaian, ESI masih memenuhi kriteria adanya korelasi linier antara konsentrasi analit dengan potensial pada batas kepercayaan 99 %, akan tetapi setelah mencapai hari ke-4, pada batas kepercayaan 99 %, tidak cukup bukti yang menyatakan bahwa ESI menunjukkan adanya korelasi linier antara konsentrasi analit dan potensial yang terukur. Sehingga mulai hari ke-4 ESI sudah tidak layak digunakan untuk pengukuran kuantitatif.



Gambar 4.7 Koefisien korelasi terhadap waktu dalam 7 hari pertama pemakaian

Usia pemakaian yang relatif singkat ini disebabkan terutama karena faktor ketahanan mekanik membran yang rendah akibat lapisan membran yang tipis dengan luas penampang yang cukup besar. Hal ini menyebabkan pengelupasan bahan aktif membran terjadi lebih cepat dan dipermudah oleh pengadukan, tekanan larutan pembanding dalam dan kontak mekanik pada penyekaan dengan tisu ketika pengukuran.

Jika membran dibuat lebih tebal untuk meningkatkan ketahanan mekanik, maka sensitivitas membran akan menurun (Atikah, 1994). Hal ini disebabkan karena semakin tebal membran, koefisien difusi ( $D$ ) akan semakin kecil. Dengan koefisien difusi yang kecil, maka difusi ion di situs aktif membran menjadi kecil sehingga sensitivitas membran menjadi lebih rendah.

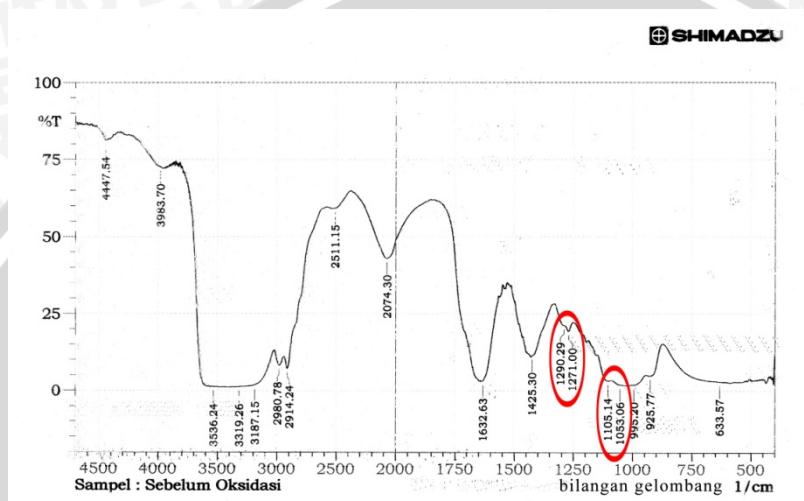
#### 4.4 Aplikasi ESI Formiat Tipe Tabung

##### 4.4.1 Oksidasi larutan formalin

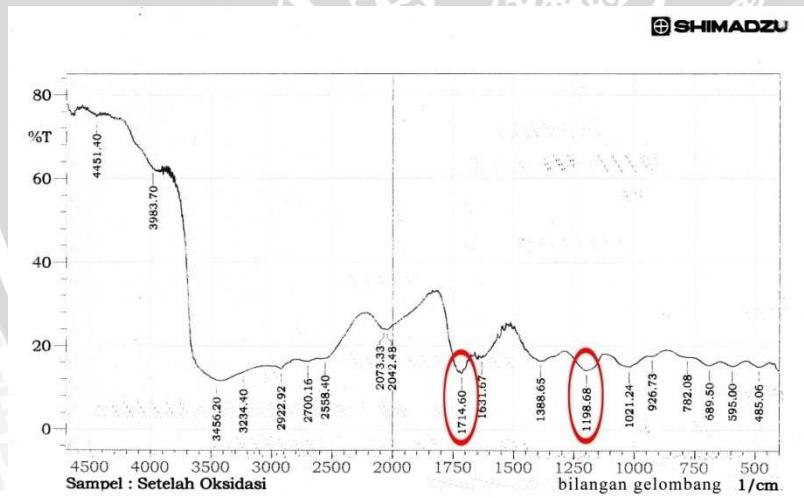
Terbentuknya asam formiat pada proses oksidasi larutan formalin oleh asam kromat diuji menggunakan metode spektrofotometri FTIR pada larutan formalin sebelum dan setelah oksidasi. Spektrum yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 4.8 dan 4.9.

Berdasarkan spektrum pada Gambar 4.8, terdapat puncak-puncak serapan yang menunjukkan adanya formaldehid terhidrat, yaitu puncak serapan vibrasi ulur dan vibrasi tekuk dari dua buah C-O alkohol pada formaldehid terhidrat,  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ . Vibrasi ulur C-O memberikan puncak serapan pada bilangan gelombang  $1053,06 \text{ cm}^{-1}$ .

dan  $1105,14\text{ cm}^{-1}$ , serta serapan vibrasi tekuk C-O pada bilangan gelombang  $1271,00\text{ cm}^{-1}$  dan  $1290,29\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu, tidak terdapatnya puncak serapan C=O di daerah  $1695\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$  menegaskan bahwa formaldehid berada dalam bentuk terhidrat.



Gambar 4.8 Spektrum IR larutan formalin sebelum dioksidasi



Gambar 4.9 Spektrum IR hasil oksidasi larutan formalin oleh larutan asam kromat

Terbentuknya asam formiat dapat dibuktikan oleh munculnya serapan vibrasi ulur C-O asam karboksilat pada bilangan gelombang  $1198,68\text{ cm}^{-1}$ , serapan vibrasi ulur O-H dimer pada daerah bilangan gelombang  $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , dan puncak serapan vibrasi ulur C=O pada bilangan gelombang  $1714,60\text{ cm}^{-1}$ .

Pelarut yang digunakan, yaitu air memiliki serapan khas pada bilangan gelombang sekitar  $1615\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi tekuk O-H), sekitar  $3200\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi ulur O-H simetrik) dan  $3300\text{-}3490\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi ulur O-H asimetrik). Puncak-puncak serapan tersebut muncul pada spektrum sebelum dan sesudah oksidasi, sehingga dapat dinyatakan serapan tersebut berasal dari air.

#### 4.4.2 Penentuan kadar formalin dalam sampel makanan

Hasil penentuan kadar formalin dalam sampel tahu ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Hasil penentuan kadar formalin menggunakan metode spektrofotometri dan potensiometri

Sampel	Spektrofotometri (ppm)	Potensiometri (ppm)
1	$7,74 \pm 0,00$	$15,25 \pm 2,96$
2	$15,73 \pm 0,00$	$26,23 \pm 3,32$
3	$29,49 \pm 0,00$	$38,54 \pm 3,73$
4	$71,75 \pm 0,04$	$82,16 \pm 5,26$
5	$128,84 \pm 0,14$	$134,38 \pm 7,00$

Data pada Tabel 4.5 kemudian diuji menggunakan uji regresi linier untuk mengetahui apakah ada perbedaan yang bermakna secara statistika antara hasil yang diperoleh dari metode standar dengan metode ESI. Berdasarkan hasil uji regresi linier (selengkapnya pada L.4.2 dan L.4.3), pada sampel 2 sampai 5 diperoleh lereng =  $0,962 \pm 0,18542$  dan titik potong =  $11,16 \pm 14,01887$ , sehingga hasil pengukuran dengan metode potensiometri tidak mempunyai perbedaan yang bermakna secara statistika pada rentang sampel 2 sampai 5, atau pada kadar formalin 15,73 sampai 128,84 ppm.

Kurva uji regresi linier yang diperoleh memiliki titik potong yang cukup besar, yaitu 11,16. Berdasarkan data tersebut dapat ditunjukkan bahwa metode potensiometri (sumbu-y) memberikan hasil yang lebih besar dibandingkan hasil pengukuran dengan metode spektrofotometri (sumbu-x), yang didukung oleh data pada Tabel

4.5. Hal ini menunjukkan adanya gangguan yang menyebabkan respon potensial yang diperoleh lebih rendah dari yang seharusnya.

Berdasarkan harga lereng dan titik potong kurva uji regresi linier, harga titik potong menunjukkan nilai yang cukup jauh dengan nilai ideal dibandingkan dengan perbedaan nilai lereng dengan nilai idealnya. Perbedaan nilai titik potong menyatakan gangguan penambahan atau pengurangan kadar terhadap kadar sebenarnya dari analit. Sedangkan perbedaan nilai lereng menyatakan gangguan berupa nilai pengali atau pembagi terhadap kadar sebenarnya dari analit. Berdasarkan data yang diperoleh dapat dinyatakan bahwa hasil pengukuran dengan ESI formiat tipe tabung memiliki nilai yang proporsional dengan hasil yang diperoleh menggunakan metode spektrofotometri dengan gangguan dalam bentuk penambahan kadar sebesar 11,16 ppm (titik potong kurva). Gangguan ini dapat diakibatkan dari matriks sampel yang mengandung banyak ion-ion selain ion utama, sehingga dapat mempengaruhi respon potensial yang terukur.



## BAB V

### PENUTUP

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Karakteristik dasar ESI formiat tipe tabung yang optimum dihasilkan oleh membran dengan *plasticizer* DOP.
2. Karakteristik dasar ESI formiat tipe tabung yang optimum yaitu: Faktor Nernst  $44,76 \pm 0,55$  mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi pengukuran  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$  M ( $3 - 3000$  ppm), batas deteksi  $9,48 \times 10^{-5}$  M (2,84 ppm), waktu respon 45 detik, waktu prakondisi optimum 2 jam, dan usia pemakaian membran 3 hari.
3. ESI formiat tipe tabung yang telah dibuat dapat menggantikan metode spektrofotometri pada konsentrasi formalin  $15,73 - 128,84$  ppm.

#### 5.2 Saran

1. Diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh bahan aktif selain aliquat 336 dan *plasticizer* selain DBP, DOP dan DOS terhadap kinerja ESI untuk meningkatkan sensitivitas dan ketahanan mekanik membran.
2. Diperlukan teknik pembuatan dan penanganan membran yang tepat agar kualitas membran yang dihasilkan lebih baik.
3. Diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai preparasi dan mekanisme oksidasi maupun oksidator lain yang lebih selektif untuk mengoksidasi formalin.
4. Berdasarkan hasil penelitian dapat dibuktikan bahwa formaldehid dalam sampel berada dalam bentuk terhidrat, sehingga diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai mekanisme reaksi antara formaldehid terhidrat dengan asam kromotropat.
5. Larutan baku yang digunakan sebaiknya larutan hasil oksidasi formalin sehingga faktor reaksi samping dan gangguan dari pereaksi dapat diminimalkan.
6. Diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI formiat tipe tabung.

## DAFTAR PUSTAKA

- Atikah. 1994. Pembuatan dan Karakterisasi elektroda selektif nitrat tipe kawat terlapis. Thesis Program Pascasarjana. Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Badan POM. 2006. Hindarkan Pemakaian Ilegal Formalin Untuk Pangan. [http://www.republika.co.id/koran.asp?kat\\_id=318](http://www.republika.co.id/koran.asp?kat_id=318) tanggal akses 21 Agustus 2007
- Bailey, P.L. 1976. Analysis With Ion Selective Electrodes. Heyden and Son Ltd. Britain.
- Camman, K. 1979. Working with Ion Selective Electrodes. Spring Verlag. Berlin Heidelberg. New York.
- Cognis, C. 2006. Aliquat 336. <http://www.cognis.com>. tanggal akses 28 Agustus 2008.
- Evans. 1991. Potentiometry and Ion Selective Electrodes. John Willey and Sons. New York.
- Ewing, G.W. 1985. Instrumental Methods of Chemical Analysis. 4<sup>th</sup> Ed. Mc Graw-Hill Co. New York.
- Fagnani, E., C.B. Melios, L. Pezza, H.R. Pezza. 2003. Chromotropic acid formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. *Talanta* 60, 171-176
- Faridbod, F., M.R. Ganjali, R. Dinarvand, and P. Narouzi. 2008. Developments in the Field of Conducting and Non-conducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions Over the Past Decade. *Sensors* 8, 2331-2412
- Fouskaki, M. and A.C. Nikolas. 2005. Thick membrane solid contact Ion Selective Electrode for the detection of lead at picomolar levels. *Anal. Chem.* March 15. 77(6):1780.
- Garnaik, B. and S. Sivaram. 1996. Study of polymer-plasticizer interaction by <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectroscopy : poly(vinyl chloride)-bis(2-ethylhexyl) phthalate system. *Macromolecules* 29, 185-190

- Goswami, C. and K.K. Banerji. 1971. Mechanism of Chromic Acid Oxidation of Aldehydes. Bulletin of The Chemical Society of Japan. Vol. 45. 2925-2926
- Gupta, V.K., D.K. Chauhan, V.K. Saini, S. Agarwal, M.M Antonijevic, and H. Lang. 2003. A Porphyrin Based Potentiometric Sensor for Zn<sup>2+</sup> Determination. Sensors, 3, 223-235
- International Agency for Research on Cancer (IARC). 2004. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. International Agency for Research on Cancer, vol 88, Lyon, France.
- James, H., G. Carmack and H. Freiser, 1972, *Coated Wire Ion Selective Electrodes*, Anal. Chem. 44, 856-857
- Lakshminarayanaiah. 1979. Membrane Electrodes. Academic Press. London.
- Lakshminarayanaiah, N and Jefferson, T. 1990. Selectivity of ion-sensing electrodes, dalam Ion sensing Electrodes an Electrochemical Instrumentation. Santhanam, K.S.V. Editor, World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd, Singapore.
- Li, J., J. Zhu, and L. Ye. 2007. Determination of formaldehyde in squid by highperformance liquid chromatography. Asia Pac J Clin Nutr, 16, 127-130.
- Miller, J. C. dan J.N. Miller. 1991. Statistika untuk Kimia Analitik. Penerbit ITB. Bandung.
- Nielsen, H.J. and E.H. Hansen. 1976. New Nitrate Ion-Selective Electrodes Based on Quarternary Ammonium Compounds in Nonporous Polymer Membranes. Analytica Chimica Acta 1-16.
- Nurachman, Z. 2005. Formalin. <http://www.gatra.com/2006-01-18/artikel.php?id=91548um3.html> tanggal akses 15 September 2007
- Ortuno, J. A., V. Rodenas, M.S. Garcia, M. Albero and C.S. Pedreno. 2007. A New Tiapride Selective Electrode and Its Clinical Application. Sensors, 7, 400-409
- Pranitis, D.M. 1992. Potentiometric Ion Gas And Bio Selective Membrane Electrodes, Crit. Rev. In Anal.

- Pungor, E. 1998. The Theory of Ion-Selective Electrodes. The Japan Society for Analytical Chemistry 14, 249-256
- Recio, L., S. Sisk, L. Pluta, E. Bermudez, E.A. Gross, Z. Chen, K. Morgan and C. Walker. 1992. Mutations in formaldehyde-induced nasal squamous cell carcinomas in rats. Cancer Res. 52:6113-6116.
- Sax, N. I. and R. J. Lewis, 1987, Howley's Condensed Chemical Dictionary, Van Nostrand Reinhold Co. New York
- Shamsipur, M., S.Y. Kazemi and H. Sharghi. 2007. Design of a Selective and Sensitive PVC-Membrane Potentiometric Sensor for Strontium Ion Based on 1,10-Diaza-5,6-benzo-4,7-dioxacyclohexadecane-2,9-dione as a Neutral Ionophore. Sensors, 7, 438-447
- Singh, A. K., R. Singh and P. Saksena. 2004. Tetraazacyclohexadeca Macroyclic Ligand as a Neutral Carrier in a Cr Ion-selective Electrode. Sensors, 4, 187-195
- SKC Inc. 2008. Formaldehyde Sampler Analysis using the Chromotropic Acid Assay Method., Analysis Instruction. <http://www.skcinc.com/instructions/1344.pdf>. tanggal akses 09 Januari 2009
- Skoog, D.A., M.W. Donald and H. James. 1990. Analytical Chemistry an Introduction. 5<sup>th</sup> Ed. Saunders College Publishing. Philadelphia.
- Streitwieser, A., H.H. Clayton and M.K. Edward. 1992. Introduction to Organic Chemistry 4<sup>th</sup> ed. MacMillian Publishing Co. Singapore
- Tang, J.H., X.M. Wang, G.Y. Sheng & J.M. Fu 2005. The progress of the analysis of formaldehyde and other carbonyls in atmosphere. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1(33), 134–140.
- Thomas, J.D.R. 1985. Solvent Polymeric Membrane Ion Selective Electrodes. anal. Chim. Acta. 290-297.

US Environmental Protection Agency (EPA). 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Formaldehyde, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.

Vlascici, D., F.C. Eugenia, B.S. Otilia 2006. A New Composition for Co(II)-porphyrin-based Membranes Used in Thiocyanate-selective Electrodes. Sensors, 6, 892-900

Watoni, A. H., S. Gandasasmita, I. Noviandri and Buchari. 2007. Electrochemical Synthesis and Characterization of Polypyrrole for Dodecylsulfate Sensor Membrane. Indo J Chem, 7 (3), 249-253

Wroblewski, W. 2005. Ion Selective Electrodes. <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>. tanggal akses 25 Agustus 2008



## LAMPIRAN

### Lampiran 1 Perhitungan Pembuatan Larutan

#### L.1.1 Pembuatan 200 mL larutan HCOONa 1M dari 100 mL HCOOH 2M dan 100 mL NaOH 2M

- Pembuatan larutan HCOOH 2M dari larutan induk HCOOH 98 %

$$M_{HCOOH\ 98\%} = \frac{98}{100} \times 1,22 \frac{g}{mL} \times \frac{1}{46} \frac{mol}{g} \times 1000 \frac{mL}{L}$$
$$= 25,99\ M$$

$$V_{HCOOH\ 98\% \ yang\ diperlukan} = \frac{2}{25,99} \times 100\ mL = 7,7\ mL$$

- Pembuatan 100 mL larutan NaOH 2 M

$$\begin{aligned} mol_{NaOH} &= M \times V \\ &= 2\ mol/L \times 0,1\ L \\ &= 0,2\ mol \\ massa &= mol \times Mr \\ &= 0,2\ mol \times 40\ g/mol \\ &= 8\ g \end{aligned}$$

Jadi berat NaOH yang ditimbang sebanyak 8 g

#### L.1.2 Pembuatan 50 mL larutan KCl 1 M

$$\begin{aligned} mol_{KCl} &= M \times V \\ &= 1\ mol/L \times 0,05\ L \\ &= 0,05\ mol \\ massa &= mol \times Mr \\ &= 0,05\ mol \times 74,5\ g/mol \\ &= 3,725\ g \end{aligned}$$

Jadi berat KCl yang ditimbang sebanyak 3,725 g

#### L.1.3 Contoh perhitungan untuk pembuatan 25 mL larutan KCL $1 \times 10^{-1}$ M dari larutan KCl 1 M

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

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

- L.1.4 Contoh perhitungan untuk pembuatan larutan  $\text{HCOONa} 1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ , dan  $1 \times 10^{-1}$  M dari HCOONa 1 M**

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

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

- L.1.5 Pembuatan 250 mL larutan HCHO 1000 ppm dari larutan HCHO 37 %**

$$ppm \text{ HCHO } 37 \% = \frac{37}{100} \times 1,09 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} = 403300 \text{ ppm}$$

$$V \text{ HCHO } 37 \% \text{ yang diperlukan} = \frac{1000}{403300} \times 250 \text{ mL} = 620 \mu\text{L}$$

- L.1.6 Contoh perhitungan harga parameter kelarutan bahan membran**

Contoh perhitungan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran ( $d_e-d_m$ ) pada komposisi membran nomor II pada data Tabel 3.1

$$\begin{aligned} d_m &= (W_{PVC} \times d_{PVC}) + (W_{DOP} \times d_{DOP}) \\ &= (0,32 \times 9,41 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}) + (0,6 \times 7,9 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}) \\ &= 8,967 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2} \\ d_e - d_m &= 9,5 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2} - 8,0672 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2} \\ &= 1,4328 \end{aligned}$$

- L.1.7 Contoh perhitungan berat dari bahan komponen membran yang digunakan**

Contoh perhitungan berat komponen membran untuk komposisi nomor II pada Tabel 3.1.

Membran dibuat sebanyak 1 g.

*Berat Aliquat 336-formiat*

$$\begin{aligned} &= \% \text{ berat aliquat 336-formiat} \times \text{berat membran} \\ &= 4 \% \times 1 \text{ g} = 0,04 \text{ gram} \end{aligned}$$

Jadi berat aliquat 336-formiat yang ditimbang untuk pembuatan 1 gram membran sebanyak 0,04 gram.

*Berat DOP = \% berat DOP \times berat membran*

$$= 64 \% \times 1 \text{ gram} = 0,64 \text{ gram}$$

Jadi berat DOP yang ditimbang untuk pembuatan 1 gram membran sebanyak 0,64 gram.

$$\begin{aligned} \text{Berat PVC} &= \% \text{ berat PVC} \times \text{berat membran} \\ &= 32\% \times 1 \text{ gram} \\ &= 0,32 \text{ gram} \end{aligned}$$

Jadi berat PVC yang ditimbang untuk pembuatan 1 gram membran sebanyak 0,32 gram.

### L.1.8 Contoh perhitungan ppm HCHO sampel

Persamaan kurva baku potensiometri :  $y = 4,17 + 40,13x$ , dengan y : potensial yang terukur dan x : -log [formiat]. Berdasarkan (3.4.4 2.2), larutan sampel yang dipipet adalah 10 mL dengan penambahan 750  $\mu$ L formaldehid 1000 ppm ke dalam labu takar 25 mL (sehingga konsentrasi formaldehid yang ditambahkan adalah 30 ppm).

Jika potensial yang terukur adalah 106 mV, maka konsentrasi formaldehid dalam sampel ditentukan dengan cara:

$$106 = 4,17 + 40,13(-\log [HCOOH])$$

$$\log[HCOOH] = \frac{4,17 - 106}{40,13}$$

$$[HCOOH] = 10^{\frac{4,17 - 106}{40,13}} = 2,9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{ppm HCHO terukur} = 30000 \times 2,9 \times 10^{-3}$$

$$= 87,02 \text{ ppm}$$

$$\text{ppm HCHO sampel} = 87,02 \text{ ppm} - 30 \text{ ppm}$$

$$= 57,02 \text{ ppm}$$

$$\text{ppm HCHO sebenarnya} = 57,02 \times \frac{25}{10}$$

$$= 142,55 \text{ ppm}$$

## Lampiran 2 Pembuatan Larutan Pereaksi

### L.2.1 Pembuatan larutan $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 0,1 M

Ditimbang padatan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sebanyak 0,735 g dan dilarutkan dengan  $\pm 60$  mL akuades dalam gelas kimia, kemudian diatur pHnya hingga mendekati 6,46 dengan menambahkan tetes demi tetes NaOH pekat. Larutan tersebut kemudian dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu takar 100 mL dan ditepatkan hingga tanda batas dengan akuades.

### L.2.2 Pembuatan larutan asam kromotropat 8,8 % (b/v)

Ditimbang padatan garam dinatrium kromotropat dihidrat sebanyak 0,88 g dan dilarutkan dengan  $\pm 5$  mL akuades dalam gelas kimia, kemudian dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu takar 10 mL dan ditepatkan hingga tanda batas.

### L.2.3 Pembuatan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 4,6 % (b/v)

Ditimbang padatan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  sebanyak 4,6 g dan dilarutkan dengan  $\pm 10$  mL akuades dalam gelas kimia, kemudian dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu takar 100 mL dan ditepatkan hingga tanda batas.

### Lampiran 3 Data Hasil Penelitian

#### L.3.1 Data Potensial sel ESI dengan berbagai *plasticizer* membran

Tabel L.3.1 Data Potensial sel ESI dengan berbagai *plasticizer*

[formiat] (M)	DBP			DOP			DOS		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1.10 <sup>-8</sup>	282	282	286	270	262	256	192	208	199
1.10 <sup>-7</sup>	300	306	314	256	264	253	216	203	202
1.10 <sup>-6</sup>	320	311	316	249	250	245	204	206	205
1.10 <sup>-5</sup>	326	324	328	250	239	248	204	206	203
1.10 <sup>-4</sup>	325	324	321	241	242	239	189	190	191
1.10 <sup>-3</sup>	295	294	294	199	200	200	124	124	120
1.10 <sup>-2</sup>	219	220	222	154	154	154	82	88	96
1.10 <sup>-1</sup>	135	136	134	108	106	106	71	71	72
Faktor Nernst (mV/dekade)	79,67 ± 0,58			44,76 ± 0,55			39,00 ± 0,79		
E <sup>0</sup> (mV)	57,22 ± 1,26			63,33 ± 1,26			20,67 ± 3,55		
Kisaran Linier (M)	10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>-3</sup>			10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>-4</sup>			10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>-4</sup>		
Batas Deteksi (M)	3,18 x 10 <sup>-4</sup>			9,48 x 10 <sup>-5</sup>			1,76 x 10 <sup>-5</sup>		
Waktu Respon (detik)	60 s			45 s			60 s		
Koefisien korelasi	0,9992			0,9995			0,9605		

### L.3.2 Data potensial sel ESI pada penentuan waktu respon

Tabel L.3.2 Data potensial sel ESI pada penentuan waktu respon

Waktu (detik)	Pengu- langan	[formatat] (M)							
		$1.10^{-8}$	$1.10^{-7}$	$1.10^{-6}$	$1.10^{-5}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-3}$	$1.10^{-2}$	$1.10^{-1}$
0	1	229	243	223	231	223	172	140	95
	2	241	234	228	229	220	174	124	81
	3	223	232	228	223	220	170	129	89
15	1	270	253	242	241	241	197	151	102
	2	261	257	247	239	240	198	145	98
	3	254	252	238	231	238	197	146	99
30	1	270	260	245	249	242	199	154	105
	2	263	263	247	239	241	199	150	104
	3	255	251	243	239	239	200	148	105
45	1	270	256	249	250	241	199	154	108
	2	262	264	250	239	242	202	152	106
	3	256	253	245	248	243	200	156	108
60	1	226	254	253	249	239	200	156	108
	2	224	264	251	241	243	202	152	106
	3	257	256	249	247	243	202	156	108
75	1	268	249	254	249	240	202	156	108
	2	264	265	252	240	245	201	155	108
	3	255	250	250	248	243	201	156	108
90	1	269	252	254	249	241	202	156	108
	2	265	263	252	242	245	202	155	108
	3	254	255	252	248	244	202	156	108

### L.3.2 Data potensial sel ESI pada penentuan waktu respon (lanjutan)

Tabel L.3.2 Data potensial sel ESI pada penentuan waktu respon (lanjutan)

Waktu (detik)	Pengu- langan	[format] (M)							
		$1.10^{-8}$	$1.10^{-7}$	$1.10^{-6}$	$1.10^{-5}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-3}$	$1.10^{-2}$	$1.10^{-1}$
105	1	270	253	255	250	239	202	156	108
	2	267	266	251	239	242	204	156	108
	3	255	254	251	248	245	201	156	108
120	1	270	250	254	251	240	203	156	108
	2	265	266	252	238	245	202	156	108
	3	256	255	251	248	245	203	156	108
135	1	269	248	254	251	238	203	156	108
	2	266	266	253	242	246	203	156	108
	3	259	256	252	248	244	203	157	108
150	1	269	256	255	250	240	203	156	108
	2	265	263	254	241	245	205	156	108
	3	256	256	252	248	245	202	156	108
165	1	269	250	255	251	240	203	157	108
	2	265	264	252	242	246	205	156	108
	3	256	255	252	249	245	203	156	108
180	1	265	254	254	254	240	203	157	108
	2	264	265	255	241	246	205	157	108
	3	258	256	250	248	245	204	157	108

### L.3.3 Data potensial sel ESI pada penentuan waktu prakondisi optimum

Tabel L.3.3 Data potensial sel ESI pada penentuan waktu prakondisi optimum

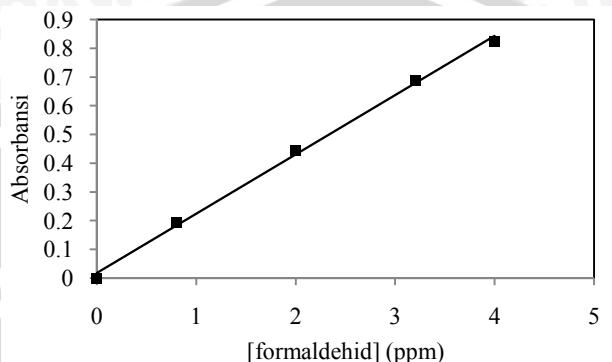
Waktu Prakondisi (jam)	Pengulangan	[formatat] (M)								Faktor Nernst	$r$
		$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$		
0,5	1	264	255	254	254	241	200	154	107	$36,93 \pm 0,74$	0,9916
	2	260	259	260	248	239	201	153	106		
	3	268	252	257	251	239	200	156	106		
1	1	231	229	214	211	211	156	118	86	$42,40 \pm 0,95$	0,9928
	2	222	226	217	206	216	155	122	84		
	3	223	217	207	210	208	154	114	78		
2	1	270	256	249	250	241	199	154	108	$44,63 \pm 1,07$	0,9994
	2	262	264	250	239	242	202	152	106		
	3	256	253	245	248	239	200	156	108		
4	1	268	263	250	251	236	184	146	108	$42,30 \pm 0,26$	0,9978
	2	264	256	258	253	236	188	146	108		
	3	256	259	252	246	236	185	148	108		
6	1	264	267	245	227	231	183	150	100	$40,87 \pm 1,50$	0,9977
	2	255	256	243	228	228	183	151	105		
	3	252	252	238	230	225	181	148	103		

### L.3.4 Data potensial sel ESI pada penentuan usia pemakaian

Tabel L.3.4 Data potensial sel ESI pada penentuan usia pemakaian

Hari ke-	Pengu- langgan	[formiat] (M)									Persamaan Nernst	Rentang linier (M)	$r$
		$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$				
1	1	264	255	254	254	241	200	154	107	$E = 63,67 + 44,60 \log a_{formiat}$	$10^{-1} \cdot 10^{-4}$	0.9990	
	2	260	259	260	248	239	201	153	106				
	3	268	252	257	251	239	200	156	106				
2	1	286	260	262	255	237	208	160	107	$E = 66,50 + 44,30 \log a_{formiat}$	$10^{-1} \cdot 10^{-4}$	0.9923	
	2	272	258	257	253	238	209	158	105				
	3	265	254	260	249	236	206	158	105				
3	1	275	256	262	249	235	199	144	107	$E = 63,83 + 43,63 \log a_{formiat}$	$10^{-1} \cdot 10^{-4}$	0.9984	
	2	277	252	264	248	236	200	153	107				
	3	269	253	264	247	236	199	153	106				
4	1	273	275	260	264	254	181	139	122	$E = 66,83 + 43,27 \log a_{formiat}$	$10^{-1} \cdot 10^{-4}$	0.9649	
	2	275	265	265	266	250	186	140	124				
	3	272	272	264	273	255	184	141	124				
5	1	298	304	292	282	187	191	136	115	$E = 66,80 + 38,73 \log a_{formiat}$	$10^{-1} \cdot 10^{-5}$	0.9482	
	2	298	299	290	282	192	188	139	114				
	3	297	296	288	284	190	190	140	115				
6	1	248	264	269	262	176	175	128	114	$E = 63,67 + 35,40 \log a_{formiat}$	$10^{-1} \cdot 10^{-5}$	0.9418	
	2	252	270	267	262	177	174	123	110				
	3	249	262	261	265	176	171	124	111				
7	1	263	278	268	261	167	170	120	117	$E = 61,83 + 33,77 \log a_{formiat}$	$10^{-1} \cdot 10^{-5}$	0.9196	
	2	256	278	269	258	177	167	120	114				
	3	263	277	274	257	172	169	123	115				

### L.3.5 Penentuan kadar formalin dalam sampel dengan metode spektrofotometri



Gambar L.3.5 Kurva kalibrasi metode spektrofotometri

Tabel L.3.5 a Data absorbansi kurva kalibrasi

[formaldehid] (ppm)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi 3
0,0	0,0000	0,0000	0,0000
0,8	0,1929	0,1926	0,1926
2,0	0,4452	0,4453	0,4453
3,2	0,6897	0,6896	0,6893
4,0	0,8241	0,8241	0,8236

Persamaan kurva baku  $y = 0,206x + 0,017$   
 Koefisien Korelasi  $0,9988$

Tabel L.3.5 b Data absorbansi sampel

Sampel <sup>a</sup>	Absorbansi			ppm dari persamaan kurva baku <sup>b</sup>
	1	2	3	
1	0,1766	0,1764	0,1764	$7,74 \pm 0,0006$
2	0,3411	0,3411	0,3412	$15,73 \pm 0,0003$
3	0,6243	0,6245	0,6245	$29,49 \pm 0,0006$
4 <sup>c</sup>	0,3885	0,3861	0,3849	$71,75 \pm 0,0356$
5 <sup>d</sup>	0,3527	0,3480	0,3456	$128,84 \pm 0,1403$

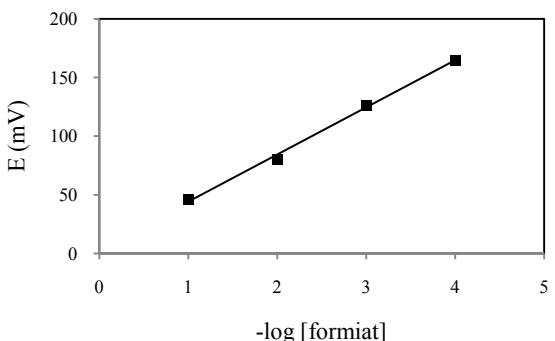
<sup>a</sup> Sampel 1 tidak diberi perlakuan  
 Sampel 2 direndam dalam formaldehid 24 ppm selama 12 jam  
 Sampel 3 direndam dalam formaldehid 120 ppm selama 12 jam  
 Sampel 4 direndam dalam formaldehid 600 ppm selama 12 jam  
 Sampel 5 direndam dalam formaldehid 2400 ppm selama 12 jam

<sup>b</sup> setelah dikalikan dengan faktor pengenceran

<sup>c</sup> pengenceran 4 kali

<sup>d</sup> pengenceran 8 kali

### L.3.6 Penentuan kadar formalin dalam sampel dengan metode potensiometri



Gambar L.3.6 Kurva kalibrasi metode potensiometri

Tabel L.3.6 a Data potensial sel kurva kalibrasi ESI

[formiat] (M)	Potensial sel (mV)		
	1	2	3
$1 \cdot 10^{-4}$	164	165	165
$1 \cdot 10^{-3}$	127	126	127
$1 \cdot 10^{-2}$	81	80	80
$1 \cdot 10^{-1}$	47	46	46

Persamaan kurva baku  $y = 40,13x + 4,17$   
 Koefisien Korelasi  $0,9984$

Tabel L.3.6 b Data potensial sel sampel

Sampel <sup>a</sup>	Potensial sel (mV)			ppm dari persamaan kurva baku <sup>b</sup>
	1	2	3	
1	121	121	122	$15.25 \pm 2.96$
2	120	119	119	$26.23 \pm 3.32$
3	117	118	117	$38.54 \pm 3.73$
4	111	112	112	$82.16 \pm 5.26$
5	107	107	106	$134.38 \pm 7.00$

<sup>a</sup> Sampel 1 tidak diberi perlakuan  
 Sampel 2 direndam dalam formaldehid 24 ppm selama 12 jam  
 Sampel 3 direndam dalam formaldehid 120 ppm selama 12 jam  
 Sampel 4 direndam dalam formaldehid 600 ppm selama 12 jam  
 Sampel 5 direndam dalam formaldehid 2400 ppm selama 12 jam  
 Semua sampel diprakonsentrasi dengan penambahan 30 ppm larutan baku natrium formiat

<sup>b</sup> Setelah dikurangi formaldehid yang ditambahkan dan dikalikan faktor pengenceran

## Lampiran 4 Analisis Data

### L.4.1 Perhitungan harga $E^0$ sebagai fungsi waktu

Hari ke-2

$$\Delta E^0 = \left( \frac{E^0_{awal} - E^0_{hari\ 2}}{t} \right) = \left( \frac{63,67 - 66,50}{1} \right) = -2,83\ mV/hari$$

Hari ke-3

$$\Delta E^0 = \left( \frac{E^0_{awal} - E^0_{hari\ 3}}{t} \right) = \left( \frac{63,67 - 63,83}{2} \right) = -0,08\ mV/hari$$

Hari ke-4

$$\Delta E^0 = \left( \frac{E^0_{awal} - E^0_{hari\ 4}}{t} \right) = \left( \frac{63,67 - 66,83}{3} \right) = -1,05\ mV/hari$$

Hari ke-5

$$\Delta E^0 = \left( \frac{E^0_{awal} - E^0_{hari\ 5}}{t} \right) = \left( \frac{63,67 - 66,80}{4} \right) = -0,78\ mV/hari$$

Hari ke-6

$$\Delta E^0 = \left( \frac{E^0_{awal} - E^0_{hari\ 6}}{t} \right) = \left( \frac{63,67 - 63,67}{5} \right) = 0\ mV/hari$$

Hari ke-7

$$\Delta E^0 = \left( \frac{E^0_{awal} - E^0_{hari\ 7}}{t} \right) = \left( \frac{63,67 - 65,83}{6} \right) = -0,36\ mV/hari$$

Rata-rata perubahan  $E^0$  sebagai fungsi waktu adalah:

$$\Delta E^0 = \left( \frac{-2,83 + (-0,08) + (-1,05) + (-0,78) + (-0,36)}{6} \right)$$

$$\Delta E^0 = \left( \frac{-5,1}{6} \right) = -0,85\ mV/hari$$

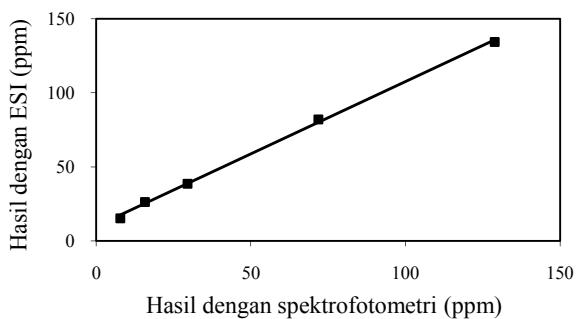
### L.4.2 Perhitungan uji regresi linier sampel 1-5

Tabel L.4.2 Data untuk penentuan persamaan regresi, serta simpangan baku untuk lereng dan titik potong sampel-1-5

sampel	x	y	$x_i^2$	$(x_i - \bar{x})$	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$(y - \hat{y})^2$
1	7,74	15,25	59,91	1846,42	5,62	17,32	4,28
2	15,73	26,23	247,43	1223,60	16,86	25,13	1,21
3	29,49	38,54	869,66	450,29	29,45	38,57	0,00
4	71,75	82,16	5148,06	442,68	74,11	79,86	5,30
5	128,84	134,38	16599,75	6104,30	127,56	135,64	1,57
jumlah			22924,81	10067,29			12,36
rata-rata	50,71	59,31					

x: metode spektrofotometri

y: metode ESI



Gambar L.4.2 Plot regresi linier antara hasil dengan spektrofotometri dan ESI

Persamaan garis:  $y = 0,977x + 9,761$

Koefisien korelasi ( $r$ ) = 0,9994

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{12,36}{3} \right\}^{\frac{1}{2}} = 2,03$$

$$S_b = \frac{2,03}{\{10067.29\}^{\frac{1}{2}}} = 0,02$$

$$S_a = 2,03 \left\{ \frac{22924.81}{5 \times 10067.29} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$t_{tabel}$  untuk  $n-2 = 3$  pada selang kepercayaan 99 % adalah 5,84, sehingga:

lereng =  $0,977 \pm 0,11815$ ;

titik potong =  $9,761 \pm 7,99999$

Pada selang kepercayaan 99 %, harga lereng mencakup nilai ideal (1), sedangkan titik potong tidak mencakup nilai ideal (0), sehingga disimpulkan pada rentang kadar formalin 7,74 – 128,84 ppm, ESI memberikan hasil yang berbeda nyata dibandingkan dengan metode spektrofotometri.

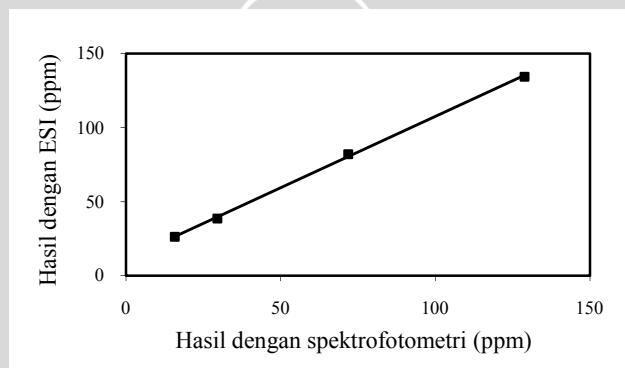
### L.4.3 Perhitungan uji regresi linier sampel dengan tidak mengikutsertakan sampel-1

Tabel L.4.3 Data untuk penentuan persamaan regresi, serta simpangan baku untuk lereng dan titik potong sampel-2-5

sampel	x	y	$x_i^2$	$(x_i - \bar{x})$	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$(y - \hat{y})^2$
2	15,73	26,23	247,43	1223,60	16,86	25,13	1,21
3	29,49	38,54	869,66	450,29	29,45	38,57	0,00
4	71,75	82,16	5148,06	442,68	74,11	79,86	5,30
5	128,84	134,38	16599,75	6104,30	127,56	135,64	1,57
jumlah			22864,90	7759,26			5,42
rata-rata	61,45	70,33					

x: metode spektrofotometri

y: metode ESI



Gambar L.4.3 Plot regresi linier antara hasil dengan spektrofotometri dan ESI sampel 2-5

Persamaan garis:  $y = 0,962x + 11,16$

Koefisien korelasi ( $r$ ) = 0,9996

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{5,42}{2}} = 1,65$$

$$S_b = \frac{1,65}{\sqrt{7759,26}} = 0,02$$

$$S_a = 2,03 \sqrt{\frac{22864,90}{4 \times 7759,26}}$$

$t_{tabel}$  untuk  $n-2 = 2$  pada selang kepercayaan 99 % adalah 9,92; sehingga:

$$\text{lereng} = 0,962 \pm 0,18542;$$

$$\text{titik potong} = 11,16 \pm 14,01887$$

Pada selang kepercayaan 99 %, harga lereng dan titik potong mencakup nilai ideal (1 dan 0), sehingga disimpulkan pada rentang kadar formalin 15,73 – 128,84 ppm, ESI memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dibandingkan dengan metode spektrofotometri.

