

**PENGARUH Ag/AgCl SEBAGAI KONDUKTOR TERHADAP
KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION NITRAT TIPE
KAWAT TERLAPIS MENGGUNAKAN *PLASTICIZER*
DIOKTILOFALAT UNTUK PENENTUAN NITRAT
DALAM DAGING OLAHAN**

SKRIPSI

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

oleh:

LAILA WARDANI

0410923025-92



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

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**PENGARUH Ag/AgCl SEBAGAI KONDUKTOR TERHADAP
KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION NITRAT TIPE
KAWAT TERLAPIS MENGGUNAKAN *PLASTICIZER*
DIOKTILOFALAT UNTUK PENENTUAN NITRAT
DALAM DAGING OLAHAN**

oleh:
LAILA WARDANI
0410923025-92

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., M.Si.
NIP. 131 573 958

Qonitah Fardiyah, S.Si., M.Si.
NIP. 132 304 117

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Dr. Sasangka Prasetyawan, M.S.
NIP. 131 653 134

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Laila Wardani
NIM : 0410923025-92
Jurusan : Kimia
Penulisan skripsi berjudul :
**PENGARUH Ag/AgCl SEBAGAI KONDUKTOR TERHADAP
KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION NITRAT TIPE
KAWAT TERLAPIS MENGGUNAKAN *PLASTICIZER*
DIOKTILFTALAT UNTUK PENENTUAN NITRAT DALAM
DAGING OLAHAN**

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 dikemudian 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, Januari 2009
Yang menyatakan,

Laila Wardani
NIM. 0410923025-92

PENGARUH Ag/AgCl SEBAGAI KONDUKTOR TERHADAP KINERJA ELEKTRODA SELEKTIF ION NITRAT TIPE KAWAT TERLAPIS MENGGUNAKAN *PLASTICIZER* DIOKTILFTALAT UNTUK PENENTUAN NITRAT DALAM DAGING OLAHAN

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh Ag/AgCl sebagai konduktor elektronik terhadap kinerja Elektroda Selektif Ion (ESI) nitrat Tipe Kawat Terlapis yang diaplikasikan untuk penentuan nitrat dalam daging olahan. ESI terdiri dari badan elektroda plastik polietilen, konduktor elektronik Ag/AgCl, dan membran campuran aliquat 336 nitrat: Polivinilklorida (PVC): *plasticizer* dioktilftalat (DOP) dengan perbandingan ($\%^{b/b}$) = 4 : 36 : 60 dalam pelarut Tetrahidrofuran (THF) ($\%^{b/v}$) = 1 : 3. Kawat Ag/AgCl dibuat secara elektrolisis dari kawat Ag dalam larutan KCl 10^{-2} M dan dilakukan optimasi waktu perendaman dalam larutan KNO_3 0,1 M. Karakterisasi dasar ESI yang dipelajari meliputi: faktor Nernst, kisaran konsentrasi pengukuran, batas deteksi, waktu respon, usia pemakaian, pH larutan yang dipelajari 3-10 dan ion asing Br^- dan CrO_4^{2-} . ESI yang dihasilkan untuk menentukan kadar nitrat dalam sampel daging olahan dan dibandingkan dengan metode spektrofotometri UV-Vis pada λ 410 nm. Waktu elektrolisis optimum adalah 1,5 menit, waktu prakondisi paling baik adalah 1 jam. Karakteristik dasar ESI yang dihasilkan antara lain: harga faktor Nernst $57,24 \pm 0,38$ mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi pengukuran 10^{-4} - 10^{-1} M setara dengan 6,2 – 6200 ppm nitrat, batas deteksi 10^{-4} M setara dengan 6,2 ppm nitrat, waktu respon 30 detik, dan usia pakai 65 hari. Ion Br^- sedikit mengganggu kinerja ESI nitrat dan ion CrO_4^{2-} tidak mengganggu kinerja ESI nitrat. pH 3-10 tidak mempengaruhi kinerja ESI. Kadar nitrat yang dihasilkan secara potensiometri sebesar 86,99 ppm nitrat dan secara spektrofotometri UV-Vis sebesar 88,33 ppm nitrat. Kedua metode tidak memberikan hasil berbeda nyata sehingga metode potensiometri dapat digunakan sebagai alternatif pengganti metode spektrofotometri UV-Vis.

Kata kunci : konduktor Ag/AgCl, *Plasticizer* DOP, ESI nitrat

Ag/AgCl EFFECT AS CONDUCTOR OF WORKING OF COATED WIRE NITRATE ION SELECTIVE ELECTRODE USING PLASTICIZER OF DIOCTYLFTALAT FOR DETERMINATION OF NITRATE IN DRIED MEAT PRODUCT

ABSTRACT

The aims of the research is to know the effect of Ag/AgCl as electronic conductor of performance of Coated Wire Nitrate Ion Selective Electrode (ISE) applied to determining of nitrate in dried meat product. ISE consisted of an electrode body polyethylene plastic, Ag/AgCl as electronic conductor, and membrane made by a mixture of Aliquat 336 nitrate : PVC : *plasticizer* of DOP (% w/w) = 4 : 33 : 66 dissolved in THF solvent (% w/v) = 1 : 3. Ag/AgCl wire was made by electrolysis of Ag wire in KCl 10^{-2} M solution and soaking time of ISE in KNO₃ 0,1 M. The basic characteristics of ISE was studied including Nernst factor, linear concentration ranges, detection limit, respon time, life time, pH of solution 3-10 and selectivity coefficients of ISE are Br⁻ and CrO₄²⁻ was tabulated. The resulting ISE was compared to that of UV-Vis Spectrophotometric method in λ 410 nm. The electrolysis time of Ag wire on KCl 10^{-2} M solution was 1,5 minutes. The optimum time of soaking ISE in KNO₃ 0,1 M solution for precondition was 1 hour. The produced ISE has basic characteristics of Nernst factor of $57,24 \pm 0,38$ mV/decade concentration, linier working range of concentration from 10^{-4} – 10^{-1} M or 6,2–6200 ppm of nitrate, detection limit of 10^{-4} M or 6,2 ppm of nitrate, respon time 30 seconds, and life time of 65 days. The performance of nitrate ESI was interfered by ion Br⁻ and wasn't interfered by ion CrO₄²⁻. pH 3-10 didn't give influence of working of nitrate ISE. The nitrate content in the dried meat product sample with potentiometric method was 86,99 ppm of nitrate and nitrate content with UV-Vis spectrophotometric method was found to be 88,33 ppm of nitrate. ISE method and UV-Vis spectrophotometric method had no different significant result, so the potentiometric method can be used as an alternative of the UV-Vis spectrophotometric method.

Key word : *Ag/AgCl conductor, Plasticizer of DOP, nitrate ISE*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas segala rahmat, hidayah dan ridho serta petunjukNya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Pengaruh Ag/AgCl Sebagai Konduktor Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis Menggunakan *Plasticizer* Dioktilftalat Untuk Penentuan Nitrat Dalam Daging Olahan”** sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Atikah, Apt., M.Si. dan Qonitah Fardiyah, S.Si, M.Si. selaku Dosen pembimbing I dan II, atas segala bimbingan, pengarahan, nasihat, dan kesabaran yang diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini.
2. Ir. Adam Wiryawan, M.S. selaku Dosen Pembimbing Akademik yang telah memberikan semangat dan nasihat kepada penulis selama menempuh studi di Jurusan Kimia Universitas Brawijaya.
3. Dr. Sasangka Prasetyawan, M.S. selaku Ketua Jurusan Kimia yang telah memberikan fasilitas kepada penulis untuk mengadakan penelitian di seluruh laboratorium kimia.
4. Drs. Warsito, M.S., Dr. drh. Aulanni'am, DES, Dr. Diah Mardiana, M.S., dan Darjito, S.Si., M.Si. selaku dosen penguji, atas segala masukan dan saran yang diberikan kepada penulis untuk perbaikan naskah skripsi ini.
5. Kedua Orang Tua dan keluarga, atas semua dukungan, doa, perhatian, dan kasih sayang hingga terselesaikannya skripsi ini.
6. Teman-teman Kimia 2004, atas bantuan, dukungan, kebersamaan, dan persahabatan selama ini.
7. Para staf dan laboran Kimia, serta semua pihak yang telah membantu tersusunnya skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa tulisan ini masih banyak kekurangan dan jauh dari sempurna, sehingga kritik dan saran diharapkan dari pembaca. Semoga tulisan ini bermanfaat bagi pemerhati Kimia dan pembaca sekalian, khususnya penulis.

Malang, Januari 2009

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Elektroda Selektif Ion (ESI).....	5
2.2. ESI Tipe Kawat Terlapis.....	7
2.3. ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis	8
2.3.1 Kabel Koaksial RG 58	8
2.3.2 Membran ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis.....	8
2.3.2.1 Komposisi Membran.....	11
2.3.2.2 Optimasi Waktu Prakondisi	12
2.4. Karakterisasi Dasar ESI	12
2.4.1 Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi	12
2.4.2 Limit Deteksi	12
2.4.3 Waktu Respon.....	13
2.4.4 Usia Pakai	14
2.5. Pengaruh Ion Asing dan pH.....	14
2.6. Nitrat	15
2.7. Aplikasi ESI Nitrat untuk Penentuan nitrat dalam sampel Daging Olahan	16

2.8. Penentuan Kadar Nitrat dalam sampel Daging Olahan dengan Metode Spektrofotometri UV-Vis.....	17
2.9. Analisa Data.....	17
2.10. Hipotesis.....	19

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian.....	20
3.2. Alat dan Bahan.....	20
3.2.1. Alat Penelitian.....	20
3.2.2. Bahan Penelitian.....	20
3.3 Metode Penelitian.....	20
3.4 Cara Kerja.....	21
3.4.1 Preparasi Larutan.....	21
3.4.1.1. Pembuatan larutan induk KNO_3 1M dan larutan baku KNO_3 $1.10^{-1} - 1.10^{-8}$ M.....	21
3.4.1.2. Pembuatan Larutan KCl 10^{-2} M.....	22
3.4.1.3 Pembuatan Larutan Aliquat 336-nitrat dari Aliquat 336-klorida.....	22
3.4.1.4 Pembuatan Larutan bufer fosfat.....	22
3.4.1.5 Pembuatan Larutan KNO_3 $1.10^{-1} - 1.10^{-8}$ M pH 3-10.....	22
3.4.2. Pembuatan Elektroda.....	22
3.4.2.1. Pembuatan Ag/AgCl secara elektrolisis dalam KCl 10^{-2} M.....	23
3.4.2.2. Pembuatan Badan Elektroda.....	23
3.4.2.3. Pembuatan Membran.....	24
3.4.2.4. Pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis ...	24
3.4.2.5. Optimasi Waktu Prakondisi.....	25
3.4.3 Karakterisasi Dasar ESI Nitrat	
Tipe Kawat Terlapis.....	25
3.4.3.1. Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi linier.....	25
3.4.3.2. Limit Deteksi.....	26
3.4.3.3. Waktu Respon.....	26
3.4.3.4. Usia Pemakaian.....	26
3.4.4 Pengaruh pH.....	27
3.4.5 Koefisien Selektivitas.....	27
3.4.6 Aplikasi ESI Nitrat untuk Penentuan Nitrat dalam Sampel Daging Olahan.....	27
3.4.6.1. Pembuatan Kurva Baku Larutan KNO_3	27

3.4.6.2. Preparasi Sampel Daging Olahan.....	27
3.4.6.3. Penentuan Kadar Nitrat Dalam Sampel Sosis Dengan Metode Potensiometri	28
3.4.6.4. Penentuan Kadar Nitrat Dalam Sampel Sosis Dengan Metode Spektrofotometri UV-Vis.....	28
3.4.7 Analisa Data.....	28
3.4.7.1 Uji Presisi dan Akurasi ESI Nitrat pada Penentuan Nitrat dalam Sampel Daging Olahan	28
3.4.7.2 Uji t	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Pembuatan ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis dengan <i>Plasticizer</i> DOP menggunakan Ag/AgCl sebagai Konduktor	30
4.1.1. Konstruksi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis Dengan Konduktor Ag/AgCl.....	30
4.1.2. Optimasi Waktu Elektrolisis.....	31
4.1.3. Opimasi Waktu Prakondisi.....	34
4.2 Karakterisasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis.....	35
4.2.1. Faktor Nernst dan Rentang Konsentrasi Linier.....	35
4.2.2. Limit Deteksi.....	39
4.2.3. Waktu Respon.....	39
4.2.4. Usia Pakai	41
4.3 Pengaruh Ion Asing terhadap Kinerja ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis.....	42
4.4 Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis.....	44
4.5 Aplikasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis Terhadap Penentuan Nitrat Dalam Sampel Daging Olahan.....	45
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	48
5.2 Saran	48
DAFTAR PUSTAKA	49
LAMPIRAN	53

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Skema sel ESI tipe kawat terlapis.....	7
Gambar 2.2 Grafik penentuan limit deteksi.....	13
Gambar 2.2 Kurva Baku penentuan kadar nitrat	17
Gambar 3.1 Skema konstruksi badan elektroda Menggunakan Ag/AgCl.....	23
Gambar 3.2 Skema konstruksi ESI Nitrat tipe kawat terlapis.....	25
Gambar 4.1 Kontruksi ESI sianida tipe kawat terlapis Dengan Konduktor Ag/AgCl.....	30
Gambar 4.2 Kurva variasi waktu elektrolisis terhadap harga faktor Nernst	32
Gambar 4.3 Perbandingan faktor Nernst ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis.....	33
Gambar 4.4 Kurva pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst	34
Gambar 4.5 Kurva E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$ untuk Penentuan kisaran konsentrasi dan batas deteksi ESI nitrat tipe kawat terlapis.....	36
Gambar 4.6 Kurva pengukuran potensial ESI nitrat selama 7 hari	38
Gambar 4.7 Waktu respon ESI nitrat tipe kawat terlapis	40
Gambar 4.8 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari).....	41
Gambar 4.9 Kurva pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI nitrat tipe kawat terlapis	44
Gambar 4.10 Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis.....	45
Gambar 4.11 Kurva baku pengukuran nitrat secara potensiometri.....	46

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1	Variasi waktu elektrolisis terhadap karakterisasi ESI..... 32
Tabel 4.2	Perbandingan karakteristik ESI berdasar konduktor dan <i>plasticizer</i> 33
Tabel 4.3	Potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis..... 36
Tabel 4.4	Hasil rata-rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis selama 7 hari..... 37
Tabel 4.5	Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam..... 38
Tabel 4.6	Waktu respon ESI nitrat tipe kawat terlapis 40
Tabel 4.7	Harga koefisien selektifitas ($K_{A,B}^{pot}$) ESI nitrat tipe kawat terlapis..... 43
Tabel 4.8	Perbandingan Metode Potensiometri dan Spektrofotometri UV-Vis..... 46

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran		Halaman
Lampiran 1	Tahapan Kerja.....	53
Lampiran 2	Perhitungan Pembuatan Larutan.....	55
Lampiran 3	Skema Kerja	61
Lampiran 4	Data Hasil Penelitian	68
Lampiran 5	Analisa Data	76



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Elektroda Selektif Ion (ESI) merupakan suatu sensor yang dapat merespon secara selektif terhadap ion tertentu (Lynde, 1997). Banyak kegunaan ESI dalam analisis kimia, diantaranya digunakan untuk analisa klinik dan farmasi, menggunakan sampel serum darah manusia (Santini, *et al.*, 2008), identifikasi dan kontrol ion-ion di dalam air (Hashimoto, 1989). ESI berdasarkan membran dapat digolongkan menjadi tiga, yaitu elektroda bermembran kaca, elektroda bermembran padat dan elektroda bermembran cair. Analisis dengan metode potensiometri menggunakan sensor potensiometri ion berupa ESI memiliki banyak kelebihan, di antaranya: memiliki selektifitas, keakuratan, ketepatan yang relatif tinggi, batas deteksinya pada konsentrasi yang cukup rendah (10^{-6} - 10^{-1} M) , dan sensitivitas yang baik (Davies, *et al.*, 1972). Selain itu, pelaksanaan analisisnya cukup cepat, mudah, hanya memerlukan sedikit sampel serta peralatan sederhana seperti potensiometer, sehingga mudah untuk analisis lapangan (Bailey, 1976). Metode potensiometri menggunakan ESI juga tidak memerlukan tahapan analisis yang kompleks, bahan pereaksi banyak dan mahal seperti pada metode spektrofotometri (Greenberg, *et al.*, 1981).

Sensor yang digunakan pada ESI bermembran cair terdiri dari bahan elektroaktif, bahan pendukung polimer, dan *plasticizer* dalam pelarut polimer (Vesely, *et al.*, 1978). Bahan komponen pembentuk membran untuk ESI bermembran cair akan menentukan sifat hidrofobisitas dan homogenitas membran sehingga dihasilkan ESI yang sensitif dan selektif. Hidrofobisitas dan homogenitas dari suatu membran yang dihasilkan dapat mempengaruhi karakteristik dasar ESI yang meliputi faktor Nernst, limit deteksi, rentang konsentrasi linear, waktu respon dan life time.

ESI yang pernah dibuat adalah ESI tipe tabung bermembran padat yang saat ini banyak dijual di pasaran. Kekurangan ESI tipe tabung adalah ukurannya yang besar, konstruksinya yang rumit serta harganya yang relatif mahal (Buck dan Linder, 2001). Kekurangan tersebut mendorong dikembangkannya pembuatan ESI tipe kawat terlapis. ESI tipe kawat terlapis yang dibuat Freiser (1970) merupakan suatu konduktor berupa kawat Pt yang langsung dilapisi

dengan membran polimer selektif ion yang diinginkan. Menurut Atikah (1994), dalam ESI tipe kawat terlapis digunakan Pt (platina) sebagai pengganti sistem elektroda pembanding dalam. Platina memiliki harga yang relatif mahal serta menghasilkan potensial yang tidak stabil pada saat dilakukan pengukuran, sehingga diperlukan pengganti elektroda pembanding dalam yang relatif stabil dan murah serta mudah didapatkan. Kestabilan potensial dapat diketahui dengan pengukuran potensial pada 7 hari pertama setelah pembuatan ESI. Pada tahun 1976, Hulanicki menggunakan kawat Ag/AgCl (perak yang dilapisi dengan perak klorida) sebagai konduktor pada ESI tipe kawat terlapis bermembran cair polivinilklorida (PVC). Kelebihan kawat Ag/AgCl, yaitu mudah didapatkan serta proses pembuatannya yang cepat dan cukup murah. Kawat Ag/AgCl dibuat dengan elektrolisis kawat Ag (perak) dalam larutan KCl (Kalium Klorida). Endapan AgCl yang terbentuk diharapkan merupakan endapan yang tipis dan merata. Hal tersebut salah satunya dipengaruhi oleh waktu elektrolisis sehingga perlu dilakukan optimasi waktu elektrolisis sehingga kinerja ESI dapat ditingkatkan.

Jumlah air dalam membran sangat menentukan respon membran ESI terhadap suatu analit. Proses disosiasi dimungkinkan terjadi jika terdapat air dalam jumlah tertentu sehingga akan terjadi reaksi pertukaran ion dan menghasilkan ESI yang memiliki kualitas baik yang dapat dilihat dari harga faktor Nernst-nya. Sehingga perlu dilakukan optimasi waktu prakondisi agar dihasilkan ESI yang memiliki kinerja yang baik. Kinerja ESI dapat dipengaruhi oleh ion asing yang ada dalam larutan sampel karena dapat mengganggu respon ESI terhadap ion utama yang disebabkan adanya pertukaran ion. Kinerja ESI juga dipengaruhi pH karena pH larutan dapat mempengaruhi kesetimbangan ion.

Berdasarkan hal tersebut diatas, maka pada penelitian ini dikaji mengenai pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor elektronik yang dilapisi oleh membran cairan penukar ion berbahan aktif alikuat 336-nitrat dalam pendukung campuran PVC (polivinilklorida) dan *plasticizer* DOP (dioktilftalat) dengan perbandingan komposisi % berat alikuat 336-nitrat : PVC : DOP = 4 : 60 : 34 yang merupakan komposisi optimum membran ESI nitrat yang telah dibuat Ikawati, (2008) menggunakan *plasticizer* DBP dalam pelarut THF (tetrahidrofuran)

dengan perbandingan % $\frac{b}{v}$ bahan pembentuk membran : pelarut = 1 : 3.

ESI yang dihasilkan diaplikasikan untuk penentuan kadar nitrat dalam daging olahan. Daging merupakan salah satu sumber protein yang saat ini banyak sekali digemari masyarakat dalam bentuk olahan, salah satunya adalah sosis. Tetapi dalam sosis terkandung nitrat yang biasanya dicampur dengan nitrit, digunakan sebagai bahan pengawet dan juga mempertahankan warna merah daging agar terlihat segar. Penggunaan nitrat untuk daging diawetkan atau daging olahan yang diijinkan oleh undang-undang penggunaan Bahan Tambah Pangan (BTP) melalui Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No 722/MenKes/Per/IX/88 adalah seperti sosis (500 mg nitrat/kg), korned dalam kaleng (50 mg nitrat/kg) atau keju (50 mg nitrat/kg) (Inayati, 2007). Apabila nitrat yang digunakan melebihi takaran, dapat menyebabkan *methaemoglobinaemia* atau sindrom kebiruan pada bayi dan kanker perut (Burt, *et al.*, 1992).

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang dari penelitian ini, maka timbul permasalahan yaitu:

1. Berapa waktu optimum elektrolisis kawat Ag dan waktu perendaman optimum dalam larutan KNO_3 0,1 M sehingga menghasilkan ESI nitrat tipe kawat terlapis menggunakan konduktor Ag/AgCl yang bersifat *Nernstian*?
2. Bagaimana karakteristik dasar ESI yang dibuat?
3. Apakah ESI nitrat tipe kawat terlapis yang dihasilkan dapat digunakan untuk penentuan nitrat dalam daging olahan?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dari penelitian ini adalah:

1. Komponen bahan membran yang digunakan adalah bahan aktif aliquat 336–nitrat, PVC dan *plasticizer* DOP dengan perbandingan (% $\frac{b}{b}$) 4 : 36 : 60 dalam pelarut THF= 1:3 (% $\frac{b}{v}$)
2. larutan yang digunakan untuk perendaman ESI adalah KNO_3 0,1 M

3. Larutan yang digunakan dalam proses elektrolisis Ag/AgCl adalah KCl $1 \cdot 10^{-2}$ M dengan variasi waktu elektrolisis 1; 1,5; 2; 3 menit.
4. Karakteristik dasar ESI NO_3^- tipe kawat terlapis yang diuji meliputi: faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, limit deteksi, waktu respon, usia pemakaian dengan kisaran konsentrasi larutan baku NO_3^- pengukuran adalah 10^{-8} – 10^{-1} M, pH pengukuran 3-10, dan ion asing yang digunakan Br^- dan CrO_4^{2-} dengan konsentrasi 10^{-4} – 10^{-1} M menggunakan metode larutan terpisah.
5. Sampel yang diuji adalah salah satu produk daging olahan yaitu sosis di lingkungan Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Menentukan waktu optimum elektrolisis kawat Ag dan waktu perendaman optimum sehingga dihasilkan ESI nitrat tipe kawat terlapis menggunakan konduktor Ag/AgCl yang bersifat *Nernstian*.
2. Menentukan karakteristik dasar ESI nitrat yang optimum.
3. Mengaplikasikan untuk mengetahui kandungan nitrat dalam sampel daging olahan dengan menggunakan ESI nitrat.

1.5 Manfaat Penelitian

Dapat digunakan untuk penentuan kadar nitrat secara langsung dalam daging olahan menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

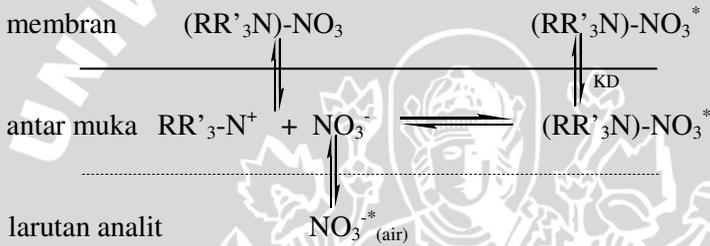
2.1 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektroda Selektif Ion (ESI) adalah sel paro elektrokimia (elektroda) yang menggunakan membran selektif ion sebagai elemen pengenal (sensor), karenanya ESI akan lebih merespon analit yang disensornya dibandingkan ion lain yang berada bersama-sama dalam sampel (Wroblewski, 2005). Membran ESI merupakan lapisan tipis bersifat semipermeabel yang memisahkan 2 fasa dengan permeabilitas yang terkontrol (IUPAC, 1997).

Membran adalah suatu lapisan tipis yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan (Lakshminarayanaiah, 1976). ESI bermembran dapat digolongkan menjadi elektroda bermembran: kaca, padat dan cair. Elektroda yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah ESI bermembran cair, yaitu elektroda yang membrannya berupa cairan senyawa organik dengan berat molekul tinggi dan tidak larut dalam air. Struktur senyawa aktifnya memungkinkan terjadinya pertukaran ion antara ion bebas dalam larutan yang diukur dengan ion-ion molekul senyawa aktif membran, contohnya adalah elektroda penukar ion untuk nitrat (Day dan Underwood, 2002).

Jenis membran yang dipergunakan dalam ESI adalah membran permselektif, yaitu membran yang mempunyai matriks dengan gugus ionik berkedudukan tetap, hal ini memungkinkan transpor ion-ion yang memiliki muatan berlawanan dengan muatan membran dalam rentang konsentrasi tertentu. Jumlah maksimum ion yang ditranspor ditentukan oleh jumlah muatan tetap dalam matriks (Bailey, 1976). Peranan membran dalam ESI sangatlah penting, karena membran bertindak sebagai sensor kimia, yaitu alat yang mampu secara terus-menerus (kontinu) dan reversibel merekam suatu parameter fisik atau konsentrasi (aktivitas) suatu spesi ion. Perbedaan potensial disekitar membran merupakan beda potensial pada antarmuka membran-larutan dan difusi potensial di dalam membran (Vesely, *et al.*, 1978). Potensial membran adalah potensial listrik yang timbul pada antarmuka membran yang memisahkan dua larutan elektrolit. Besarnya potensial membran bergantung pada aktivitas spesi ion yang dapat dengan mudah bermigrasi diantara membran dan larutan analit (Camman, 1990; Lakshminarayanaiah,

1976). Mekanisme pertukaran ion pada membran diawali ketika terjadi kontak antara bagian luar membran ESI dengan larutan analit. Pada saat bagian luar membran ESI kontak dengan larutan analit, bahan aktif membran mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas ($RR'_3N^+ + NO_3^-$) pada antarmuka membran-larutan. Jika ion-ion nitrat yang ada dalam larutan dapat menembus batas antarmuka membran-larutan yang tidak saling bercampur, maka akan terjadi reaksi pertukaran ion nitrat tersebut dengan ion nitrat bebas pada sisi aktif membran hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia. Mekanisme pertukaran ion nitrat pada antarmuka membran-larutan dinyatakan dalam reaksi (Bailey, 1976):



keterangan: NO_3^{*} = ion nitrat dalam larutan analit

Kesetimbangan yang tercapai akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran-larutan yang dinyatakan dengan persamaan Donnan yang ditunjukkan Persamaan 2.1 sebagai berikut (Bailey, 1976) :

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_{NO_3^-, \text{air}}}{a_{NO_3^-, \text{membran}}} \quad (2.1)$$

dengan E° = intersep fungsi respon linier yang merupakan potensial standart dari elektroda

$a_{NO_3^-}$ = aktivitas ion nitrat

n = muatan dari analit

R = tetapan gas ideal ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T = suhu (K)

F = tetapan Faraday (96.485 Cmol^{-1})

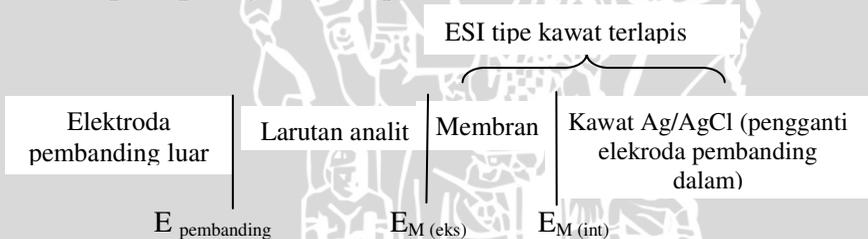
Suatu ESI yang memiliki karakter optimal untuk pengukuran analisis ditunjukkan oleh parameter: (a) sensitif, ditunjukkan oleh

sifat *Nernstian* dengan harga faktor Nernst untuk ion monovalen adalah 59,2 mV/dekade konsentrasi, (b) kisaran konsentrasi linier luas ($1 \cdot 10^{-6}$ M), (c) limit deteksi rendah (10^{-6} M), (d) waktu respon cepat (< 1 menit), (e) usia pemakaian > 5 bulan, (f) pembuatannya dapat diulang dengan baik (*reproducible*) dan (g) menunjukkan akurasi dan ketelitian tinggi (memberikan kesalahan $< 5\%$) (Pranitis, *et al.*, 1992).

2.2 ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI kawat terlapis merupakan sebuah tipe elektroda selektif ion dengan menggabungkan bahan elektroaktif khusus dalam polimer tipis berpendukung secara langsung pada konduktor logam. Pada umumnya, konduktor logam yang digunakan dalam ESI kawat terlapis adalah kawat platina, tetapi perak, tembaga, dan grafit juga dapat digunakan. ESI kawat terlapis dibuat dengan mencelupkan sebuah kawat logam dalam membran dengan komposisi tertentu (Wygladacs, 2006).

Skema sel elektrokimia pada pengukuran ESI nitrat tipe kawat terlapis dapat digambarkan pada Gambar 2.1:



Gambar 2.1 Skema sel ESI tipe kawat terlapis

Dimana :

$E_{\text{pembanding}}$ = Potensial elektroda pembanding luar dengan larutan analit

$E_{\text{M(ekst)}}$ = Potensial permukaan membran dengan larutan analit

$E_{\text{M(int)}}$ = Potensial antarmuka Ag/AgCl dengan permukaan membran

Potensial sel yang dihasilkan pada Gambar 2.1 harganya dinyatakan dengan Persamaan 2.2 (Pranitis, *et al.*, 1992):

$$E = E_{\text{Katoda}} - E_{\text{Anoda}} \quad (2.2)$$

E_{Katoda} merupakan $E_{\text{Indikator}}$ atau jumlah dari $E_{\text{M(ekst)}}$ dan $E_{\text{M(int)}}$, sedangkan E_{Anoda} merupakan $E_{\text{pembanding}}$. $E_{\text{pembanding}}$ dan $E_{\text{M(int)}}$ diharapkan memberikan harga potensial yang tetap, yang kemudian akan dilambangkan dengan E° , sehingga potensial sel yang terukur adalah $E_{\text{M(ekst)}}$, sehingga Persamaan 2.2 akan menjadi Persamaan 2.3-2.5.

$$E = E_{\text{Indikator}} - E_{\text{Pembanding}} \quad (2.3)$$

$$E = (E_{\text{M(int)}} + E_{\text{M(ekst)}}) - E_{\text{Pembanding}} \quad (2.4)$$

$$E^{\circ} = E_{\text{M(int)}} - E_{\text{Pembanding}} \quad (2.5)$$

Karena E° memiliki harga potensial yang tetap maka dengan menggabung Persamaan 2.3, 2.4 dan 2.5, akan dihasilkan Persamaan 2.6.

$$E_{\text{M(ekst)}} = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log a_{\text{NO}_3^-} \quad (2.6)$$

Dengan harga $a_{\text{NO}_3^-}$ = aktivitas ion nitrat, muatan nitrat adalah 1, R= tetapan gas ideal ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T= suhu (298 K), F= tetapan Faraday (96485 Cmol^{-1}), maka Persamaan 2.6 ditulis sebagai Persamaan 2.7 (Pranitis, *et al.*, 1992) :

$$E = E^{\circ} - 59,2 \log a_{\text{NO}_3^-} \quad (2.7)$$

Harga E° merupakan harga potensial yang disumbangkan oleh potensial-potensial yang terjadi selain akibat dari fenomena pertukaran ion nitrat pada membran dengan ion nitrat pada larutan analit ($E_{\text{M(ekst)}}$) (Pranitis, *et al.*, 1992).

2.3 ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

ESI nitrat tipe kawat terlapis ini tersusun dari beberapa komponen antara lain: badan elektroda, kabel koaksial RG-58 serta membran cair dengan bahan pendukung polimer.

2.3.1 Kabel Koaksial RG-58

Kabel koaksial RG-58 digunakan sebagai penghubung elektronik ke alat potensiometer. Penggunaan kabel koaksial RG-58 dimaksudkan untuk menghilangkan gangguan listrik pada rangkaian listrik potensiometer (Lakshminarayanaiah, 1976).

2.3.2 Membran ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Membran merupakan suatu lapisan yang memisahkan dua fasa yang mengandung bahan semipermeabel dengan permeabilitas yang

terkontrol. Membran ESI bertanggung jawab atas respon gaya *elektromotive* (emf) dan selektifitas dari ESI. Membran terdiri dari elektroda sensor yang pada umumnya bersifat homogen, namun ada juga yang bersifat heterogen (IUPAC, 1997)

Membran yang digunakan dalam konstruksi elektrode harus mempunyai sifat penghantar listrik yang baik, meskipun kecil. Sifat ini dipengaruhi oleh dua faktor yaitu porositas membran dan tinggi rendahnya kerapatan gugus aktif (Lakshminarayanaiah, 1976). Pada umumnya hantaran listrik timbul karena adanya migrasi ion-ion. Agar suatu elektrode memiliki selektivitas dan sensitivitas yang tinggi terhadap kation dan anion maka membran selektif ion harus mempunyai kelarutan dalam larutan analit yang umumnya air adalah nol. Membran juga harus dapat bereaksi dengan ion-ion analit secara selektif berdasarkan tiga tipe ikatan yaitu pertukaran ion, kristalisasi dan kompleksasi (Skoog, 1983).

Membran ESI menggunakan bahan aktif alikuat 336-nitrat (metiltrioktilammonium nitrat). Senyawa ini merupakan garam ammonium kuarterner asimetris yang tidak larut air dan berantai panjang sehingga memungkinkan terjadinya tranpor anion secara selektif menembus antarmuka larutan analit dengan membran (Cognis, 2006).

Membran elektroda terdiri dari bahan pendukung polimer (PVC), bahan elektroaktif, pelarut untuk polimer dan *plasticizer* (dioktilftalat/DOP). Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC (Vesely, *et al.*, 1978). *Plasticizer* yang digunakan harus mengurangi suhu transisi-gelas pada membran dan tidak larut dalam larutan yang akan ditentukan, *platicizer* yang baik adalah pelarut non volatil untuk bahan elektroaktif dan mampu mempertahankan selektifitas dari bahan tersebut. (Vesely, *et al.*, 1978). Karena itu digunakan dioktilftalat (DOP) yang merupakan senyawa organik dengan viskositas yang tinggi (81,4 cp) pada temperatur 20 °C, DOP mengandung plastik sekitar 1% - 40% dan mempunyai berat molekul besar (390,56 g/mol) serta tidak larut dalam air (Sax dan Lewis, 1987).

Membran yang digunakan dapat berupa polimer ataupun membran cair yang terdiri atas pelarut yang tidak bercampur dengan air dan suatu reagen yang bersifat sebagai pengekstraksi melalui mekanisme khelat (Khopkar, 2002). Membran selektif ion merupakan komponen dasar dari semua metode potensiometri sensor

ion. Membran selektif ion ini lebih peka terhadap analit dengan adanya campuran ion yang bermacam-macam dari sampel. Jika ion dapat menembus batas antara dua fasa maka akan terjadi kesetimbangan elektrokimia sehingga timbul adanya perbedaan potensial pada dua fasa. Beda potensial yang terbentuk antar fasa ditentukan oleh aktivitas ion target yang terdapat dalam fasa tersebut (Wroblewski, 2005). Karena pada ESI yang bertindak sebagai sensor adalah suatu membran selektif, maka membran merupakan komponen terpenting dari ESI.

Berdasarkan struktur dan bahannya, membran terbagi menjadi dua golongan yaitu membran homogen dan membran heterogen. Membran homogen adalah membran yang terbuat dari hanya satu macam bahan aktif yang mampu memberikan respon terhadap sifat elektrokimia. Bahan aktif ini dibuat dari pencampuran suatu bahan berpartikel amorf, polikristal atau pertumbuhan kristal tunggal yang selanjutnya ditekan menjadi suatu membran. Sedangkan membran heterogen merupakan membran yang komponennya terbuat dari bahan aktif dan bahan pendukung (matrik) inert (Lakshminarayanaiah, 1976).

Membran ESI berdasarkan membran yang digunakan dibedakan menjadi 3 tipe, yaitu membran padat, membran cair dan membran dengan elektroda khusus (Wroblewski, 2005). Elektroda membran padat terdiri dari lapisan terhidrat membran yang terletak pada permukaan dalam dan luar kaca yang bertindak sebagai larutan amobil. Elektroda kaca (contohnya elektroda pH) termasuk dalam tipe elektroda membran padat. Dalam elektroda membran, perubahan keasaman dan sejumlah NaCl yang terbentuk terukur pada kedua sisi kaca tersebut. Elektroda pH yang telah dikondisikan mengandung proton yang digantikan oleh ion Na atau ion lain pada permukaan terhidrat membran dan persediaan proton tersebut dapat diganti dengan kation dalam larutan. Adanya transfer kation yang terjadi secara berkesinambungan pada antarmuka lapisan terhidrat menimbulkan beda potensial pada antarmuka larutan-membran kaca (Laitinen dan Harris, 1975).

Membran cair merupakan membran yang terdiri dari pelarut yang tak larut air dan reagen yang bersifat sebagai pengestraksi melalui mekanisme khelat atau pertukaran ion. Jika membran cair memisahkan dua larutan, selektifitas ion tercapai dengan proses selektif ion melalui fasa membran yang sebanding dengan perbedaan

mobilitas ion dalam membran. Cairan organik yang terdapat pada pori-pori membran merupakan bahan pendukung (matrik) yang menjaga penukar ion cair tetap dalam kontak dengan larutan pembanding dan larutan yang akan ditentukan. Membran digunakan untuk membatasi air dan pelarut lainnya agar tidak melarutkan pelarut pada penukar ion (Laitinen dan Harris, 1975).

2.3.2.1 Komposisi membran

Karakteristik sifat dasar ESI yang menunjukkan karakter optimal sangat dipengaruhi oleh komposisi membran. Komposisi optimum membran akan menghasilkan membran homogen yang akan menghasilkan karakteristik sifat dasar ESI yang optimal pula. Komposisi optimum membran dapat ditentukan dengan menghitung harga parameter kelarutan bahan aktif membran (d_e) yang harganya sama dengan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran (d_m), yang dirumuskan pada Persamaan 2.8 (Nielsen dan Hansen, 1976):

$$d_e - d_m = 0 \quad (2.8)$$

akan tetapi berdasarkan eksperimen, dinyatakan bahwa harga $d_e - d_m = 0,5$ dapat menghasilkan karakteristik dasar yang tidak berbeda dari $d_e - d_m = 0$. Harga d_m diperoleh menggunakan Persamaan 2.9 (Nielsen dan Hansen, 1976):

$$d_m = W_{PVC} d_{PVC} + W_{pelarut} d_{pelarut} \quad (2.9)$$

keterangan :

W = % berat,

d_e = parameter kelarutan bahan aktif = $9,5 \text{ (kal. cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$

d_m = parameter kelarutan pendukung membran $\text{(kal. cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$

d_{PVC} = parameter kelarutan PVC = $9,41 \text{ (kal. cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$

d_{DBP} = parameter kelarutan DOP = $8,2 \text{ (kal. cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$

Perbedaan parameter kelarutan antara bahan elektroaktif dan matrik membran harus sekecil mungkin dan idealnya sama dengan nol. makin kecil perbedaan kelarutan bahan aktif dengan matrik membran, maka faktor Nernstnya (S) makin mendekati harga teoritis. Hal ini menunjukkan bahwa respon *Nernstian* sangat dipengaruhi oleh homogenitas dan hidrofobisitas dari membran (Nielsen dan Hansen, 1976).

2.3.2.2 Optimasi waktu prakondisi

Pengukuran menggunakan ESI ini diharapkan dapat menghasilkan pengukuran potensial yang lebih akurat, sehingga untuk memperoleh harga potensial yang stabil maka sebelum digunakan pengukuran ESI perlu diprakondisikan terlebih dahulu dalam larutan analit berkonsentrasi tinggi. Perendaman ESI dalam larutan analit berkonsentrasi rendah perlu dihindari karena dapat menyebabkan mengelupasnya bahan aktif dari membran ESI, sehingga dapat memberikan respon potensial yang tidak stabil (Rundle, 2000).

2.4 Karakterisasi Dasar ESI

Kualitas ESI ditunjukkan oleh karakteristik dari ESI oleh beberapa parameter yaitu faktor Nernst dan kisaran konsentrasi, batas deteksi, waktu respon dan usia pemakaian. Beberapa parameter tersebut perlu ditentukan untuk setiap elektroda karena menunjukkan layak tidaknya suatu ESI tersebut untuk digunakan sebagai alat pengukuran.

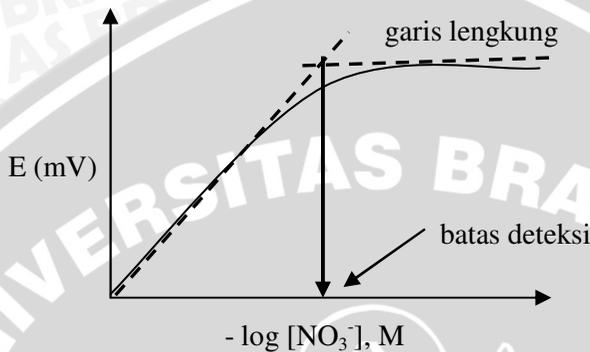
2.4.1 Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi

Faktor Nernst menunjukkan kepekaan dari suatu elektroda terhadap ion tertentu pada daerah konsentrasi pengukuran. Faktor Nernst dapat diperoleh dengan membuat kurva hubungan antara potensial sel (E_{sel}) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$. Harga faktor Nernst secara teoritis berdasarkan persamaan Nernst adalah 59,2 mV/dekade konsentrasi untuk anion monovalen. ESI masih dapat digunakan jika harga tersebut mempunyai kedapat ulangan (*reproduksibilitas*) yang cukup baik (Atikah, 1994). Kisaran konsentrasi linier suatu ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$ yang masih memberikan garis lurus sehingga masih memenuhi persamaan Nernst (Wroblewski, 2005).

2.4.2 Limit Deteksi

Limit deteksi pengukuran ESI nitrat tipe kawat terlapis diperoleh dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dengan fungsi garis lengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$. Selanjutnya perpotongan kedua garis singgung tersebut diekstrapolasikan ke sumbu x, sehingga dari garis tersebut

dapat diketahui konsentrasi batas deteksi dari ESI. Hal ini dijelaskan pada Gambar 2.2 (Day dan Underwood, 1998; Evan, 1991).



Gambar 2.2 Grafik penentuan limit deteksi

Dalam praktiknya, limit deteksi dalam ESI terukur pada kisaran 10^{-5} - 10^{-6} M. Pengamatan limit deteksi sering diganggu oleh hadirnya ion pengganggu atau ketidakmurnian (Wroblewski, 2005).

2.4.3 Waktu Respon

Waktu respon dari suatu ESI adalah waktu yang dibutuhkan suatu elektroda mencapai potensial dengan nilai tetap (konstan). Waktu respon tidak bergantung pada kondisi percobaan. Untuk tujuan pengukuran waktu respon dari suatu elektroda diharapkan cepat, sehingga makin cepat elektroda memberi respon potensial yang konstan maka makin baik kinerja dari elektroda tersebut. Beberapa faktor yang mempengaruhi waktu respon adalah (Bailey, 1976):

1. Tipe membran, kecepatan dari elektroda yang berbeda dalam merespon secara umum ditunjukkan sebagai berikut: membran padat > membran PVC > membran cair
2. Kecepatan perubahan dari aktivitas larutan, makin cepat pergerakan larutan pada permukaan elektroda membantu untuk mengurangi waktu respon
3. Keberadaan ion pengganggu, secara umum ion pengganggu memperlambat waktu respon

Selain ketiga faktor di atas, waktu respon juga dipengaruhi oleh konsentrasi analit. Semakin besar konsentrasi analit maka

mobilitas ion semakin cepat, sehingga pergerakan ion pada permukaan elektroda akan memberikan waktu respon yang semakin cepat (Evan, 1991).

2.4.4 Usia Pakai

Usia pemakaian suatu ESI menunjukkan berapa lama elektroda tersebut masih mampu digunakan untuk pengukuran, artinya ESI tersebut masih mempunyai karakteristik hampir sama dengan pada saat ESI tersebut dinyatakan baik. Usia pemakaian ditentukan dengan mengukur faktor Nernst ESI pada selang waktu tertentu, apabila faktor Nernst telah menyimpang jauh dari harga teoritisnya sebesar 10% maka ESI tersebut dinyatakan tidak layak digunakan untuk pengukuran (Atikah, 1994).

2.5 Pengaruh Ion Asing dan pH

Pada umumnya, hasil pengukuran tidak selalu memberikan harga faktor Nernst yang sesuai dengan nilai teoritis. Hal itu dapat disebabkan adanya pengaruh dari temperatur, pH dan ion pengganggu (Lynde, 1997).

ESI tidak ada yang hanya merespon ion utama yang ditentukan, namun dapat merespon terhadap ion-ion lain yang terdapat pada cuplikan. Ion asing merupakan ion lain selain ion yang ditentukan yang hadir dalam larutan sampel. Ion asing yang mempengaruhi pengukuran potensial sel disebut ion pengganggu (Buck dan Linder, 2001). Besarnya pengaruh ion pengganggu terhadap ion utama dalam ESI dinyatakan dalam koefisien selektivitas (K).

Pada umumnya dalam larutan tidak hanya terdapat ion utama saja, melainkan terdapat adanya beberapa ion pengganggu. Potensial ESI dengan adanya ion pengganggu dapat diukur dengan menggunakan persamaan Nicolsky-Eisemann pada Persamaan 2.10 berikut ini :

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log(a_A + K_{A,B} a_B^{n/z}) \quad (2.10)$$

dimana E = potensial standar elektroda

E⁰ = konstanta

a_A, a_B = aktivitas ion utama dan ion pengganggu

n, z = muatan ion utama dan ion pengganggu

- A = ion utama
 B = ion pengganggu

Ada dua cara untuk menentukan harga koefisien selektifitas yaitu metode larutan terpisah dan metode larutan tercampur. Metode larutan terpisah merupakan metode yang sangat sederhana. Pada metode larutan terpisah, potensial elektroda diukur dalam larutan yang mengandung ion utama i tanpa adanya ion pengganggu j , kemudian dalam larutan yang mengandung ion pengganggu j tanpa adanya ion utama i (Atikah, 1994). Koefisien selektivitasnya dapat dihitung dengan Persamaan 2.11:

$$K_{A^-,B^-}^{pot} = 10^{\left(\frac{E_B - E_A}{slope}\right)} \quad (2.11)$$

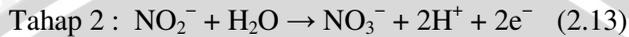
Koefisien selektivitas $K_{A,B}^{pot}$ didefinisikan sebagai ukuran selektivitas dari elektrode untuk ion utama, A (ion yang ditentukan) dengan adanya ion pengganggu, B (Bailey, 1976). Jika $K_{A,B}^{pot} > 1$ maka ESI lebih merespon secara selektif terhadap ion pengganggu B daripada ion utama A. Pada umumnya, $K_{A,B}^{pot} < 1$ yang berarti bahwa ESI lebih merespon secara selektif ion utama A daripada ion pengganggu B (Umezawa, *et al.*, 2000). Semakin tinggi $K_{A,B}^{pot}$, maka semakin besar dampak dari ion pengganggu B.

Penambahan larutan bufer diperlukan pada pengukuran sampel agar diperoleh kestabilan. Tetapi, dengan penambahan bufer dapat menyebabkan kesalahan yang signifikan dengan adanya perubahan potensial sehingga akan berpengaruh terhadap harga faktor Nernst yang diperoleh (Isildak, 2000; Arkadani, *et al.*, 2004).

2.6 Nitrat

Nitrat merupakan bagian dari siklus nitrogen di alam yang sifatnya larut dalam air pada tekanan dan suhu standar. Nitrat dihasilkan dari proses nitrifikasi, yang merupakan proses oksidasi biologi dari ammonia dengan oksigen menjadi nitrit yang dilanjutkan dengan oksidasi nitrit menjadi nitrat. Nitrifikasi melibatkan bakteri nitrifikasi yang merupakan bakteri aerob. Reaksi oksidasi ammonia menjadi nitrit terjadi dengan bantuan bakteri *Nitrosomonas* dan *Nitrosococcus*, sedangkan oksidasi nitrit menjadi nitrat melibatkan bakteri *Nitrobacter*. Reaksi yang terjadi dalam proses nitrifikasi

dapat dituliskan 2 tahap Persamaan 2.12 dan 2.13 sebagai berikut (Bockman dan Granli, 1991):



Proses Oksidasi dari nitrit ke nitrat umumnya berlangsung lebih cepat daripada proses oksidasi dari ammonia ke nitrit. Oleh karena itu, nitrat terakumulasi di lingkungan dan menyebabkan nitrat menjadi senyawa yang paling sering ditemukan di lingkungan.

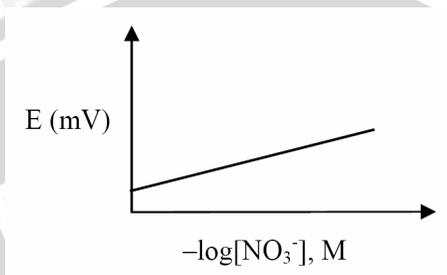
Kadar nitrat dalam daging olahan biasanya dapat digunakan untuk menghambat pertumbuhan bakteri pada daging dan ikan dalam waktu yang singkat. Sering digunakan pada daging yang telah dilayukan untuk mempertahankan warna merah agar tampak selalu segar, misalnya daging kornet, dan sosis (Praputranto, 2005). Sedangkan kadar nitrat yang berlebihan, di dalam tubuh dapat menyebabkan *methaemoglobaenemia* atau sindrom kebiruan pada bayi dan juga kanker perut (Burt, *et al.*, 1992).

Saat ini terdapat enam macam metode standar yang dapat digunakan untuk penentuan nitrat, metode tersebut adalah: pertama metode reduksi kadmium, digunakan untuk konsentrasi nitrat dibawah 0,4 ppm, kedua adalah metode asam khromatopat, digunakan untuk konsentrasi nitrat antara 0,4-22 ppm. Metode ketiga adalah metode reduksi Devarda untuk konsentrasi nitrat lebih besar dari 8,6 ppm, metode keempat adalah metode brusin yang digunakan untuk konsentrasi nitrat antara 0,4-8,6 ppm, sedang metode kelima adalah metode ESI untuk konsentrasi nitrat 0,9-6200 ppm dan metode keenam adalah metode spektrofotometri UV untuk nitrat yang tidak terkontaminasi nitrit, atau yang mengandung bahan organik rendah (Greenberg, *et al.*, 1981).

2.7 Aplikasi ESI Nitrat untuk Penentuan Nitrat dalam Sampel Daging Olahan

Penentuan nitrat dalam makanan secara potensiometri menggunakan ESI nitrat dilakukan dengan metode kurva baku. Penentuan nitrat menggunakan metode kurva baku dilakukan dengan menggunakan potensial sederet larutan sampel yang termasuk dalam rentang konsentrasi Nernstiannya. Nilai potensial yang dihasilkan

dari masing-masing konsentrasi dapat dibuat grafik hubungan E (mV) terhadap $-\log [\text{NO}_3^-]$. Grafik ini dapat digunakan sebagai kurva baku larutan standar yang ditunjukkan Gambar 2.3 sebagai berikut :



Gambar 2.3 Kurva baku penentuan kadar nitrat

Larutan sampel yang akan ditentukan kandungan nitratnya juga diukur nilai potensialnya, kemudian diplotkan pada kurva baku tersebut. Dengan demikian, kandungan nitrat dalam larutan sampel dapat diketahui (Skoog, *et al.*, 1988).

2.8 Penentuan Kadar Nitrat dalam Sampel Daging Olahan Menggunakan Metode Spektrofotometri UV

Prinsip penentuan kadar nitrat dengan metode spektrofotometri UV adalah: ion nitrat direaksikan dengan brusin sulfat dalam larutan asam sulfat akan membentuk warna kuning, dan warna yang terbentuk diamati absorbansinya pada λ 410 nm (APA., *et al.*, dalam Atikah, 1994).

2.9 Analisa Data

Dua istilah yang dihubungkan dengan mutu suatu data pengujian adalah ketepatan (akurasi) dan kecermatan (presisi). Ketepatan menunjukkan seberapa dekat nilai pengujian yang diperoleh atau rata-ratanya dengan nilai benar. Suatu nilai pengujian yang mempunyai kesalahan sistematis kecil disebut memiliki ketepatan yang tinggi. Uji akurasi dilakukan dengan menghitung persen kesalahan terlebih dahulu menggunakan Persamaan 2.14 dan 2.15 (Skoog, *et al.*, 1988) :

$$\%kesalahan = \frac{\bar{x} - x_i}{x} \times 100\% \quad (2.14)$$

$$\%akurasi = 100\% - \%kesalahan \quad (2.15)$$

dengan,

x_t = nilai hasil pengukuran

\bar{x}_t = rata-rata sampel yang diperoleh dari pengukuran

Kecermatan (presisi) digunakan untuk menunjukkan seberapa jauh nilai hasil pengujian suatu ulangan dengan ulangan lainnya. Suatu nilai pengujian yang mempunyai kesalahan acak kecil disebut mempunyai kecermatan yang tinggi (Miller dan Miller, 1991). Uji presisi dilakukan dengan menghitung standar deviasi (simpangan baku) terlebih dahulu dan CV (*Coefficient of variation*) menggunakan Persamaan 2.16 dan 2.17 (Skoog, *et al.*, 1988):

$$SD = \frac{\bar{x} - x_t}{x} \quad (2.16)$$

$$\%CV = \frac{SD \times 100}{x} \quad (2.17)$$

$$\%presisi = 100\% - \%CV \quad (2.18)$$

keterangan :

CV = koefisien variansi

SD = Standar deviasi (simpangan baku)

\bar{x} = nilai pengamatan rata – rata

x_t = nilai data ke t

n = banyaknya data sampel

Semakin kecil nilai koefisien variasi (CV) yang diperoleh maka nilai variasi dari kumpulan nilai pengamatan semakin kecil atau nilai-nilai pengamatan semakin homogen, sebaliknya semakin besar nilai koefisien variasi (CV) yang diperoleh maka nilai variasi dari kumpulan nilai pengamatan semakin besar atau nilai-nilai pengamatan semakin heterogen (Dajan, 1986).

Untuk mengetahui apakah dua metode memiliki selisih yang berarti, $t_{hitung} > t_{tabel}$ maka perlu dilakukan uji t (keberartian). Hipotesis nol (H_0) menyatakan bahwa kedua metode memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata, sedangkan (H_1) menyatakan bahwa kedua metode memberikan hasil yang berbeda

nyata yang dapat ditunjukkan menggunakan Persamaan 2.19 dan 2.20 (Miller dan Miller, 1991):

$$S^2 = \frac{\{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2\}}{n_1 + n_2 - 2} \quad (2.19)$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (2.20)$$

Keterangan:

n = jumlah sampel

\bar{x}_1 = rata-rata sampel yang diperoleh dari metode ke-1

\bar{x}_2 = rata-rata sampel yang diperoleh dari metode ke-2

s_1 = standar deviasi metode ke-1

s_2 = standar deviasi metode ke-2

Nilai t yang diperoleh dari perhitungan kemudian dibandingkan dengan nilai t dari tabel sebaran t , jika nilai $t_{hitung} < t_{tabel}$ maka H_0 diterima, dan sebaliknya. Nilai t_{tabel} untuk $n = 3$, $P = 95\%$ adalah sebesar 2,920 (Miller dan Miller, 1991).

2.10 Hipotesis

1. Kawat Ag/AgCl dapat digunakan sebagai pengganti elektroda pembanding dalam pada pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis.
2. ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan Ag/AgCl sebagai konduktor dapat digunakan untuk menentukan nitrat dalam daging olahan (sosis).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Brawijaya Malang yang dilaksanakan pada bulan Februari hingga Agustus 2008.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat-alat Penelitian

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah: potensio/pH meter merek LH, elektroda pembanding Ag/AgCl, voltmeter, neraca analitik merek Adventurer model AR 2130, motor listrik merek Ikamag RH Janke & Kunkel Ika Labortechnik, alat sentrifugasi, oven, batang pengaduk, statif, baterai, kaca pembesar, botol sampel, botol semprot, sendok takar, kertas lilin, aluminium foil, kertas saring, dan seperangkat alat gelas yang lazim digunakan di laboratorium.

3.2.2 Bahan-bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan antara lain: Aliquat 336-klorida (metiltrioktilamoniumklorida) (Aldrich) sebagai bahan aktif membran, *plasticizer* dioktilftalat (DOP) (Sigma), polimer polivinilklorida (PVC) dengan BM tinggi 160.000 (Sigma), pelarut tetrahidrofuran (THF) (E-Merck), kawat Ag, plastik polietilen (PE) (teknis), kabel koaksial RG-58, KCl (Riedel_de Haen), KNO₃ (Analar), KBr (Bolab GmbH,Bonn), K₂CrO₄ (E-Merck), larutan AgNO₃ (Sigma), larutan HNO₃ pekat (Sigma), H₃PO₄ 85% (Sigma), NaOH (Sigma), alkohol 96 % (teknis), akuades. Semua bahan mempunyai kualitas kemurnian pro analisis, kecuali jika disebutkan lain.

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan mengukur beda potensial antara ESI nitrat tipe kawat terlapis terhadap pengganti elektroda pembanding Ag/AgCl berdasarkan prinsip potensiometri. Evaluasi terhadap karakteristik sifat dasar ESI nitrat tipe kawat terlapis

didasarkan pada harga faktor Nernst. Adapun tahapan penelitian adalah :

1. Preparasi Larutan
 - a. Pembuatan larutan induk KNO_3 1 M dan larutan baku KNO_3 $10^{-8} - 10^{-1}$ M
 - b. Pembuatan larutan KCl 10^{-2} M
 - c. Pembuatan Aliquat 336-nitrat dari Aliquat 336-klorida
 - d. Pembuatan bufer fosfat pH 3-10
 - e. Pembuatan larutan KNO_3 $10^{-1} - 10^{-4}$ M pH 3-10
2. Pembuatan Elektroda
 - a. Pembuatan Ag/AgCl secara elektrolisis dalam larutan KCl 10^{-2} M
 - b. Pembuatan Badan Elektroda
 - c. Pembuatan membran
 - d. Pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor
 - e. Waktu prakondisi dalam larutan KNO_3 10^{-1} M
3. Karakterisasi Dasar ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis
 - a. Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi Linier
 - b. Limit Deteksi
 - c. Waktu Respon
 - d. Usia Pemakaian
 - e. Pengaruh pH
 - f. Koefisien selektifitas
4. Aplikasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk penentuan nitrat dalam daging olahan (sosis).

3.4 Cara Kerja

3.4.1 Preparasi Larutan

3.4.1.1 Pembuatan larutan induk KNO_3 1 M dan larutan baku KNO_3 $10^{-8} - 10^{-1}$ M

Larutan induk KNO_3 1 M dibuat dari padatan KNO_3 (BM : 101,102 g/mol) yang dikeringkan pada suhu 105°C selama 2 jam dalam oven dan didinginkan dalam desikator selama 30 menit, kemudian ditimbang dengan timbangan analitik sejumlah 10,110 gram. Padatan KNO_3 tersebut dilarutkan dengan akuades dalam gelas kimia 50 mL. Setelah larut sempurna, larutan tersebut dipindahkan secara kuantitatif dalam labu takar 100 mL dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas. Larutan dengan konsentrasi yang lebih kecil diperoleh dari pengenceran larutan induk.

3.4.1.2 Pembuatan larutan KCl 10^{-2} M

Larutan kalium klorida 10^{-2} M dibuat dari padatan kalium klorida (BM : 74,55 g/mol) yang dioven selama 2 jam, dimasukkan desikator selama 30 menit kemudian ditimbang sebanyak 0,075 gram yang dilarutkan dengan akuades dalam gelas kimia 50 mL dan diencerkan dengan akuades dalam labu takar 100 mL.

3.4.1.3 Pembuatan larutan aliquat 336-nitrat dari aliquat 336-klorida

Larutan aliquat 336-nitrat dibuat dengan memipet 10 mL larutan aliquat 336-klorida (metiltrioktilamoniumklorida), kemudian dimasukkan dalam corong pisah 50 mL dan diekstraksi dengan 10 mL larutan kalium nitrat 1 M selama 10 menit. Ekstraksi dilakukan sebanyak 6-7 kali ekstraksi sampai fasa air terakhir tidak mengandung ion klorida. Fasa air diuji dengan menambahkan larutan AgNO_3 , jika fasa air masih mengandung ion klorida maka akan terbentuk endapan berwarna putih keruh. Fasa air dipisahkan dengan fasa minyak, selanjutnya fasa minyak disentrifugasi untuk menghilangkan fasa air dan kemudian fasa minyak disimpan dalam wadah tertutup.

3.4.1.4 Pembuatan larutan bufer fosfat

Larutan bufer fosfat dibuat dari 50 mL asam fosfat 0,1 M dalam beaker glass 500 mL yang ditambah dengan 0,1 M NaOH dengan volume tertentu hingga larutan memiliki pH yang ditentukan.

3.4.1.5 Pembuatan larutan KNO_3 10^{-4} - 10^{-1} M pH 3-10

Larutan KNO_3 1 M dipipet 2,5 mL, dimasukkan dalam labu takar 25 mL dan diencerkan dengan bufer fosfat dengan pH sesuai yang diinginkan sehingga dihasilkan larutan KNO_3 10^{-1} M. Pembuatan larutan KNO_3 10^{-2} - 10^{-4} M dibuat dengan cara yang sama dari larutan KNO_3 dengan konsentrasi yang lebih besar.

3.4.2 Pembuatan Elektroda

3.4.2.1 Pembuatan Ag/AgCl secara elektrolisis dalam KCl 10^{-2} M

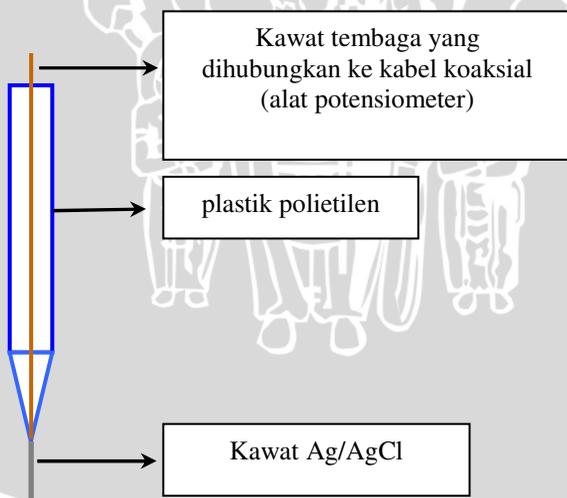
Sebelum dilakukan elektrolisis kawat perak dicuci dengan asam nitrat (HNO_3), selanjutnya dibilas dengan akuades dan dikeringkan dengan alkohol 96%. Pembuatan Ag/AgCl dilakukan dengan elektrolisis dalam larutan KCl 10^{-2} M menggunakan kawat

perak dengan diameter 0,5 mm di anoda dan diameter 0,8 mm di katoda. Elektrolisis dilakukan dengan variasi waktu 1; 1,5; 2; dan 3 menit dengan potensial tetap sebesar 1,5 volt.

Tiap-tiap ESI yang telah dielektrolisis pada berbagai waktu digunakan untuk pengukuran potensial pada sederetan variasi konsentrasi larutan KNO_3 10^{-8} - 10^{-1} M sehingga diperoleh harga faktor Nernst terhadap waktu elektrolisis. Harga faktor Nernst terhadap waktu elektrolisis yang mendekati teoritis 59,2 mV/dekade konsentrasi merupakan waktu elektrolisis yang optimum untuk ESI nitrat yang dihasilkan. Kawat Ag/AgCl dengan waktu elektrolisis optimum akan digunakan pada tahapan penelitian selanjutnya.

3.4.2.2 Pembuatan badan elektroda

Kawat Ag/AgCl hasil preparasi pada 3.4.2.1 ujung atasnya dililitkan/disolder pada kawat tembaga lalu ditutup dengan plastik polietilen (PE) yang bersifat inert. Ujung kawat tembaga bagian atas disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensio/pH meter. Kawat Ag/AgCl bagian ujung bawah dibiarkan terbuka dengan panjang 1,5 cm yang akan dilapisi membran. Skema konstruksi badan elektroda menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor ditunjukkan oleh Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Skema konstruksi badan elektroda menggunakan Ag/AgCl

3.4.2.3 Pembuatan membran

Metode pembuatan membran dikembangkan dari metode Nielsen and Hansen (1976), dengan menghitung harga parameter kelarutan bahan aktif pembentuk membran yang terbuat dari bahan aktif Aliquat 336-nitrat, bahan pendukung polivinilklorida (PVC) dan *plasticizer* dioktilftalat (DOP), dimana komposisi membran yang optimum adalah yang memiliki harga perbedaan parameter kelarutan antara bahan aktif aliquat336-nitrat dan bahan pendukung membran (PVC dan DOP) yang paling kecil ($d_e - d_m$), yang dihitung berdasarkan Persamaan 2.8 dan 2.9.

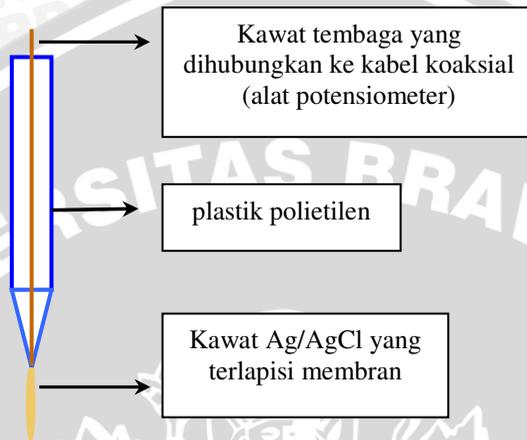
Membran dibuat dengan perbandingan bahan pembentuk membran : THF = 3 g : 9 mL. Aliquat 336-nitrat ditimbang sebanyak 0,12 g, PVC ditimbang sebanyak 1,08 g, dan DOP ditimbang sebanyak 1,8 g dalam gelas kimia, kemudian ditambah 9 mL pelarut THF dan dihomogenkan dengan pengaduk magnet selama 2-3 jam sampai tidak ada gelembung udara.

Pembuatan membran diawali dengan menimbang bahan aktif Aliquat 336-nitrat yang telah dibuat di awal, bahan pendukung polivinilklorida (PVC) dan *plasticizer* dioktilftalat (DOP) dengan perbandingan komposisi % berat Aliquat 336-nitrat : PVC : DOP = 4: 36: 60 yang merupakan komposisi optimum membran ESI nitrat yang telah dibuat oleh (Ikawati, 2008) menggunakan *plasticizer* DBP dalam pelarut THF dengan perbandingan % b/v bahan pembentuk membran : pelarut = 1:3.

3.4.2.4 Pembuatan ESI nitrat tipe kawat berlapis

ESI nitrat tipe kawat berlapis terdiri dari: badan elektroda yang terbuat dari plastik polietilen, membran yang terdiri dari bahan aktif Aliquat 336-nitrat, pendukung campuran polimer polivinilklorida (PVC) dan *plasticizer* dibutillftalat (DOP) dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) serta kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensiometer. Larutan membran yang telah dibuat, dilapiskan pada kawat Ag/AgCl pada ESI dengan cara mencelupkannya dalam larutan membran hingga ketebalan 0,1-0,2 mm. Selanjutnya membran dikeringkan di udara terbuka selama 30 menit yang dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu 50 °C selama 12 jam. ESI didinginkan dan dilakukan karakterisasi berdasarkan parameter-parameter yang telah ditentukan. Potensial larutan ditentukan dengan menggunakan Ag/AgCl sebagai

konduktor. Skema konstruksi ESI nitrat tipe kawat berlapis dengan menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor ditunjukkan oleh Gambar 3.2



Gambar 3.2 Skema konstruksi ESI nitrat tipe kawat berlapis

3.4.2.5 Optimasi waktu prakondisi

Optimasi waktu prakondisi dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu prakondisi optimum yang dibutuhkan ESI untuk menghasilkan respon yang bersifat Nernstian. Sederet variasi konsentrasi larutan kalium nitrat 10^{-8} - 10^{-1} M, masing-masing diukur potensialnya dengan menggunakan ESI nitrat yang telah diprakondisi (direndam) sebelumnya dalam larutan kalium nitrat 0,1 M selama 0,5; 1; 3; 6; 12; dan 24 jam. Selanjutnya dari nilai potensial tersebut ditentukan harga faktor Nernstnya terhadap waktu perendaman. Hasil faktor Nernst yang menunjukkan harga $59,2 \pm 10\%$ mV/dekade konsentrasi adalah waktu perendaman yang diperbolehkan untuk memprakondisi ESI dalam larutan kalium nitrat 0,1 M (Wroblewski, 2005).

3.4.3 Karakterisasi Dasar ESI Nitrat Tipe Kawat Berlapis

3.4.3.1 Faktor Nernst dan rentang konsentrasi linear

Penentuan harga faktor Nernst bertujuan untuk mengetahui apakah suatu ESI mengikuti persamaan Nernst atau tidak. Cara menentukan faktor Nernst adalah dengan menyiapkan sederet variasi konsentrasi larutan KNO_3 , 10^{-8} - 10^{-1} M yang diperoleh dengan

pengenceran larutan baku induk KNO_3 1 M, kemudian dilakukan pengukuran potensial dengan ESI nitrat sebagai elektroda indikator dan elektroda Ag/AgCl sebagai konduktor. Selanjutnya diukur harga potensialnya dengan potensiometer. Pembacaan potensial dilakukan saat alat potensiometer menunjukkan harga potensial yang konstan.

Dari data potensial yang didapatkan, dapat dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$. Grafik yang diperoleh merupakan garis lurus pada selang konsentrasi tertentu. Slope yang dihasilkan merupakan harga faktor Nernst, sedangkan grafik yang berupa garis lurus menunjukkan daerah trayek pengukuran/rentang konsentrasi linear.

3.4.3.2 Limit deteksi

Limit deteksi dari ESI didapatkan dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dengan garis melengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$. Selanjutnya perpotongan kedua garis singgung tersebut ditarik ke bawah hingga diperoleh garis yang tegak lurus terhadap sumbu x , dari garis tersebut dapat diketahui konsentrasi limit deteksi dari ESI.

3.4.3.3 Waktu respon

Pengukuran waktu respon dilakukan untuk mengetahui berapa waktu yang diperlukan oleh ESI agar diperoleh harga potensial yang konstan terhadap waktu. Makin cepat waktu yang diperlukan untuk mencapai harga potensial yang konstan menunjukkan semakin baik kualitas ESI. Oleh karena itu, diperlukan pengukuran potensial terhadap sederet variasi konsentrasi larutan kalium nitrat 10^{-8} - 10^{-1} M. Masing-masing konsentrasi diukur potensialnya tiap selang waktu 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180 detik.

3.4.3.4 Usia pemakaian

Penentuan usia pemakaian ESI dilakukan untuk mengetahui berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur aktivitas ion nitrat. Hal ini dapat diketahui dengan menentukan seberapa jauh harga faktor Nernst telah menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV/dekade konsentrasi. Prosedur penentuan usia pemakaian dilakukan dengan mengukur potensial sederet variasi konsentrasi larutan kalium nitrat 10^{-8} - 10^{-1} M, pada selang waktu 5-10 hari selama 65 hari. Makin jauh penyimpangan

dari harga faktor Nernst teoritis maka elektroda tersebut sudah tidak dapat digunakan lagi.

3.4.3.5 Pengaruh pH

Pengaruh pH terhadap kualitas kinerja ESI nitrat tipe kawat terlapis diketahui dengan melakukan pengukuran pada rentang pH 3-10. Pengukuran pengaruh pH dilakukan dengan mengukur potensial larutan KNO_3 pada rentang konsentrasi yang telah ditentukan sebelumnya yaitu pada $10^{-4} - 10^{-1}$ M pada pH 3-10 yang dibuat dengan penambahan larutan bufer fosfat. Adanya penyimpangan harga faktor Nernst dari harga teoritisnya 59,2 mV/dekade konsentrasi, menunjukkan adanya pengaruh pH terhadap ESI.

3.4.3.6 Koefisien selektifitas

Penentuan koefisien selektifitas pada penelitian ini menggunakan metode larutan terpisah yang dilakukan dengan mengukur potensial larutan yang mengandung ion utama (NO_3^-) pada rentang konsentrasi linear yang telah ditentukan sebelumnya, yaitu pada larutan KNO_3 dengan konsentrasi 10^{-4} – 10^{-1} M. Selanjutnya, dilakukan pula pengukuran potensial pada larutan KBr dan K_2CrO_4 yang merupakan larutan pengganggu, dengan konsentrasi yang sama dengan konsentrasi ion utama yaitu 10^{-4} – 10^{-1} M. Selanjutnya ditentukan koefisien selektifitas berdasarkan Persamaan 2.11.

3.4.4 Aplikasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Nitrat dalam Sampel Daging Olahan

3.4.4.1 Pembuatan kurva baku larutan KNO_3

Penentuan kadar nitrat dalam sampel daging olahan ditentukan dengan cara membuat kurva baku E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$ terlebih dahulu. Kurva baku dibuat dengan mengukur potensial dari larutan KNO_3 pada rentang konsentrasi yang responnya masih bersifat *Nernstian* atau pada kisaran konsentrasi linier yaitu dari konsentrasi 10^{-4} – 10^{-1} M atau setara dengan 6,2–6200 ppm nitrat menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis.

3.4.4.2 Preparasi sampel daging olahan

Sampel daging olahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sosis. Sosis dihaluskan dengan mortar, ditimbang sebanyak 5

g, ditambahkan dengan 50 mL akuades, kemudian dihomogenkan menggunakan magnet stirer dengan pemanasan $<60^{\circ}\text{C}$ (Mc Neal, 1990). Larutan yang telah dihomogenkan, disentrifugasi dan disaring menggunakan kertas saring sehingga diperoleh larutan sampel yang jernih. Larutan sampel tersebut dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu takar 100 mL, diencerkan dengan akuades sampai tanda batas dan dihomogenkan.

3.4.4.3 Penentuan kadar nitrat dalam sampel sosis dengan metode Potensiometri

Larutan sampel hasil preparasi 3.4.4.2 dimasukkan dalam botol film sebanyak 20 mL, kemudian dilakukan pengukuran potensial terhadap sampel tersebut. Potensial yang didapatkan dari pengukuran, diekstrapolasikan ke sumbu x pada kurva baku yang telah dibuat sehingga dapat diketahui kadar nitrat yang terkandung dalam sampel daging olahan.

3.4.4.4 Penentuan Kadar Nitrat dalam Sampel Sosis dengan Metode Spektrofotometri UV-Vis

Larutan sampel hasil preparasi pada 3.4.4.2 diambil 5 mL, kemudian ditambah dengan 0,5 mL brusin sulfat 2% dan ditambah 5 mL H_2SO_4 1 M. Selanjutnya dikocok sampai homogen dan didiamkan selama 30 menit, kemudian diukur nilai absorbansinya pada panjang gelombang maksimum 410 nm pada larutan yang berwarna kuning.

3.4.5 Analisa Data

3.4.5.1 Uji presisi dan akurasi ESI nitrat pada penentuan nitrat dalam sampel daging olahan

Uji presisi dapat dilakukan dengan menentukan persen presisi berdasarkan Persamaan 2.16-2.18.

Sedangkan untuk uji akurasi dapat dilakukan dengan menentukan persen akurasi berdasarkan Persamaan 2.14 dan 2.15.

Data hasil pengukuran penentuan nitrat dalam sampel pupuk secara potensiometri dan spektrofotometri UV-Vis dihitung besarnya % kesalahan untuk menentukan akurasi, *coefficient of variation* (CV) untuk menentukan presisi. Perhitungannya menggunakan rumus pada Persamaan 2.16 – 2.17.

3.4.5.2 Uji t

Uji t dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode memiliki selisih yang berarti, $t_{hitung} > t_{tabel}$. Dalam uji ini, diambil hipotesis nol (H_0) yang menyatakan bahwa kedua metode memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata, sedangkan (H_1) menyatakan bahwa kedua metode memberikan hasil yang berbeda nyata. Uji t dilakukan berdasarkan Persamaan 2.19 dan 2.20. Nilai t yang diperoleh dari perhitungan kemudian dibandingkan dengan nilai t dari tabel sebaran t, jika nilai $t_{hitung} < t_{tabel}$ maka H_0 diterima, dan sebaliknya. Nilai t_{tabel} untuk $n = 3$, $P = 95\%$ adalah sebesar 2,920 (Miller dan Miller, 1991).



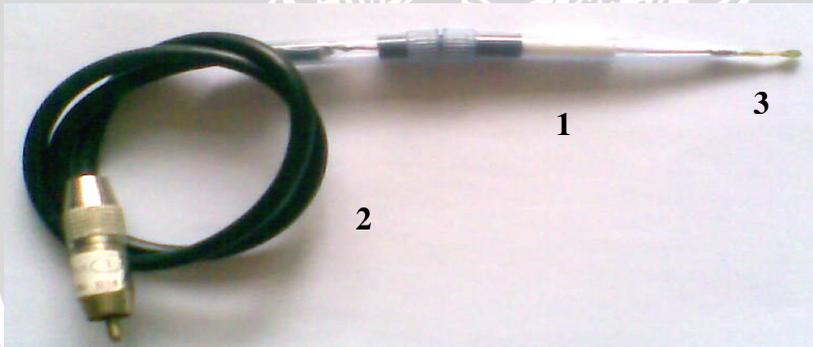
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini dijelaskan hasil penelitian yang dibagi dalam tiga bagian. Bagian pertama meliputi konstruksi ESI yang dihasilkan, hasil optimasi waktu elektrolisis, dan optimasi waktu prakondisi. Bagian kedua merupakan karakterisasi sifat dasar ESI nitrat tipe kawat terlapis. Bagian ketiga merupakan pengaruh ion asing (selektivitas), pH, dan aplikasi ESI nitrat tipe kawat terlapis untuk penentuan nitrat dalam daging olahan.

1.1 Pembuatan ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis dengan *Plasticizer* DOP Menggunakan Ag/AgCl Sebagai Konduktor

4.1.1 Konstruksi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis dengan Konduktor Ag/AgCl

ESI nitrat tipe kawat terlapis yang dihasilkan dalam penelitian ini ditunjukkan seperti pada Gambar 4.1:



Gambar 4.1 Konstruksi ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan konduktor Ag/AgCl

ESI nitrat tipe kawat terlapis yang dihasilkan dalam penelitian ini dibuat dengan menggunakan kawat Ag/AgCl, hasil dari proses elektrolisis kawat Ag. ESI nitrat tipe kawat terlapis yang dihasilkan dibuat dari badan elektroda berupa plastik polietilen (PE) (1) yang dihubungkan dengan kabel koaksial RG 58 (2) dengan kawat Ag/AgCl bermembran (3). Konstruksi ESI nitrat tipe kawat terlapis

yang dihasilkan berukuran kecil dan sederhana, sehingga mempermudah untuk analisis lapang.

1.1.1 Optimasi Waktu Elektrolisis

Dalam pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis ini digunakan Ag/AgCl sebagai konduktor. Kawat Ag/AgCl merupakan salah satu konduktor yang dapat digunakan untuk menggantikan sistem elektroda pembanding dalam pada ESI (Hulanicki dan Trojanowicz, 1976). Kawat Ag/AgCl dapat digunakan sebagai konduktor dalam pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis dikarenakan kawat tersebut dapat menghantarkan arus listrik, yang ditunjukkan dengan adanya harga konduktansi molar (Λ) sebesar $0,0141\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ (Barrow, 1988). Konduktansi molar dapat diperoleh dari Persamaan 4.1 berikut (Barrow, 1988):

$$\Lambda = \frac{10^{-3} m^3 L^{-1}}{c} \kappa \quad (4.1)$$

Keterangan:

Λ = konduktansi molar

κ = konstanta konduktivitas elektrolit

c = konsentrasi larutan elektrolit ($\text{KCl } 10^{-2}\text{M}$)

Kawat Ag/AgCl diperoleh dari elektrolisis kawat Ag dicelupkan dalam larutan KCl 10^{-2} M. Untuk mengetahui waktu elektrolisis yang optimum, maka dilakukan elektrolisis pada berbagai variasi waktu. Waktu yang diperlukan untuk elektrolisis akan mempengaruhi jumlah endapan yang dihasilkan, yang dapat berpengaruh terhadap faktor Nernst, sehingga waktu optimum elektrolisis dapat ditentukan dari harga faktor Nernst yang dihasilkan. Semakin lama waktu (t), maka endapan (w) yang dihasilkan akan semakin banyak, dengan arus (i) konstan. Pernyataan tersebut dapat dituliskan dengan Persamaan 4.2:

$$w = \frac{e \cdot i \cdot t}{96500} \quad (4.2)$$

Keterangan:

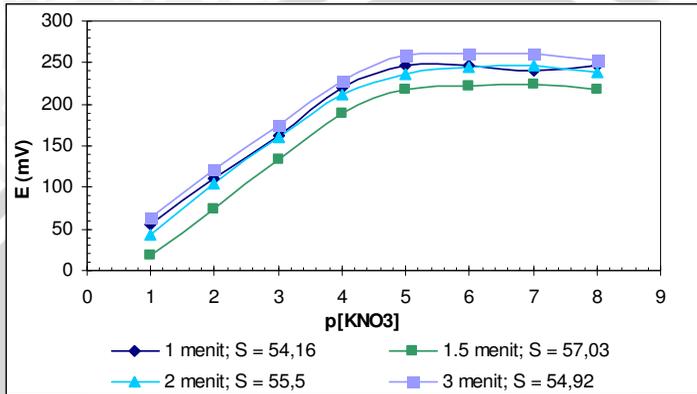
W = massa (gram)

$e = \frac{Ar}{\text{valensi}}$ (C)

i = arus (Ampere)

t = waktu (s)

Hasil penentuan faktor Nernst terhadap ESI dengan variasi waktu elektrolisis disajikan pada Gambar 4.2 dan Tabel 4.1. Sedangkan data selengkapnya disajikan dalam Lampiran L.4.2.



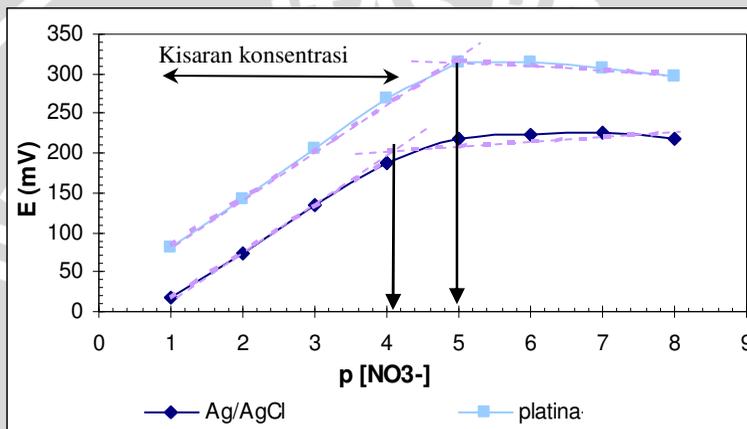
Gambar 4.2 Kurva variasi waktu elektrolisis terhadap harga faktor Nernst

Tabel 4.1 Variasi waktu elektrolisis terhadap karakteristik ESI

Waktu elektrolisis (menit)	Karakteristik ESI		
	Faktor Nernst (mV/dekade)	Konsentrasi linier (M)	Limit Deteksi (M)
1	54,16	$1.10^{-4} - 1.10^{-1}$	10^{-4}
1,5	57,03	$1.10^{-4} - 1.10^{-1}$	10^{-4}
2	55,5	$1.10^{-4} - 1.10^{-1}$	10^{-4}
3	54,92	$1.10^{-4} - 1.10^{-1}$	10^{-4}

Dari Gambar 4.2 dan Tabel 4.1 dapat dinyatakan bahwa waktu elektrolisis dengan harga faktor Nernst yang paling mendekati harga teoritis adalah pada waktu elektrolisis selama 1,5 menit. Makin lama waktu elektrolisis, maka AgCl yang terendapkan pada kawat Ag akan semakin banyak sehingga endapan AgCl pada permukaan kawat akan semakin rapat yang akan berpengaruh terhadap faktor Nernst yang dihasilkan. Tetapi jika waktu elektrolisis terlalu lama, maka endapan AgCl pada kawat akan terlalu tebal dan rapat sehingga akan memperbesar jarak antara membran dengan kawat yang mengakibatkan harga faktor Nernst semakin menurun (Agustina, *et al.*, 2006). Didapatkan waktu elektrolisis optimum pada kawat Ag/AgCl untuk pembuatan ESI nitrat tipe kawat terlapis adalah pada elektrolisis selama 1,5 menit dengan harga faktor Nernst paling mendekati teoritis yaitu sebesar 57,03 mV/dekade konsentrasi.

Harga faktor Nernst yang dihasilkan dari optimasi waktu elektrolisis yang dilakukan pada ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan konduktor Ag/AgCl, selanjutnya dibandingkan dengan harga faktor Nernst pada ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan platina sebagai konduktor yang dibuat oleh Ikawati (2008) dengan komposisi membran yang sama menggunakan *plasticizer* DBP. Perbandingan faktor Nernst kedua ESI tersebut disajikan dalam Gambar 4.3 dan Tabel 4.2.



Gambar 4.3 Perbandingan faktor Nernst ESI nitrat tipe kawat terlapis

Tabel 4.2 Perbandingan karakteristik ESI berdasar konduktor dan *plasticizer*

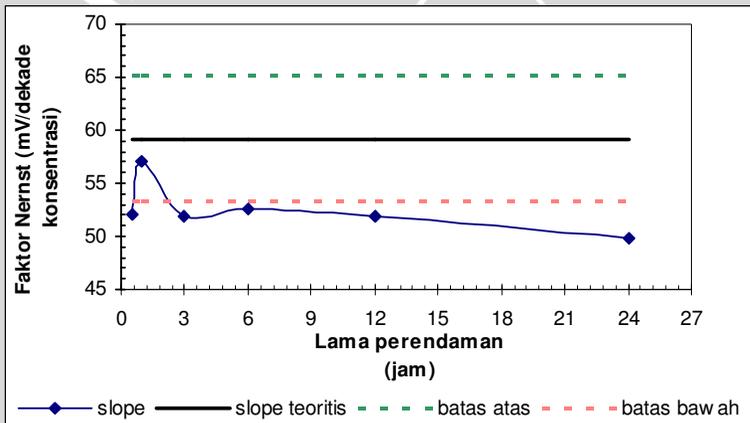
Konduktor dan <i>plasticizer</i>	Karakteristik ESI		
	Faktor Nernst (mV/dekade)	Konsentrasi linier (M)	Limit Deteksi (M)
Platina-DBP	59,14	$1.10^{-5} - 1.10^{-1}$	1.10^{-5}
Ag/AgCl-DOP	57,24	$1.10^{-4} - 1.10^{-1}$	1.10^{-4}

Berdasarkan Gambar 4.3 dan Tabel 4.2 diketahui bahwa ESI nitrat dengan konduktor Ag/AgCl memberikan harga faktor Nernst yang lebih rendah dibandingkan ESI nitrat dengan konduktor platina, sehingga dapat dinyatakan ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan konduktor platina memiliki kinerja yang lebih baik daripada ESI nitrat dengan konduktor Ag/AgCl. Hal ini disebabkan adanya endapan AgCl yang mengakibatkan konduktivitas dari ESI yang dihasilkan semakin menurun sehingga harga faktor Nernst yang

dihasilkan juga semakin kecil. Endapan AgCl dapat menghambat terjadinya transfer elektron karena AgCl merupakan suatu senyawa yang memiliki hambatan listrik sehingga akan mengurangi konduktivitas dari Ag.

4.1.3 Optimasi Waktu Prakondisi

ESI nitrat sebelum digunakan dalam pengukuran, perlu diprakondisi dengan merendam ESI dalam larutan yang mengandung ion nitrat. Hasil pengukuran potensial dari larutan KNO_3 pada kisaran konsentrasi 10^{-4} – 10^{-1} M, dengan menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis yang telah diprakondisi dalam larutan KNO_3 0,1 M pada berbagai waktu disajikan pada Gambar 4.4. Sedangkan data selengkapnya disajikan dalam Lampiran L.4.1.



Gambar 4.4 Kurva pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst

Data pada Gambar 4.4 menunjukkan bahwa lama perendaman ESI dalam larutan KNO_3 0,1 M yang menghasilkan sifat *Nernsian* adalah 1 jam, karena dalam rentang waktu tersebut harga faktor Nernst ESI nitrat masih dalam rentang harga teoritis. Pada saat perendaman 1 jam, air yang ada telah cukup untuk terjadinya disosiasi sehingga telah terjadi kesetimbangan pertukaran ion antara ion nitrat dalam larutan dengan ion nitrat dalam membran yang mengakibatkan dihasilkannya ESI dengan faktor Nernst mendekati teoritis.

Perendaman kurang dari 1 jam memberikan harga faktor Nernst yang menyimpang dari harga teoritis. Hal ini disebabkan

proses disosiasi bahan aktif membran membutuhkan adanya air dalam jumlah yang sedikit untuk mencapai kesetimbangan. Jika jumlah air belum mencukupi kebutuhan membran melakukan proses disosiasi, maka reaksi pertukaran ion belum dapat mencapai kesetimbangan sehingga dihasilkan respon potensial yang tidak *Nernstian*.

Perendaman lebih dari 1 jam mengakibatkan jumlah air yang berada pada antarmuka terlalu banyak. Pada penelitian ini membran bermuatan tetap (+) yang sudah berikatan dengan NO_3^- yang akan ditukarkan dengan NO_3^- dalam larutan analit. Nitrat yang bermuatan (-) pada membran akan menarik ion bermuatan (+) yang berasal dari air. Larutan analit yang digunakan merupakan larutan KNO_3 encer dengan konsentrasi 10^{-1} M, sehingga dalam larutan analit jumlah ion dengan muatan (+) yang berasal dari air mendominasi ion nitrat yang bermuatan (-). Jumlah ion dengan muatan (+) dari air akan menghalangi ion NO_3^- yang akan berdifusi ke dalam membran (Shaw, 1980), akibatnya membran sulit mengadakan petukaran ion karena terhalang oleh adanya air. Hal ini dapat mengurangi sensitivitas pada membran. Selain menyediakan air untuk proses disosiasi, perendaman juga difungsikan untuk menghilangkan impuritis berupa ion Cl^- yang berasal dari aliquat 336-klorida, yang mungkin masih terdapat pada membran (Watoni, *et al.*, 2007) dan juga menjenuhkan membran terhadap ion yang akan disensor.

4.2 Karakterisasi Dasar ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

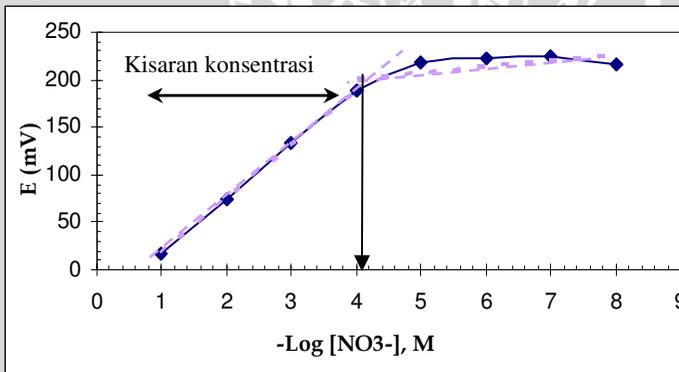
Karakteristik sifat dasar ESI nitrat tipe kawat terlapis menentukan ukuran kinerja ESI nitrat yang ditunjukkan oleh beberapa parameter yaitu: faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon dan usia pemakaian.

4.2 1 Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi Linier

Hasil pengukuran potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis yang menyatakan harga faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier, dan batas deteksi ditunjukkan pada tabel pada Tabel 4.3 dan Gambar 4.5. Data dalam Tabel 4.3 menunjukkan bahwa ESI nitrat tipe kawat terlapis yang telah dibuat bersifat *Nernstian* karena menghasilkan harga faktor Nersnt dalam rentang teoritisnya yaitu $57,2 \pm 0,38$ mV/dekade konsentrasi. Kisaran konsentrasi liniernya cukup panjang yaitu pada konsentrasi 10^{-4} – 10^{-1} M atau setara dengan 6,2– 6200 ppm nitrat

Tabel 4.3 Potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis

[NO ₃ ⁻] (M)	p[NO ₃ ⁻]	E (mV) ESI nitrat tipe kawat terlapis			
		1	2	3	Rerata
1.10 ⁻⁸	8	216	218	218	217,3±1,15
1.10 ⁻⁷	7	225	223	225	224,3±1,15
1.10 ⁻⁶	6	224	224	223	223,7±0,58
1.10 ⁻⁵	5	216	219	219	218,0±1,73
1.10 ⁻⁴	4	189	187	190	188,7±1,53
1.10 ⁻³	3	133	134	136	134,3±1,53
1.10 ⁻²	2	73	75	76	74,7±1,53
1.10 ⁻¹	1	17	17	20	18,0±1,73
Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi) =		57,6	56,9	57	57,2±0,38
E° =		-41	-39	-37	-39
Kisaran konsentrasi =		1.10 ⁻⁴ ~1.10 ⁻¹ M atau setara dengan 6,2~6200 ppm			
S.D.slope=		0,38			
%S.D.slope relatif =		0,66			



Gambar 4.5 Kurva E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$ untuk penentuan kisaran konsentrasi dan batas deteksi ESI nitrat tipe kawat terlapis.

ESI nitrat tipe kawat terlapis yang telah dibuat memiliki harga faktor Nernst, kisaran konsentrasi pengukuran, dan limit deteksi yang lebih rendah jika dibandingkan elektroda yang telah dibuat sebelumnya oleh Ikawati (2008).

Kedapatulangan (reproduksibilitas) dari ESI nitrat tipe kawat terlapis ditentukan untuk mengetahui apakah ESI nitrat tersebut pembuatannya dapat diulang dengan baik. Semakin kecil harga

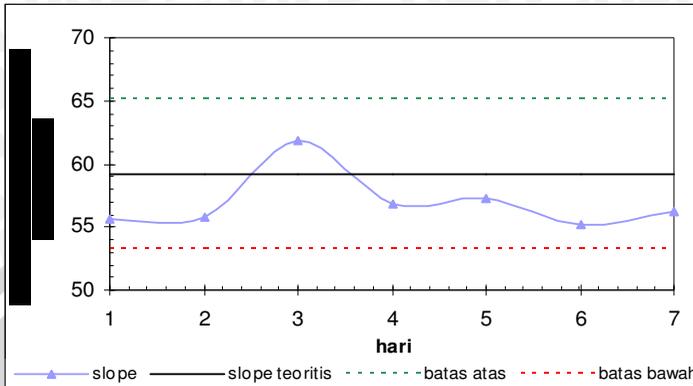
simpangan baku yang diperoleh maka semakin baik kedapatulangan (reproduksibilitas) yang dihasilkan. Harga simpangan baku (SD) yang terukur adalah 0,38 dan persen kesalahan dari hara faktor nernst (%SD) yang terukur adalah 0,66%. Harga SD dan %SD yang kecil tersebut menunjukkan bahwa pembuatan ESI nitrat memiliki kedapatulangan yang baik.

Untuk mengetahui kestabilan harga respon potensial ESI dari setiap selang pengukuran, maka dilakukan pengukuran potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis selama 7 hari dalam minggu pertama pembuatan. Hasil rata-rata pengukuran tersebut disajikan dalam Tabel 4.4 dan Gambar 4.6.

Tabel 4.4 Hasil rata-rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI nitrat tipe kawat terlapis selama 7 hari

[NO ₃ ⁻] (M)	E (mV) ESI nitrat pada hari ke-						
	1	2	3	4	5	6	7
1.10 ⁻⁸	200,7	180,7	196,3	171	217	175,3	144
1.10 ⁻⁷	207,7	195,3	187,3	185	224,7	180,7	149,3
1.10 ⁻⁶	205,3	196	108	186,3	223	182,3	152
1.10 ⁻⁵	198	194,3	177	183,7	218,7	182	151
1.10 ⁻⁴	176,7	175	157,3	166,7	188,7	175,3	123,7
1.10 ⁻³	125	125,7	78,3	120,3	134,3	122,3	73,3
1.10 ⁻²	65,7	65,7	18,3	55,3	74	65,7	17,3
1.10 ⁻¹	11	9	-28,7	-1	18	10	-45
Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi) =	55,64	55,8	61,8	56,81	57,24	55,25	56,21
E° =	-44,5	-45,7	-98,2	-56,7	-39,4	-44,8	-98,2
koef. Regresi=	0,9994	0,999	0,9867	0,9962	0,9996	0,9998	0,9978

Berdasarkan data Tabel 4.4 dan Gambar 4.6 Potensial elektroda standar (E°) dari ESI yang diukur memiliki harga yang berbeda-beda tiap kali pengukuran. Harga E° akan berpengaruh terhadap persamaan Nernst, sehingga untuk mengetahui kestabilan harga E° maka perlu dilakukan pengukuran potensial selama 7 hari yang dilakukan mulai dari hari pertama ESI dibuat sampai hari ke-7.



Gambar 4.6 Kurva pengukuran potensial ESI nitrat selama 7 hari

Pada Tabel 4.5 disajikan persamaan Nernst yang dihasilkan dari pengukuran potensial tiap selang waktu pengukuran 24 jam selama 7 hari pertama.

Tabel 4.5 Persamaan Nernst tiap selang waktu pengukuran 24 jam

percobaan	t (jam)	Persamaan Nernst
1	awal	$E = -44,5 + 55,64 \log a_{\text{nitrat}}$
2	awal + 24	$E = -45,7 + 55,8 \log a_{\text{nitrat}}$
3	awal + 48	$E = -98,2 + 61,8 \log a_{\text{nitrat}}$
4	awal + 72	$E = -56,7 + 56,81 \log a_{\text{nitrat}}$
5	awal + 96	$E = -39,4 + 57,24 \log a_{\text{nitrat}}$
6	awal + 120	$E = -44,8 + 55,25 \log a_{\text{nitrat}}$
7	awal + 144	$E = -98,2 + 56,21 \log a_{\text{nitrat}}$

Berdasarkan data pada Tabel 4.5 dapat ditentukan persamaan Nernts sebagai fungsi waktu (t) dengan perhitungan yang ditunjukkan pada lampiran (L.5.1) sehingga diperoleh Persamaan 4.3 berikut:

$$\Delta E^o = (44,5 - 0,275 t) \text{ mV/jam} \quad (4.3)$$

Persamaan tersebut menyatakan bahwa setiap pengukuran konsentrasi larutan baku nitrat dengan ESI nitrat tipe kawat terlapis, terjadi perubahan harga E_o sebesar 0,275 mV/jam selama kurun waktu 7 hari (144 jam) dalam minggu pertama pembuatan elektroda tersebut. Perubahan ini cukup kecil, menunjukkan respon potensial yang ditimbulkan cukup stabil. Berdasarkan data Tabel 4.5 dapat ditunjukkan bahwa harga faktor Nernst yang diperoleh masih memberikan nilai yang cukup konstan. Perubahan harga E_o dapat

diatasi dengan prakondisi ESI nitrat dalam larutan ion nitrat agar diperoleh respon potensial yang stabil (Rundle, 2000).

4.2.2 Limit Deteksi

Harga batas deteksi ESI nitrat merupakan konsentrasi terendah dari ion nitrat yang dapat direspon oleh elektroda. Semakin tinggi kepekaan dari suatu elektroda, maka konsentrasi batas deteksinya akan semakin rendah. Hasil penentuan kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi pengukuran ditunjukkan pada Gambar 4.5. Hasil ekstrapolasi titik potong kedua garis singgung pada Gambar 4.5 diperoleh konsentrasi batas deteksi ESI nitrat tipe kawat terlapis sebesar 10^{-4} M atau setara dengan 6,2 ppm nitrat yang merupakan konsentrasi terendah dari ion nitrat yang dapat direspon oleh ESI nitrat tipe kawat terlapis. Batas deteksi pengukuran yang cukup rendah tersebut memungkinkan ESI nitrat tipe kawat terlapis digunakan untuk analisis renik.

4.2.3 Waktu Respon

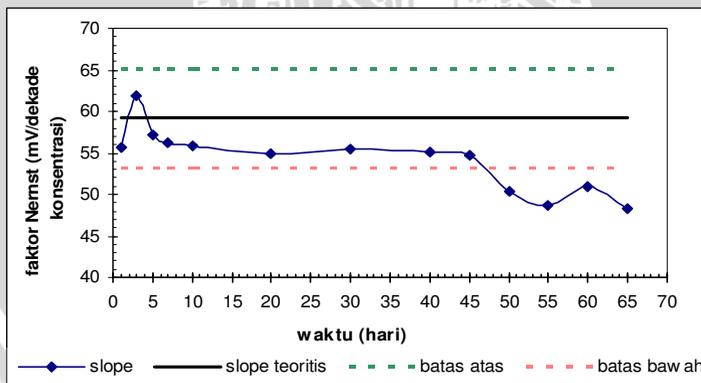
Waktu respon merupakan waktu yang diperlukan suatu ESI untuk memberikan potensial yang konstan. Semakin cepat elektroda tersebut memberikan respon potensial yang konstan, maka akan semakin baik elektroda tersebut. Setiap elektroda membutuhkan waktu yang berbeda untuk dapat merespon ion-ion dalam larutan, tergantung cepat tidaknya terjadi kesetimbangan dalam larutan yang diukur. Sedangkan lama waktu respon yang dibutuhkan oleh ESI nitrat tipe kawat terlapis agar diperoleh harga potensial yang tetap terhadap waktu, ditunjukkan oleh Gambar 4.7 dan Tabel 4.6.

Pada Gambar 4.7 dan Tabel 4.6 menunjukkan bahwa waktu respon ESI nitrat tipe kawat terlapis pada konsentrasi terendah dari kisaran konsentrasi 1.10^{-4} – 1.10^{-1} M yang masih memberikan respon *Nernstian* adalah 30 detik. Hal ini menunjukkan bahwa ESI yang dihasilkan memiliki waktu respon yang cukup bagus karena memberikan potensial ESI berharga konstan dalam waktu yang relatif cepat (< 1 menit). Waktu respon dari ESI nitrat tipe kawat terlapis diharapkan cepat karena semakin cepat elektroda tersebut memberi respon potensial konstan maka semakin baik kinerja dari elektroda tersebut. Sehingga ESI ini dapat digunakan untuk tujuan pengukuran.

Aliquat 336-nitrat ketika berada pada antarmuka (membran dengan larutan) akan berinteraksi dengan air (pada saat prakondisi) sehingga terjadi disosiasi membentuk RR_3N^+ dan NO_3^- . NO_3^- yang berada pada antarmuka akan bertukar dengan NO_3^- yang berada pada larutan analit untuk mencapai kesetimbangan membentuk aliquat 336-nitrat kembali. Pertukaran ini dapat terjadi karena adanya perbedaan konsentrasi antara NO_3^- yang berada pada antarmuka dengan NO_3^- yang berada pada larutan analit. Jika jumlah NO_3^- pada larutan analit besar maka kesetimbangan dapat terjadi dengan cepat, tapi sebaliknya jika jumlah NO_3^- pada larutan analit semakin sedikit maka kesetimbangan semakin lama terjadi. Sehingga dapat dinyatakan bahwa semakin besar konsentrasi larutan analit maka semakin cepat waktu responnya.

4.2.4 Usia Pemakaian

Uji karakteristik usia pakai dilakukan dengan mengukur potensial ESI nitrat tipe kawat berlapis pada larutan KNO_3 pada selang waktu tertentu selama 65 hari sehingga akan didapatkan harga faktor Nernst terhadap waktu. Gambar 4.8 menunjukkan hasil penentuan hubungan antara harga faktor Nernst terhadap waktu (hari). Sedangkan data selengkapnya disajikan dalam Lampiran L.4.4. Pada Gambar 4.8 menunjukkan bahwa harga faktor Nernst berubah terhadap waktu. Pada hari ke-45 ESI nitrat memberikan harga faktor Nernst yang masih berada pada rentang harga faktor Nernst teoritisnya (53,3 - 65,1 mV/dekade konsentrasi).



Gambar 4.8 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari)

Sedangkan pada hari ke-50 ESI nitrat sudah tidak berada pada rentang harga faktor Nernst teoritisnya. Tetapi sampai hari ke 65 harga koefisien korelasi (r) masih menunjukkan kelinieran hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{NO}_3^-]$ sebesar 0,9954. Harga r tersebut lebih besar dari harga r tabel ($r_{\text{tabel}} = 0,9000$) sehingga potensial yang terukur masih mempunyai hubungan linier dengan $-\log[\text{NO}_3^-]$. Ditinjau dari harga r tersebut, dapat dinyatakan bahwa ESI nitrat tipe kawat terlapis yang telah dibuat masih dapat digunakan hingga hari ke 65, tetapi sensitivitas berkurang karena harga faktor Nernst yang menyimpang dari teoritisnya.

Perubahan harga faktor Nernst yang cenderung menurun dari waktu ke waktu menunjukkan bahwa sensitivitas ESI nitrat juga menurun dari waktu ke waktu. Tetapi setelah dibandingkan dengan ESI nitrat tipe kawat terlapis menggunakan konduktor Pt milik Ikawati (2008), dapat dinyatakan bahwa penggunaan *plasticizer* yang berbeda dapat memberikan karakteristik sifat dasar yang berbeda meskipun perbandingan komposisi bahan membran sama. *Plasticizer* DOP yang memiliki sifat hidrofobisitas yang lebih tinggi dapat memberikan keunggulan usia pemakaian yang lebih lama daripada *plasticizer* DBP.

4.3 Pengaruh Ion Asing (Selektivitas) Terhadap Kinerja ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Pengaruh ion asing (selektivitas) terhadap kinerja ESI Nitrat dilakukan dengan metode larutan terpisah. Dalam metode ini pengukuran dilakukan pada larutan ion utama yaitu NO_3^- dan larutan ion asing yaitu Br^- dan CrO_4^{2-} secara terpisah pada masing-masing larutan dengan konsentrasi 10^{-4} - 10^{-1} M. Setelah didapatkan data potensial dari masing-masing ion yang diukur, maka dapat dihitung harga koefisien selektifitas ion Br^- dan CrO_4^{2-} terhadap ion NO_3^- , berdasarkan Persamaan 4.5.

$$K_{\text{NO}_3^-, X^-}^{\text{pot}} = 10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{\text{slope}}\right)} \quad (4.5)$$

Ion asing dinyatakan sebagai pengganggu jika harga koefisien selektifitas yang dihasilkan ($K_{A,B}^{\text{pot}} > 1$) dan tidak mengganggu jika

$$K_{A,B}^{\text{pot}} < 1 \text{ (Wroblewsky, 2005).}$$

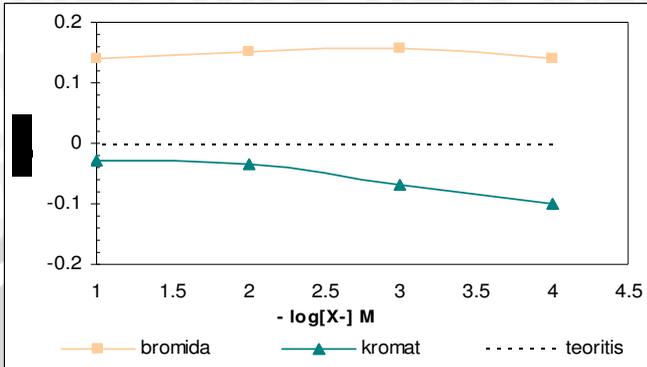
Hasil dari penentuan harga koefisien selektifitas ditunjukkan pada Tabel 4.7 dan Gambar 4.9

Tabel 4.7. Harga koefisien selektifitas ($K_{A,B}^{pot}$) ESI nitrat tipe kawat terlapis

[NO ₃ ⁻] M	p [NO ₃]	$K_{NO_3^-, X^-}^{pot}$ ESI nitrat terhadap ion	
		CrO ₄ ²⁻	Br ⁻
1.10 ⁻⁴	4	0,80±0,00	1,38±0,58
1.10 ⁻³	3	0,85±0,58	1,44±0,58
1.10 ⁻²	2	0,92±1,00	1,42±0,58
1.10 ⁻¹	1	0,94±0,58	1,38±1,00
Rata-rata ± SD $K_{NO_3^-, X^-}^{pot}$		0,88±0,54	1,40±0,68

Berdasarkan data Tabel 4.7 dan Gambar 4.9 dapat diketahui bahwa ion bromida sedikit mengganggu kinerja ESI Nitrat tipe kawat terlapis pada rentang pengukuran konsentrasi 1.10⁻⁴ – 1.10⁻¹ M, yang ditunjukkan dengan harga koefisien selektivitas ($K_{A,B}^{pot}$) ESI Nitrat terhadap ion bromida lebih dari satu yaitu sebesar 1,40 ± 0,68. ESI akan lebih selektif terhadap anion hidrofobik. Ion Br⁻ bersifat lebih hidrofobik daripada ion NO₃⁻ sehingga respon ESI terhadap ion Br⁻ akan lebih besar daripada respon ESI terhadap ion NO₃⁻. Anion yang lebih hidrofobik memiliki energi bebas transpor dan entalpi hidrasi yang lebih kecil sehingga anion tersebut lebih mudah bergerak dalam membran (Vetrida, 2008).

Ion CrO₄²⁻ memiliki harga koefisien selektifitas yang kurang dari satu yaitu sebesar 0,88±0,54, sehingga dinyatakan bahwa ion CrO₄²⁻ tidak mengganggu kinerja ESI nitrat tipe kawat terlapis. Hal itu disebabkan ion CrO₄²⁻ bersifat lebih hidrofilik karena ion CrO₄²⁻ memiliki muatan -2. Akibatnya ESI kurang merespon terhadap ion CrO₄²⁻.



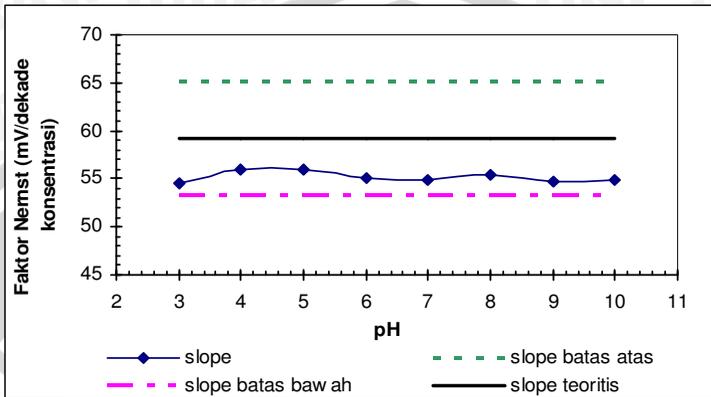
Gambar 4.9 Kurva pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI nitrat tipe kawat terlapis

Smith (1977) menyatakan bahwa ΔH^o_{hyd} berbanding terbalik dengan jari-jari ion dan berbanding lurus dengan kuadrat kerapatan muatan. Maka dapat dinyatakan bahwa ΔH^o_{hyd} dipengaruhi oleh jari-jari ion dan kerapatan muatan. Semakin besar jari-jari suatu ion maka ΔH^o_{hyd} makin kecil dan semakin besar kerapatan muatan suatu ion maka ΔH^o_{hyd} semakin besar. Jika ΔH^o_{hyd} besar maka akan menyebabkan mobilitas ion-ion menjadi kecil karena ΔH^o_{hyd} berbanding terbalik dengan mobilitas ion tersebut. Karena itu, anion yang paling hidrofobik dan memiliki jari-jari besar akan memiliki harga ΔH^o_{hyd} kecil sehingga mudah berikatan dengan gugus aktif membran. Hal itulah yang menyebabkan membran lebih mudah merespon ion Br^- sehingga Br^- digolongkan sebagai ion pengganggu terhadap kinerja ESI nitrat tipe kawat terlapis. Sehingga dapat disimpulkan urutan selektivitas ESI nitrat terhadap ion asing adalah $\text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-}$.

4.4 Pengaruh pH Terhadap Kinerja ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

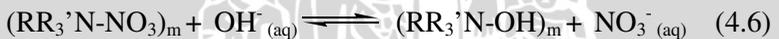
pH larutan dapat mempengaruhi kinerja ESI Nitrat, untuk mengetahui seberapa jauh pH larutan dapat mempengaruhinya, maka dilakukan pengukuran potensial pada larutan KNO_3 dengan konsentrasi 10^{-4} – 10^{-1} M pada pH 3-10. Pengaruh pH terhadap kinerja

ESI Nitrat tipe kawat terlapis dapat dilihat dalam Gambar 4.10. Sedangkan data selengkapnya disajikan dalam Lampiran L.4.5.



Gambar 4.10 Pengaruh pH terhadap kinerja ESI nitrat tipe kawat terlapis

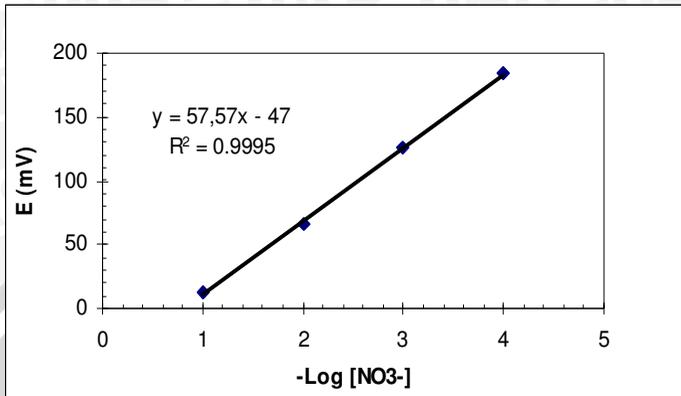
Dari Gambar 4.10 dapat diketahui bahwa pada pH 3-10 ESI nitrat masih memberikan harga faktor Nernst dalam rentang yang masih diperbolehkan dan berharga cukup konstan (masih dalam rentang harga faktor Nernst $59,2 \pm 10\%$ mV/dekade konsentrasi) (Bailey, 1976). Hal ini disebabkan pada rentang pH 3-10, jumlah ion OH tidak terlalu banyak sehingga belum memungkinkan terjadinya kompetisi antara ion NO_3^- dan OH^- untuk mengikat kation metiltrioktil amonium kuarterner yang ditunjukkan reaksi 4.6 :



Adanya jumlah ion OH^- yang meningkat dalam larutan menyebabkan berkurangnya respon ESI terhadap ion nitrat. Meski berada pada susana asam atau berada pada pH 3-10, ESI nitrat memberikan harga faktor Nernst yang masih dalam rentang teoritis 59,2 mV/dekade konsentrasi.

4.5 Aplikasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis Terhadap Penentuan Nitrat dalam Sampel Daging Olahan

Aplikasi ESI nitrat tipe kawat terlapis untuk penentuan nitrat dalam sampel daging olahan, dalam penelitian ini berupa sosis, ditentukan secara potensiometri menggunakan metode kurva baku yang disajikan pada Gambar 4.11. Sedangkan data selengkapnya disajikan pada Lampiran L.4.7.



Gambar 4.11 kurva baku pengukuran nitrat secara potensiometri

Kurva baku untuk penentuan kadar nitrat dalam sampel daging olahan memiliki harga faktor Nernst yang masih dalam rentang harga teoritis, yaitu 57,57 mV/dekade konsentrasi, serta nilai koefisien korelasi (r) yang baik sebesar 0,9995 yang menunjukkan kelinieran kurva.

Tetapi, penentuan kadar nitrat dengan metode potensiometri menggunakan ESI nitrat tipe kawat berlapis ini masih perlu dibandingkan dengan metode standart yaitu spektrofotometri UV-Vis. Hal ini dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode tersebut memberikan hasil yang tidak berbeda nyata, yang dapat diperoleh melalui uji t yang perhitungannya ditunjukkan pada Lampiran L.5.2. Dari uji t dan pengukuran sampel daging olahan menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dan potensiometri maka didapatkan data seperti pada Tabel 4.8

Tabel 4.8 Perbandingan Metode Potensiometri dan Spektrofotometri UV-Vis

Metode Potensiometri			Metode Spektrofotometri UV-Vis			t_{hitung}	t_{tabel}
[NO ³⁻]	% kesalahan	% CV	[NO ³⁻]	% kesalahan	% CV		
1,40.10 ⁻³ M atau 86,99 ppm	0,02	2,29	1,42.10 ⁻³ M atau 88,33 ppm	0,04	0,63	1,09	2,920

Berdasarkan Tabel 4.8 dapat dinyatakan bahwa harga $t_{hitung} < t_{tabel}$ yang menunjukkan bahwa metode potensiometri

menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode spektrofotometri UV-Vis.

Selain uji t, juga perlu dilakukan perhitungan presisi dan akurasi masing-masing metode sehingga nantinya dapat diketahui apakah metode ini memiliki presisi dan akurasi yang sama. Dari hasil perhitungan kedua metode didapatkan kesalahan dan koefisien variansi $< 5 \%$. Hal tersebut membuktikan bahwa metode standar spektrofotometri UV-Vis dapat digantikan oleh metode alternatif potensiometri menggunakan ESI nitrat tipe kawat terlapis (H_0 diterima).



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa:

1. ESI nitrat tipe kawat terlapis dengan *plasticizer* DOP dibuat dengan menggunakan konduktor Ag/AgCl dengan waktu elektrolisis optimum 1,5 menit dan waktu perendaman optimum adalah 1 jam
2. ESI nitrat tipe kawat terlapis menggunakan konduktor Ag/AgCl memiliki karakteristik optimum bersifat Nernstian dengan harga faktor Nernst 57,24 mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi antara 10^{-4} – 10^{-1} M setara dengan 6,2 – 6200ppm nitrat, limit deteksi pada 10^{-4} M setara dengan 6,2 ppm, waktu respon cepat (30 detik), dan dalam waktu 65 hari ESI nitrat masih dapat digunakan untuk pengukuran nitrat. Pengukuran ESI nitrat tipe kawat terlapis tidak dipengaruhi oleh pH 3-10 dan kinerja ESI nitrat sedikit diganggu oleh ion Br^- , tetapi tidak diganggu oleh ion CrO_4^{2-} .
3. Dari uji validasi menggunakan metode potensiometri diperoleh kadar nitrat sebesar $1,40 \cdot 10^{-3}$ M atau 86,99 ppm nitrat, dan metode spektrofotometri UV-Vis diperoleh kadar nitrat sebesar $1,42 \cdot 10^{-3}$ M atau 88,33 ppm nitrat. ESI nitrat tipe kawat terlapis menggunakan konduktor Ag/AgCl dapat digunakan untuk penentuan kadar nitrat pada sampel daging olahan serta dapat digunakan sebagai alternatif pengganti metode spektrofotometri UV-Vis.

5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya, perlu dibuat ESI nitrat tipe kawat terlapis menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor ber-*plasticizer* DOP, dengan perbandingan komposisi membran yang lebih optimum.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, L.A., P.K.I, Yahya, dan K.W, Hapsari, 2006, Inovasi detektor iodium dengan metode potensiometri, http://dikti.go.id/pkm/pkmi_award_2006/pdf/pkmi06_047.pdf, diakses 26 Februari 2008
- Arkadani, M., Zare, H.R., Nasirizadeh, N., dan Safari, J., 2004, Highly selective lead (II) membrane electrode based on new Oxim, Phenyl 2-Keto Methyl Quinoline (OPKMQ), Departement of chemistry. 49(4):228, 230
- Atikah, 1994, Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis, Tesis Program Pascasarjana, ITB, Bandung, pp.12-13, 18, 96, 116-117
- Bailey, P.L., 1976, Analysis with Ion Selective Electrodes, Heyden and Son Ltd., Britain, pp. 35-36, 55-57
- Barrow, G.M., 1988, Physical Chemistry, 5th ed., Mc. Graw-Hill Book, USA, pp. 306
- Bockman, O. dan T. Granli, 1991, Nitrates and Nitrites, Newcastle Upon Tyne, Newcastle: 3-4
- Buck, R.P., dan E. Linder, 2001, Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes, *Pure & Appl. Chem.* 66(12):2530-2531
- Burt, T.P., A.L. Heathwaite, dan S.T. Trudgill, 1992, Nitrate Processes, Patterns, and Management, John Willey and Sons Ltd, England, pp. 8
- Camman, K., 1990, Working with Ion Selective Electrodes, Spring Verlag Berlin Herdelberg, New York, pp.165
- Cognis, C., 2006, Aliquat 336, www.cognis.com, diakses 10 januari 2007
- Dajan, A., 1986, Pengantar Metode Statistik, PT Pustaka LP3ES, Jakarta, pp. 170-187
- Davies, J.E.W., G.J. Moody dan J.D.R. Thomas, 1972, Nitrate Ion Selective Electrodes Based on Poly(vinyl chloride) Matrix Membranes, *J. Analyst.*, vol 97: pp. 87-94

- Day, R.A., dan A.L. Underwood, 1998, Analisa kimia kuantitatif, Penerbit Erlangga, Jakarta
- Day, R.A., dan A.L. Underwood, 2002, Quantitative Analysis, 6th ed., Prentice-Hall, New York, pp. 312-322, 667
- Evan, A, 1991, Potentiometry and Ion Selective Electrodes, John Wiley & Sons, New York, pp. 120-130,143-146
- Greenberg, A.E., Joseph, J.C., dan David, J., 1981, Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 15th ed., American Public Health Assosiation, Washington D.C, pp. 367-375
- Hashimoto,1989, Identification and control of hydroponic system using ion sensors, *J., Acta Hortic.* v245. 490-497
- Hulanicki, A., dan M. Trojanowicz, 1976, Calcium selective electrodes with PVC membranes and solid internal contacts, *Analytica Chimica Acta.* 87: 411-417
- Ikawati, P., 2008, Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Nitrat Untuk Penentuan Nitrat Dalam Air Minum, Skripsi, Universitas Brawijaya, Malang, pp : 31, 33-34, 39-40
- Inayati, D.A., 2007, Kenali Komposisi Bahan Pangan, <http://wrm-indonesia.org/content/view/1050/4/>, diakses 28 Maret 2008
- Isildak, I., 2000, All solid-state contact lead(II) ion-selective PVC membrane electrode using Dimethylene bis(4-methylpiperidinedithiocarbamate) neutral ionophore, *Turk. J. Chem,* April 24:392.
- IUPAC, 1997, General terms relevant to ion-selective electrode, IUPAC Compendium Of Chemical Technology, <http://www.iium/Cha08sec321.pdf>..tanggal akses : 10 November 2007
- Khopkar, S. M., 2002, Konsep dasar kimia analitik, Universitas Indonesia Press, Jakarta
- Laitinen, H. A., dan W. E. Harris, 1975, Chemical analysis 2rd Ed, Mc Graw – Hill, Kogakusha.

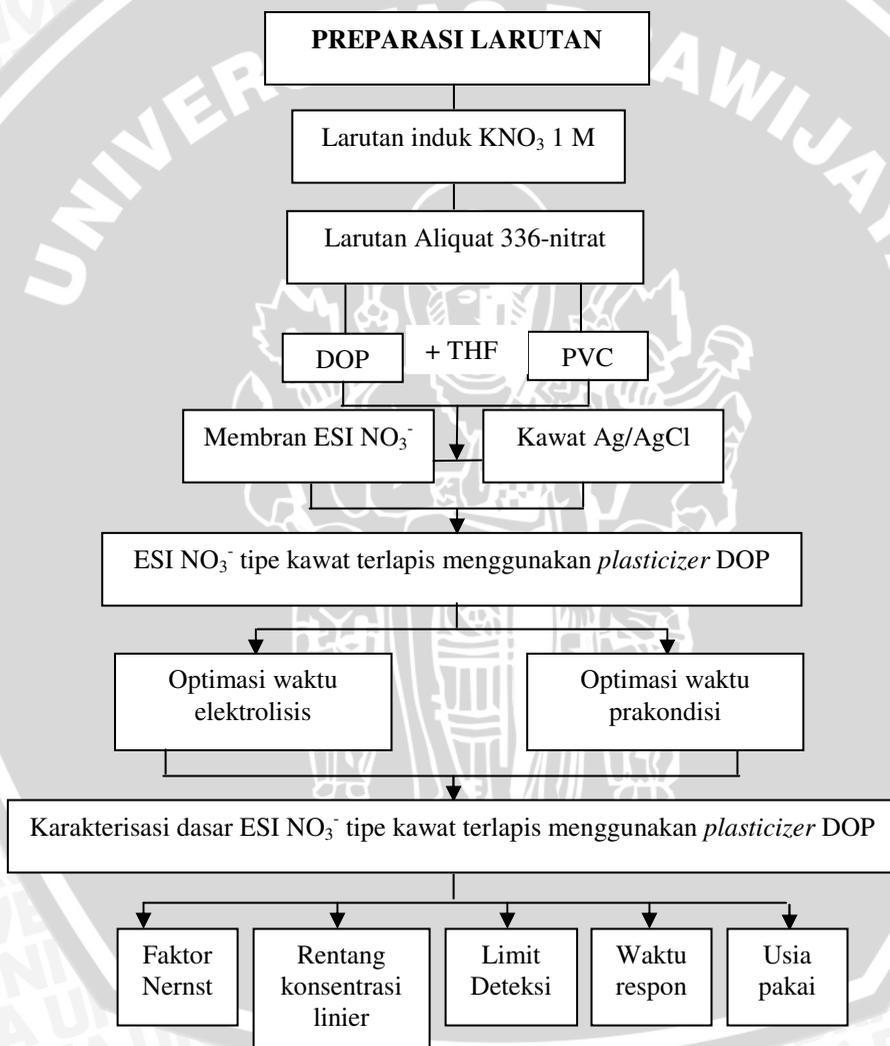
- Laksminarayanaiah, N., 1976, Membrane Electrodes, Academic Press, London, pp. 62-64, 98-99,160, 223-225, 237
- Lynde, S. A., 1997, Environmental sampling and monitoring primer, <http://cwr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/ise/ise.html>, diakses : 22 Oktober 2007
- Mc Neal, J.E., 1990, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Vol.2, The Association of Official Analytical Chemists, Inc., USA, pp.31
- Miller, J.C. dan J.N. Miller, 1991, Statistika untuk Kimia Analitik, Penerbit ITB, Bandung, pp. 113 -116
- Nielsen, H.J. dan E.H. Hansen, 1976, New Nitrate Ion-Selective Electrodes Based on Quarternary Ammonium Compounds in Nonporous Polymer Membranes, *J. Anal. Chim. Acta*, 85:1-16
- Pranitis, D.M., M.T. Diaz dan M.E. Meyerhoff., 1992, Potentiometric Ion-, Gas-, and Bio-Selective Membrane Electrode, *Crit. Rev. in J. Anal. Chem*, 23:163-186
- Praputranto, A.S., 2005, Meminimalkan Bahaya Zat-zat Aditif pada Makanan, <http://www.mail-archive.com/milis-nakita@news.gramedia-majalah.com/index.html#08487>, diakses : 13 Oktober 2008
- Rundle, C.C., 2000, Measuring Procedures, 9th chapter, <http://www.nico2000.net>, tanggal akses : 13 April 2007
- Santini, A.O., H.R. Pezza, J.E. de Oliveira, dan L. Pezza, 2008, Development of a potentiometric flufenamate ISE and its application to pharmaceutical and clinical analyses, *J. Braz. Chem. Soc. vol.19 no.1*,
- Sax, N.I., dan R.J. Lewis, 1987, Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.1139-1140
- Shaw, D.J., 1980, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed., Butterworth & Co (Publisher) Ltd, London, pp. 155-156
- Skoog, D.A., 1983, Ion exchange membranes, Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester

- Skoog, D.A., D.M. West dan F.J. Holler, 1988, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 5th ed., Philadelphia Sounders College Publishing, Philadelphia, pp. 23-27, 353
- Smith, D.W., 1977, Ionic hidration enthalpies, *J. Of Chem. Ed.* 54: 541-542
- Umezawa, Y., P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, dan S. Amemiya, 2000, Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part 1, inorganic cations, *Pure Appl. Chem.* 72(10):1852-1854
- Vesely, J., Dalibor, W. dan S. Karel, 1978, *Analysis With Ion Selective Electrodes*, Ellis Horwood limited Publishers, Chichester, pp. 18-20
- Vetrida, M., 2008, Pengaruh konsentrasi D2EHPA terhadap kinerja elektroda selektif ion PbCl₄- tipe kawat terlapis untuk monitoring Pb dalam air minum, Skripsi, Universitas Brawijaya, Malang, pp. 33-34
- Watoni, A.H., G. Suryo, Indra, N. dan Buchari, 2007, *Electrochemical Synthesis and Characterization of PolyPyrrole for Dodecylsulfate Sensor Membrane*, Department of Bandung Institut of Technology, Bandung, pp. 1
- Wroblewski, W., 2005, Ion Selective Electrodes, Chemical Sensor Research, <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>, diakses : 23 Maret 2007
- Wygladacs, K., 2006, Solid-state sensors, Warsaw University of Technology, Department of Analytical Chemistry, Poland. <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/solid.>, diakses : 19 Maret 2007

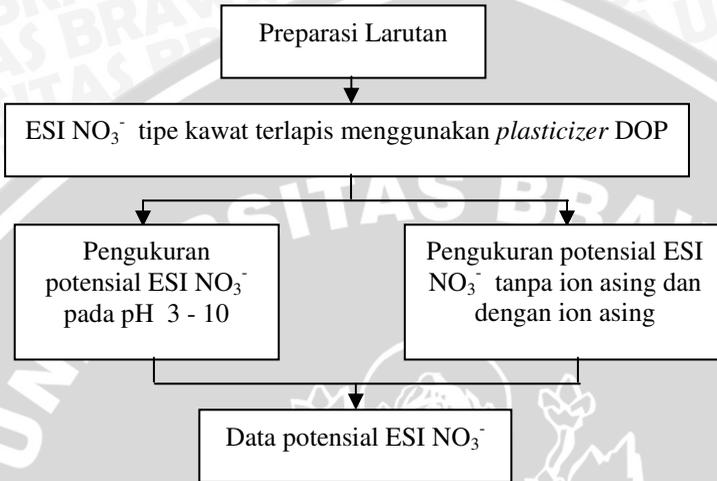
LAMPIRAN

LAMPIRAN 1. TAHAPAN KERJA

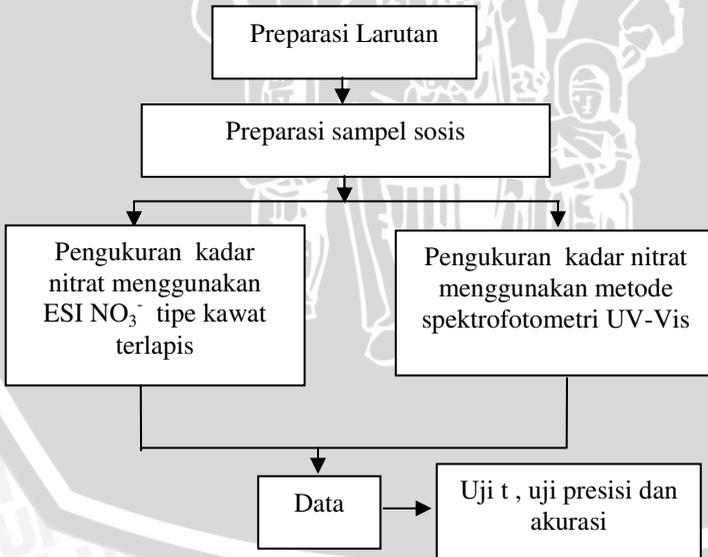
L.1.1 Pembuatan dan Karakterisasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis Menggunakan *Plasticizer* DOP dengan Ag/AgCl Sebagai Konduktor



L.1.2 Pengaruh pH dan Ion Asing Terhadap Kinerja ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis Menggunakan *Plasticizer* DOP



L.1.3 Aplikasi ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis Menggunakan *Plasticizer* DOP pada Penentuan Nitrat dalam Sampel Daging Olahsan (Sosis)



LAMPIRAN 2. PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

L.2.1 Pembuatan 100 mL Larutan KNO_3 1 M

- mol KNO_3 = $M \times V$
= $1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$
= $0,1 \text{ mol}$
- massa KNO_3 = $\text{mol} \times M_r$
= $0,1 \text{ mol} \times 101,1 \text{ g/mol}$
= $10,11 \text{ gram}$

jadi berat KNO_3 yang ditimbang untuk membuat 100 mL KNO_3 1 M sebesar 10,11 gram.

L.2.2 Pembuatan Larutan KNO_3 1.10^{-1} M hingga 1.10^{-8} M dari Larutan KNO_3 1 M

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-1} M dari 1 M
$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$
$$V_1 \times 1 \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-1} \text{ M}$$
$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1 M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-1} M sebanyak 2,5 mL
- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-2} M dari 1.10^{-1} M
$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$
$$V_1 \times 1.10^{-1} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-2} \text{ M}$$
$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-1} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-2} M sebanyak 2,5 mL
- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-3} M dari 1.10^{-2} M
$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$
$$V_1 \times 1.10^{-2} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-3} \text{ M}$$
$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-2} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-3} M sebanyak 2,5 mL
- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-4} M dari 1.10^{-3} M
$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$
$$V_1 \times 1.10^{-3} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 1.10^{-4} \text{ M}$$
$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-3} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-4} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-5} M dari 1.10^{-4} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-4} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-5} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-4} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-5} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-6} M dari 1.10^{-5} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-5} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-6} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-5} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-6} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-7} M dari 1.10^{-6} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-6} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-7} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-6} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-7} M sebanyak 2,5 mL

- Pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-8} M dari 1.10^{-7} M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-7} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-8} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan KNO_3 1.10^{-7} M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 mL larutan KNO_3 1.10^{-8} M sebanyak 2,5 mL

L.2.3 Perhitungan dan Pembuatan Larutan KCl 10^{-2} M

- mol KCl
$$\begin{aligned}&= M \times V \\&= 1.10^{-2} \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L} \\&= 1.10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$
- massa
$$\begin{aligned}&= \text{mol} \times M_r \\&= 1.10^{-3} \text{ mol} \times 74,55 \text{ g/mol} \\&= 0,075 \text{ g}\end{aligned}$$

Jadi berat KCl yang ditimbang untuk membuat 100 mL KCl 1.10^{-2} M adalah sebesar 0,075 g

L.2.4 Perhitungan dan Pembuatan Larutan KBr 1 M

- mol KNO_3 = $M \times V$
= $1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$
= $0,1 \text{ mol}$
- massa = $\text{mol} \times M_r$
= $0,1 \text{ mol} \times 119,01 \text{ g/mol}$
= $11,901 \text{ g}$

Jadi berat KBr yang ditimbang untuk membuat 100 mL KBr 1 M adalah sebesar 11,901g

- Untuk membuat 25 mL larutan KBr 1.10^{-1} M dari KBr 1 M maka :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1 \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-1} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KBr 1 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KBr 1.10^{-2} M dari KBr 1.10^{-1} M maka :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-1} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-2} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KBr 1.10^{-1} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KBr 1.10^{-3} M dari KBr 1.10^{-2} M maka :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1.10^{-2} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-3} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KBr 1.10^{-2} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KBr 1.10^{-4} M dari KBr 1.10^{-3} M maka :

$$\begin{aligned}
 V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\
 V_1 \times 1.10^{-2} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-4} \text{ M} \\
 V_1 &= 2,5 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KBr 1.10^{-3} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.2.5 Perhitungan dan Pembuatan Larutan K_2CrO_4 1 M

- mol KNO_3

$$\begin{aligned}
 &= M \times V \\
 &= 1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L} \\
 &= 0,1 \text{ mol}
 \end{aligned}$$
- massa
$$\begin{aligned}
 &= \text{mol} \times M_r \\
 &= 0,1 \text{ mol} \times 194,20 \text{ g/mol} \\
 &= 19,42\text{g}
 \end{aligned}$$

Jadi berat K_2CrO_4 yang ditimbang untuk membuat 100 mL K_2CrO_4 1 M adalah sebesar 19,42 g

- Untuk membuat 25 mL larutan K_2CrO_4 1.10^{-1} M dari K_2CrO_4 1 M maka :

$$\begin{aligned}
 V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\
 V_1 \times 1\text{M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-1} \text{ M} \\
 V_1 &= 2,5 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL K_2CrO_4 1 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan K_2CrO_4 1.10^{-2} M dari K_2CrO_4 1.10^{-1} M maka :

$$\begin{aligned}
 V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\
 V_1 \times 1.10^{-1} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-2} \text{ M} \\
 V_1 &= 2,5 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL K_2CrO_4 1.10^{-1} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan K_2CrO_4 1.10^{-3} M dari K_2CrO_4 1.10^{-2} M maka :

$$\begin{aligned}
 V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\
 V_1 \times 1.10^{-2} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-3} \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

Dipipet 2,5 mL K_2CrO_4 1.10^{-2} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan K_2CrO_4 1.10^{-4} M dari K_2CrO_4 1.10^{-3} M maka :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 1.10^{-2} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 1.10^{-3} \text{ M} \\ V_1 &= 2,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL K_2CrO_4 1.10^{-3} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.2.6 Perhitungan dan Pembuatan Larutan NaOH 0,01 M

- mol NaOH = $M \times V$
= $0,01 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L}$
= $0,01 \text{ mol}$
- massa = $\text{mol} \times \text{Mr}$
= $0,01 \text{ mol} \times 39,97 \text{ g/mol}$
= $0,399 \text{ g}$

Jadi berat NaOH yang ditimbang untuk membuat 100 mL NaOH 1.10^{-2} M adalah sebesar 0,399 g

L.2.7 Contoh Perhitungan Konversi ppm Nitrat dalam Larutan KNO_3 0,1 M

$$\begin{aligned} \text{ppm NO}_3^- &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \text{Mr NO}_3^- \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \\ &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 62 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \\ &= 6200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 6200 \text{ ppm} \end{aligned}$$

L.2.8 Contoh Perhitungan Harga Parameter Kelarutan Bahan Membran

Contoh perhitungan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran (d_e-d_m) pada komposisi membran yaitu =

$$d_m = (W_{\text{PVC}} \times d_{\text{PVC}}) + (W_{\text{DOP}} \times d_{\text{DOP}})$$

$$\begin{aligned}
 &= (0,36 \times 9,41 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}) + (0,60 \times 8,2(\text{kal. cm}^{-3})^{1/2}) \\
 &= 8,308 \\
 d_e-d_m &= 9,5 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2} - 8,308 (\text{kal. cm}^{-3})^{1/2} \\
 &= 1,192
 \end{aligned}$$

L.2.8.1 Contoh Perhitungan Berat Bahan Komponen Membran yang digunakan

Membran ESI nitrat tipe kawat terlapis dibuat dengan berat sebanyak 3 gram, sehingga berat masing-masing komponen membran yang digunakan dalam pembuatan membran ESI, misalkan untuk komposisi bahan pembentuk membran adalah :

- Berat Aliquot 336-nitrat
 - = % berat aliquot 336-nitrat \times berat membran
 - = 4 % \times 3 gram
 - = 0,12 gram
 - jadi berat aliquot 336-nitrat yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebanyak 0,12 gram.
- Berat DOP = % berat DOP \times berat membran
 - = 60 % \times 3 gram
 - = 1,8 gram
 - jadi berat DOP yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebanyak 1,8 gram.
- Berat PVC = % berat PVC \times berat membran
 - = 36 % \times 3 gram
 - = 1,08 gram
 - jadi berat PVC yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebanyak 1,08 gram.

LAMPIRAN 3. SKEMA KERJA

L.3.1 Pembuatan Larutan Induk 100 mL KNO_3 1 M

KNO_3 Padat
(BM : 101,102 g/mol)

- dikeringkan pada suhu 105 °C selama 2 jam
- didinginkan dalam desikator selama 30 menit
- ditimbang sejumlah 10,110 gram
- dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL
- diencerkan dengan akuades hingga tanda batas
- dikocok hingga homogen

Larutan induk KNO_3 1 M

L.3.2 Pembuatan Larutan KCl 10^{-2} M

KCl Padatan
(BM : 74,55 g/mol)

- dikeringkan pada suhu 105 °C selama 2 jam
- didinginkan dalam desikator selama 30 menit
- ditimbang sejumlah 0,075 gram
- dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL
- diencerkan dengan akuades hingga tanda batas
- dikocok hingga homogen

Larutan KCl 10^{-2} M

L.3.3 Pembuatan Aliquat 336-nitrat

Bahan aktif
aliquat 336 klorida

- dipipet 10 mL
- dimasukkan ke dalam corong pisah 50 mL
- ditambah 10 mL larutan KNO_3 1 M
- dikocok selama 10 menit
- diekstraksi hingga 7 kali
- diuji dengan larutan AgNO_3 0,1 M pada fasa air (hingga tak ada ion klorida pada fasa air)
- Dipisahkan fasa air dari fasa organik

aliquat 336 nitrat

L.3.4 Pembuatan Larutan Bufer Fosfat pH 3 - 10

50 mL asam fosfat 0,1 M

- dimasukkan dalam gelas kimia 500 mL
- ditambah NaOH 0,01 M dengan volume tertentu hingga diperoleh harga pH yang ditentukan menggunakan pH meter

Buffer fosfat pH 3-10

L.3.5 Pembuatan Elektroda

L.3.5.1 Pembuatan Ag/AgCl

Kawat Ag

- Dicuci dengan HNO_3 pekat, akuades dan alkohol 96%
- Dichelupkan pada KCl 10^{-2} M baik pada katoda maupun anoda
- Dilakukan elektrolisis dengan potensial 1,5 volt dengan variasi waktu tertentu

Kawat Ag/AgCl

L.3.5.2 Pembuatan Badan Elektroda

Kawat Ag/AgCl

- Panjang 1,5 cm, diameter 0,5 mm
- Ujung bawah dibiarkan terbuka, ujung lainnya dililit dengan kawat tembaga dan ditutup dengan plastik Polietilen kemudian disambung dengan kabel koaksial yang terhubung dengan pH meter.

ESI nitrat belum bermembran

L.3.5.3 Pembuatan Membran dan ESI NO₃⁻ Tipe Kawat Terlapis

Komposisi membran Aliquat 336-nitrat : DOP : PVC = 4 : 60 : 36

- ditimbang sebanyak 3 gram untuk masing-masing % berat komposisi membran
- dilarutkan dalam pelarut THF
- diaduk dengan stirer selama 2-3 jam hingga homogen dan bebas gelembung

Larutan membran

- dicelupkan badan elektroda yang telah dibuat ke dalam campuran membran dan THF hingga ketebalan 0,1-0,2 mm
- dibiarkan dalam udara terbuka selama 30 menit
- dikeringkan dalam oven selama 12 jam dengan suhu 50 °C

ESI Nitrat tipe kawat terlapis

L.3.5.4 Optimasi Waktu Prakondisi

ESI nitrat tipe kawat terlapis

- direndam dalam larutan KNO_3 0,1 M selama 0,5, 1, 3, 6, 12, dan 24 jam
- diukur potensialnya dalam larutan KNO_3 $1 \cdot 10^{-1}$ sampai $1 \cdot 10^{-8}$ M, untuk setiap variasi waktu perendaman

Data

L.3.5.5 Optimasi Waktu Elektrolisis



ESI nitrat tipe kawat terlapis

- direndam dalam larutan KNO_3 $1 \cdot 10^{-1}$ M selama 1 jam
- diukur potensialnya dalam larutan KNO_3 $1 \cdot 10^{-1}$ sampai $1 \cdot 10^{-8}$ M, untuk setiap variasi waktu elektrolisis

Data

L.3.6 Karakterisasi Dasar ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

L.3.6.1 Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linier, dan Limit Deteksi

Larutan KNO_3 $10^{-1} \text{ M} - 10^{-8} \text{ M}$

- diukur harga potensial dengan potensiometer sampai konstan
- dibuat grafik hubungan antara E vs $-\log [\text{NO}_3^-]$
- ditentukan konsentrasi limit deteksi

Data

L.3.6.2 Waktu Respon

Larutan KNO_3 $10^{-1} \text{ M} - 10^{-8} \text{ M}$

- diukur potensial pada tiap selang waktu 15,30,45,60,75,90,105,120,135,150,165,180 detik sampai konstan

Data

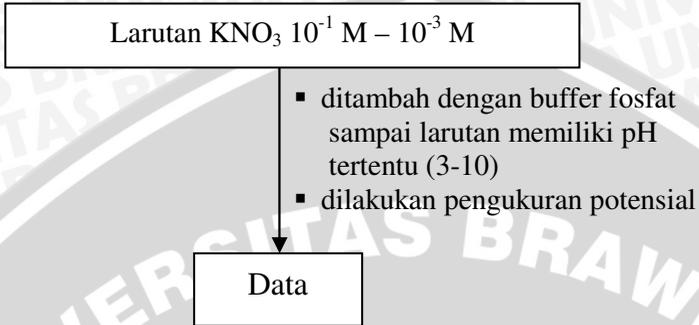
L.3.6.3 Usia Pakai

Larutan KNO_3 $10^{-1} \text{ M} - 10^{-8} \text{ M}$

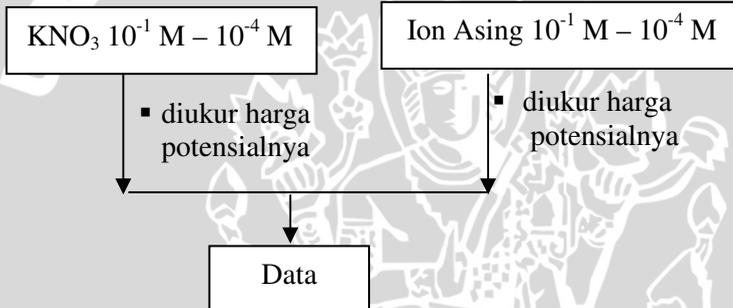
- diukur potensialnya pada selang waktu 5-10 hari hingga hasil faktor Nernst yang dihasilkan menyimpang dari harga teoritis

Data

L.3.7 Pengaruh pH

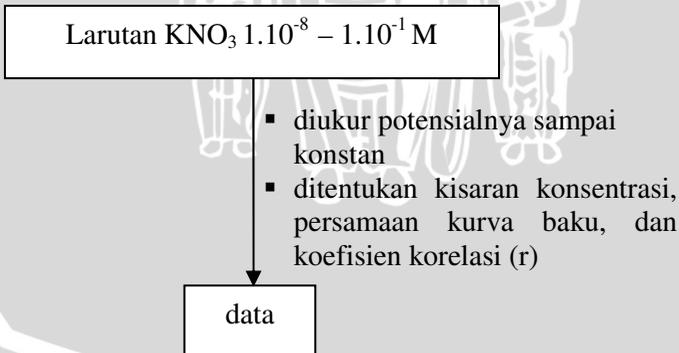


L.3.8 Koefisien Selektifitas



L.3.9 Aplikasi ESI Nitrat pada Sampel Sosis

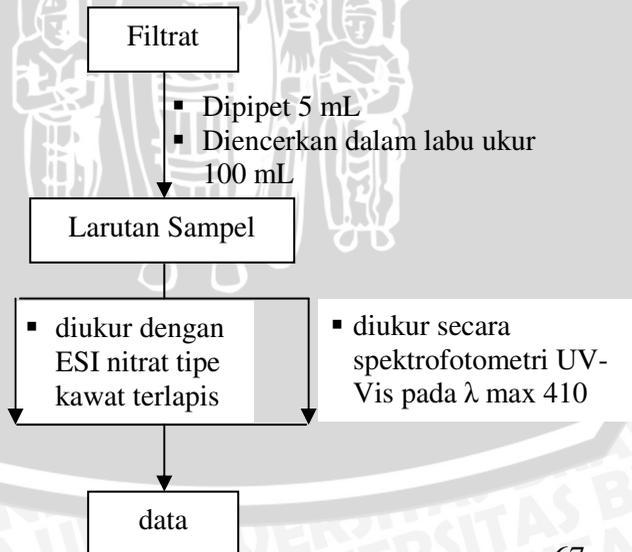
L.3.9.1 Pembuatan kurva baku larutan KNO_3



L.3.9.2 Preparasi Sampel



L.3.9.3 Penentuan nitrat dalam daging olahan (sosis)



LAMPIRAN 4. DATA HASIL PENELITIAN

L.4.1 Data Pengaruh Waktu Prakondisi Terhadap Potensial ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.1 pengaruh waktu prakondisi terhadap potensial ESI nitrat tipe kawat terlapis

[NO ₃ ⁻] M	p [NO ₃ ⁻]	E (mV) ESI nitrat pada perendaman (jam)					
		0,5	1	3	6	12	24
1.10 ⁻¹	1	183,7	18	4	11,7	26,3	31,7
1.10 ⁻²	2	238	73,7	59,7	70	80,7	86,3
1.10 ⁻³	3	292,7	134,3	114,3	121,3	133,7	136
1.10 ⁻⁴	4	339,3	188	159	169,7	181,7	181,3
1.10 ⁻⁵	5	363	218,3	193	204	202	198,7
1.10 ⁻⁶	6	361,7	223	197,7	205,3	202,7	202
1.10 ⁻⁷	7	356	224	202,7	202,7	202,7	204,3
1.10 ⁻⁸	8	333	216,7	196,3	202	205,3	202
Faktor Nernst		52,15	57,06	51,96	52,53	51,92	49,85

L.4.2 Data Optimasi Waktu Elektrolisis

Tabel L.4.2 Hasil Penentuan Waktu Elektrolisis Optimum

[NO ₃ ⁻] M	p [NO ₃ ⁻]	E (mV) ESI nitrat pada waktu elektrolisis (menit)			
		1	1,5	2	3
1.10 ⁻¹	1	56	18,3	43,7	63,3
1.10 ⁻²	2	111,3	74	105	122
1.10 ⁻³	3	163	134,3	159,3	175
1.10 ⁻⁴	4	219,3	188,3	210,7	228,7
1.10 ⁻⁵	5	246	218,3	237	258
1.10 ⁻⁶	6	247	222,7	244,3	260
1.10 ⁻⁷	7	240,7	224	245,7	260
1.10 ⁻⁸	8	247,3	217	237,7	253,7
Faktor Nernst		54,16	57,03	55,5	54,92

L.4.3 Data Penentuan Waktu Respon

Tabel L.4.3 Hasil penentuan waktu respon

[NO ₃ -] M	E (mV) ESI nitrat pada waktu (detik)											
	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
1.10 ⁻⁸	190	192	190	190	190	189	189	189	189	190	189	189
1.10 ⁻⁷	182	184	184	183	183	182	182	181	181	180	180	180
1.10 ⁻⁶	180	181	182	178	178	180	178	178	178	178	177	177
1.10 ⁻⁵	163	167	167	168	168	168	168	168	168	169	169	169
1.10 ⁻⁴	136	139	139	139	139	140	140	140	139	140	140	140
1.10 ⁻³	91	90	90	91	90	90	91	91	91	91	91	91
1.10 ⁻²	41	41	40	41	41	42	42	42	42	42	42	42
1.10 ⁻¹	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10

L.4.4 Data Faktor Nernst terhadap Fungsi Waktu (hari)

Tabel L.4.4 Hasil Penentuan Usia Pakai

Waktu (hari)	E (mV) pada konsentrasi KNO_3								Faktor Nernst (s)	koefisien regresi (r)
	1.10^{-8}	1.10^{-7}	1.10^{-6}	1.10^{-5}	1.10^{-4}	1.10^{-3}	1.10^{-2}	1.10^{-1}		
1	200,7	207,7	205,3	198	176,7	125	65,7	11	55,64	0,9994
3	196,3	187,3	108	177	157,3	78,3	18,3	-28,7	61,8	0,9867
5	217	224,7	223	218,7	188,7	134,3	74	18	57,24	0,9996
7	144	149,3	152	151	123,7	73,3	17,3	-45	56,21	0,9978
10	199,7	209	206,3	200,3	180	125,7	70,3	12	55,94	0,9997
20	247	240,3	247	246,7	210,3	162,7	106	46	54,96	0,9974
30	198,3	207	206,7	201,7	178,3	124,3	71	11,3	55,43	0,9993
40	205	212	210	205	177	122,3	69,3	11	55,1	0,9996
45	175	235,7	241	231	209,7	160	105,7	45,3	54,75	0,9981
50	322,7	347,3	359	357	328,3	287	234,3	178	50,36	0,9953
55	170,3	183	174	159,7	133,3	102,3	46	-10	48,62	0,9843
60	167	163,5	165,7	122	134,7	88,7	35,3	-17	50,85	0,999
65	167,3	162,3	157	147,7	127,7	88	37,3	-16,7	48,39	0,9954

L.4.5 Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.5 Hasil Penentuan Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI nitrat

[NO ₃ ⁻] M	p [NO ₃ ⁻]	E (mV) ESI nitrat pada pH							
		3	4	5	6	7	8	9	10
1.10-1	1	12±0,58	10±0,58	12±0	11±1	13±0	11±0	11±0,58	11±0
1.10-2	2	69±1	68±0	70±1	69±0,58	69±0,58	71±1	70±0,58	69±1
1.10-3	3	125±0	124±1,53	125±0,58	122±0,58	126±0,58	124±0	122±1,53	123±1,73
1.10-4	4	175±0,58	178±0,58	180±1	177±1,53	177±1	178±0,58	176±0,58	176±0
slope		53,8±0,44	55,8±0,06	55,9±0,32	55±0,72	54,9±0,36	55,5±0,26	54,4±0,55	54,9±0,1

L.4.6 Pengaruh Ion Asing terhadap Kinerja ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.6.1 Harga Potensial ESI nitrat

NO	[NO ₃ ⁻] (M)	p [NO ₃ ⁻]	E (mV) ESI nitrat tipe kawat terlapis pada larutan		
			NO ₃ ⁻	CrO ₄ ²⁻	Br-
1	1.10 ⁻¹	1	18	16,3	26
2	1.10 ⁻²	2	74	72	82,7
3	1.10 ⁻³	3	134,3	130,3	143,3
4	1.10 ⁻⁴	4	188,7	183	196,7

Tabel L.4.6.2 Harga Koefisien Selektifitas ESI nitrat Tipe Kawat Terlapis

No.	[NO ₃] ⁻ M	p [NO ₃] ⁻	$K_{NO_3^-, X^-}^{pot}$ ESI nitrat terhadap ion		Log $K_{NO_3^-, X^-}^{pot}$	
			CrO ₄ ²⁻	Br ⁻	CrO ₄ ²⁻	Br ⁻
1	1.10 ⁻⁴	4	0,80±0,00	1,38±0,58	-0,10	0,14
2	1.10 ⁻³	3	0,85±0,58	1,44±0,58	-0,07	0,16
3	1.10 ⁻²	2	0,92±1,00	1,42±0,58	-0,03	0,15
4	1.10 ⁻¹	1	0,94±0,58	1,38±1,00	-0,03	0,14
5	Rata-rata $K_{NO_3^-, X^-}^{pot} \pm SD$		0,88±0,54	1,40±0,68		

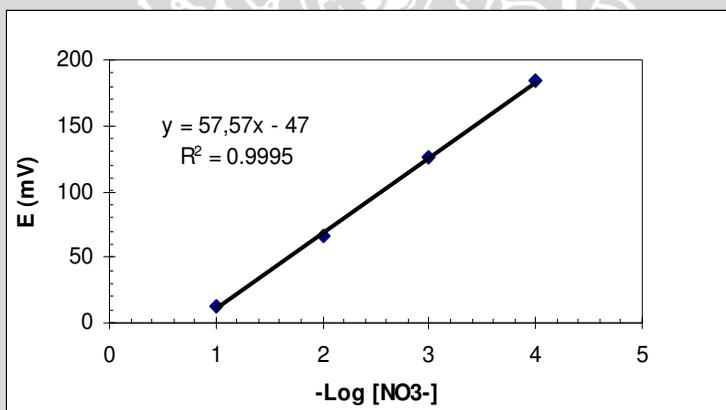
Contoh Perhitungan Harga Koefisien Selektifitas

$$\begin{aligned}
 K_{NO_3^-, X^-}^{pot} &= 10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{57,24}\right)} \\
 &= 10^{\left(\frac{16,3 - 18}{57,24}\right)} \\
 &= 0,80
 \end{aligned}$$

L.4.7 Data Kurva Baku secara Potensiometri Menggunakan ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.7 Hasil Pengukuran Nitrat dengan ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Kurva Baku

[NO ₃] (M)	p[NO ₃]	E(mV) rata rata
1.10 ⁻⁴	4	183,7
1.10 ⁻³	3	126,3
1.10 ⁻²	2	65,7
1.10 ⁻¹	1	12
Slope		57,6
Intersep		-47
R ²		0,9995

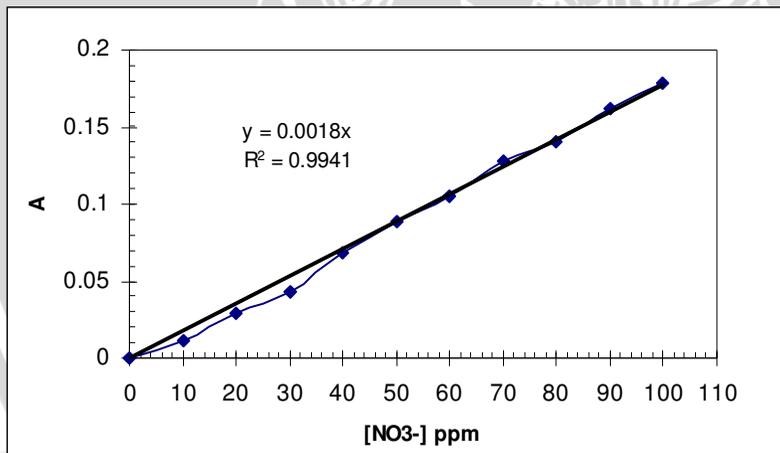


Gambar L.4.7 Kurva Baku Pengukuran Nitrat secara Potensiometri

L.4.8 Data Kurva Baku secara Spektrofotometri UV-Vis

Tabel L.4.8 Hasil Pengukuran Nitrat dengan ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis untuk Kurva Baku

[NO ₃ ⁻] ppm	Absorbansi
0	0
10	0,011
20	0,029
30	0,043
40	0,068
50	0,088
60	0,105
70	0,128
80	0,141
90	0,162
100	0,179



Gambar L.4.8 Kurva Baku Pengukuran Nitrat secara Spektrofotometri UV-Vis

L.4.9 Data Pengukuran Nitrat secara Potensiometri Menggunakan ESI Nitrat Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.9 Pengukuran sampel sosis secara Potensiometri (3 kali pengukuran)

No.	E (mV)	[NO ₃ ⁻]terukur (M)	[NO ₃ ⁻]terukur (ppm)
1	118	$1,37 \cdot 10^{-3}$	84,69
2	117	$1,42 \cdot 10^{-3}$	88,14
3	117	$1,42 \cdot 10^{-3}$	88,14
Rata-rata	117,3	$1,40 \cdot 10^{-3}$	86,99
S	0,58	$3,22 \cdot 10^{-5}$	1,99
% Kesalahan	0,02		
% Koefisien Variansi	2,29		
% presisi	97,71		

L.4.10 Data Pengukuran Nitrat secara Spektrofotometri UV-Vis

Tabel L.4.10 Pengukuran sampel sosis secara skpektrofotometri UV-Vis (3 kali pengukuran)

No.	Absorbansi	[NO ₃ ⁻]terukur (M)	[NO ₃ ⁻]terukur (ppm)
1	0,158	$1,42 \cdot 10^{-3}$	87,78
2	0,160	$1,43 \cdot 10^{-3}$	88,89
3	0,159	$1,42 \cdot 10^{-3}$	88,33
Rata-rata	0,159	$1,42 \cdot 10^{-3}$	88,33
S	0,001	$8,96 \cdot 10^{-6}$	0,56
% Kesalahan	0,004		
% Koefisien Variansi	0,63		
% presisi	99,37		

LAMPIRAN 5. ANALISA DATA

L.5.1 Perhitungan Untuk Menentukan Persamaan Nernst Sebagai Fungsi Waktu (t) Berdasarkan Data Tabel 4.4

Persamaan Nernst sebagai fungsi waktu untuk tiap selang waktu pengukuran 24 jam selama 144 jam (7 hari) adalah :

- Awal + 24 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+24}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{-44,5 - (-45,7)}{24} \right) \text{mV/jam} = 0,048 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 48 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+48}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{-44,5 - (-98,2)}{48} \right) \text{mV/jam} = 1,119 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 72 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+72}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{-44,5 - (-56,7)}{72} \right) \text{mV/jam} = 0,169 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 96 jam

$$\begin{aligned}\Delta E^o &= \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+96}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{-44,5 - (-39,4)}{96} \right) \text{mV/jam} = -0,053 \text{ mV/jam}\end{aligned}$$

- Awal + 120 jam

$$\Delta E^o = \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+120}}{t} \right)$$

$$= \left(\frac{-44,5 - (-44,8)}{120} \right) \text{mV/jam} = 0,002 \text{ mV/jam}$$

- Awal + 144 jam

$$\Delta E^o = \left(\frac{E^o_{awal} - E^o_{awal+144}}{t} \right)$$

$$= \left(\frac{-44,5 - (-98,2)}{144} \right) \text{mV/jam} = 0,373 \text{ mV/jam}$$

Rata-rata perubahan ΔE^o sebagai fungsi waktu adalah

$$\Delta E^o =$$

$$\left(\frac{(0,048 + 1,119 + 0,169 + (-0,053) + 0,002 + 0,373) \text{mV/jam}}{6} \right)$$

$$= 0,276 \text{ mV/jam}$$

Maka persamaan Nernst sebagai fungsi waktu yang diperoleh adalah

$$\Delta E^o = (44,5 - 0,275 t) \text{ mV/jam}$$

L.5.2 Uji t

$$S^2 = \frac{|(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2|}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$S^2 = \frac{|(3-1)1,99^2 + (3-1)0,56^2|}{3+3-2}$$

$$S^2 = \frac{8,571}{4}$$

$$S^2 = 2,14$$

$$s = 1,46$$

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{s \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = \frac{|86,99 - 88,33|}{1,38 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = 1,09$$

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

