

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI  
ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) SULFAT  
TIPE KAWAT TERLAPIS BERMEMBRAN ZEOLIT**

**SKRIPSI**

Oleh  
**RIVAATUN DWI NINGSIH**  
**0910922006**



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

**2011**

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI  
ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) SULFAT  
TIPE KAWAT TERLAPIS BERMEMBRAN ZEOLIT**

**SKRIPSI**

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

**Oleh  
RIVAATUN DWI NINGSIH  
0910922006**



**JURUSAN KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**UNIVERSITAS BRAWIJAYA**

**MALANG**

**2011**

**LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI**

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI  
ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) SULFAT  
TIPE KAWAT TERLAPIS BERMEMBRAN ZEOLIT**

Oleh

**RIVAATUN DWI NINGSIH**

**0910922006**

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji  
pada tanggal .....  
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

**Pembimbing I**

**Pembimbing II**

**Qonitah Fardiyah, S.Si., M.Si**  
**NIP. 19770705 200312 2 001**

**Dr. Atikah, Apt., M.Si**  
**NIP. 19570208 198601 2 001**

**Mengetahui,**  
**Ketua Jurusan Kimia**  
**Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

**Dr. Sasangka Prasetyawan, MS.**  
**NIP. 19630404 198701 1 001**

## LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Rivaatun Dwi Ningsih  
NIM : 0910922006  
Jurusan : Kimia  
Penulis skripsi berjudul :  
**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF  
ION (ESI) SULFAT TIPE KAWAT TERLAPIS BERMEMBRAN  
ZEOLIT**

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari tugas akhir yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang tercantum di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam tugas akhir ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir 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, Juli 2011  
Yang menyatakan,

Rivaatun Dwi Ningsih  
NIM. 0910922006

# PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) SULFAT TIPE KAWAT TERLAPIS BERMEMBRAN ZEOLIT

## ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang pembuatan dan karakterisasi ESI sulfat tipe kawat terlapis bermembran zeolit. Membran yang dilapiskan pada kawat platina terbuat dari campuran zeolit teraktivasi sebagai bahan aktif, karbon aktif, polivinilklorida (PVC), dioktilftalat (DOP) dalam pelarut tetrahidrofur (THF) dengan perbandingan 1:2 (b/v). Tujuan dari penelitian ini adalah memperoleh komposisi membran dan waktu perendaman yang optimum sehingga menghasilkan karakter ESI sulfat tipe kawat terlapis bermembran zeolit yang *Nernstian*. Perendaman membran dilakukan dalam larutan  $K_2SO_4$  0,4 M pada rentang waktu 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, dan 80 menit. Larutan uji yang digunakan adalah larutan  $K_2SO_4$  pada rentang konsentrasi  $1 \times 10^{-8}$  –  $1 \times 10^{-1}$  M. Karakterisasi dasar ESI sulfat yang ditentukan antara lain faktor Nernst, kisaran konsentrasi linear, batas deteksi, waktu respon dan usia pemakaian. Hasil penelitian menunjukkan komposisi membran ESI sulfat yang optimum dengan perbandingan zeolit : karbon aktif : PVC : DOP = 49 : 3 : 16 : 32 (% b/b) (dalam pelarut THF dengan perbandingan (b/v) = 1 : 2) dengan waktu perendaman membran yang optimum selama 30 menit. ESI sulfat menunjukkan respon linier terhadap ion sulfat pada kisaran  $1,0 \times 10^{-5}$  M hingga  $1,0 \times 10^{-1}$  M dengan harga faktor Nernst sebesar 29,17 mV/dekade konsentrasi. Batas deteksi untuk ESI sulfat adalah  $4,27 \times 10^{-6}$  M atau setara dengan 0,410 ppm sulfat. ESI sulfat ini memiliki keberulangan yang baik dengan waktu respon 70 detik dan usia pemakaian selama 41 hari.

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SULPHATE ION SELECTIVE ELECTRODE (ISE) ZEOLITE MEMBRANE COATED WIRE TYPE

## ABSTRACT

The research of preparation and characterization of sulphate ISE zeolite membrane coated wire type has been carried out. The membrane that coated to a platinum wire was made from mixed activated zeolite as active material, active carbon, polyvinylchloride (PVC), dioctylphthalate (DOP) was dissolved in tetrahydrofuran (THF) solvent with ratio of 1:2 (w/v). The aim of the research is to obtain optimum membrane composition and soaking time therefore sulphate ISE zeolite membrane coated wire type has *Nernstian* character. The membrane soaking was conducted using  $K_2SO_4$  0.4 M solution in time range of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, and 80 minutes. The solution test used was  $K_2SO_4$  in concentration range  $1 \times 10^{-8}$  –  $1 \times 10^{-1}$  M solution. Basic characteristics from sulphate ISE which tested were Nernst factor, range linearity concentration, detection limit, response time, and life time. The results from this research showed that optimum membrane composition of sulphate ISE with ratio of zeolite : active carbon : PVC : DOP = 49 : 3 : 16 : 32 (% w/w) (in THF solvent with ratio (w/v) = 1 : 2) with optimum soaking time membrane for 30 minutes. Sulphate ISE shows linearity response toward sulphate ion in range  $1 \times 10^{-5}$  M to  $1 \times 10^{-1}$  M with Nernst factor value of 29.17 mV/concentration decade. Detection limit for sulphate ISE is  $4.27 \times 10^{-6}$  M or equal with 0.410 ppm sulphate. This sulphate ISE has good reproducibility with response time 70 seconds and life time of 41 days.



## KATA PENGANTAR

Segala puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas segala limpahan karunia-Nya yang telah diberikan sehingga dapat menyelesaikan penulisan tugas akhir dengan judul **Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Sulfat Tipe Kawat Terlapis Bermembran Zeolit**. Penulisan tugas akhir ini merupakan salah satu syarat kelulusan dan memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang kimia di Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Penulis juga mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada semua pihak yang telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung selama pelaksanaan penelitian ini, yaitu kepada:

1. Qonitah Fardiyah, S.Si., M.Si., selaku Dosen Pembimbing I dan Dr. Atikah, Apt., M.Si, selaku Dosen Pembimbing II atas segala bimbingan, pengarahan, perhatian, tenaga, pikiran, kesabaran dan segala sesuatu yang diberikan selama penyusunan tugas akhir ini.
2. Dr. Sasangka Prasetyawan, MS., selaku Dosen Pembimbing akademik atas bimbingan dan pengarahan selama masa studi.
3. Dr. Rurini Retnowati, M.Si., Ana Safitri, S.Si., M.Sc., Dra. Sri Wardhani, M.Si. dan Drs. Budi Kamulyan, M.Sc., selaku Penguji atas bimbingan, pengarahan, dan kesabaran yang diberikan selama penyusunan akhir skripsi
4. Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya serta seluruh Dosen dan Staf Pengajar untuk segala bantuan yang diberikan.
5. Kedua orang tua yang selalu mengiringi penulis dengan doa, perhatian dan kasih sayang serta dukungan hingga terselesainya tugas akhir ini.
6. Semua teman-teman di Jurusan Kimia atas doa dan dukungannya.

Penulis menyadari bahwa tugas akhir ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis mengharap kritik dan saran guna perbaikan dan penyempurnaannya sehingga dapat bermanfaat bagi kita semua.

Malang, Juli 2011

Penulis

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	<b>i</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRAK</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>vii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>x</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xi</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	<b>xii</b>
<b>BAB I. PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Perumusan Masalah.....	3
1.3. Batasan Masalah.....	3
1.4. Tujuan Penelitian.....	4
1.5. Manfaat Penelitian.....	4
<b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Elektroda Selektif Ion (ESI) .....	5
2.2. ESI Tipe Kawat Telapis.....	6
2.3. ESI Sulfat Bermembran Zeolit .....	9
2.3.1. Komponen Membran ESI .....	9
2.3.2. Karbon Aktif .....	12
2.3.3. Badan Elektroda.....	12
2.4. Waktu Perendaman.....	12
2.5. Karakteristik Sifat Dasar ESI.....	13
2.5.1. Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi Linier .....	13
2.5.2. Batas Deteksi .....	13
2.5.3. Waktu Respon .....	13
2.5.4. Usia Pemakaian .....	14
2.6. Sulfat.....	14
<b>BAB III. METODE PENELITIAN</b>	
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian .....	15
3.2. Alat dan Bahan Penelitian .....	15
3.2.1. Alat-alat .....	15



3.2.2. Bahan Penelitian.....	15
3.3. Metode Penelitian.....	15
3.4. Prosedur Kerja.....	16
3.4.1. Preparasi Larutan.....	16
3.4.1.1. Preparasi larutan $\text{NH}_4\text{Cl}$ 2M.....	16
3.4.1.2. Preparasi larutan induk $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,4 M ..	16
3.4.2. Pembuatan ESI Sulfat.....	16
3.4.2.1. Preparasi zeolit.....	16
3.4.2.2. Uji kandungan ion $\text{Cl}^-$ .....	17
3.4.2.3. Pembuatan membran ESI Sulfat.....	17
3.4.2.4. Pembuatan Badan Elektroda.....	17
3.4.2.5. Pembuatan ESI Sulfat Tipe Kawat Terlapis.....	18
3.4.3. Optimasi komposisi bahan penyusun membran ESI Sulfat .....	18
3.4.4. Optimasi waktu perendaman membran ESI Sulfat .....	18
3.4.4.1. Analisis Kualitatif Membran ESI Sulfat .....	19
3.4.5. Karakterisasi sifat dasar ESI Sulfat .....	19
3.4.5.1. Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi Pengukuran.....	19
3.4.5.2. Batas deteksi.....	20
3.4.5.3. Waktu respon.....	20
3.4.5.4. Usia pemakaian .....	20
3.5. Analisis Data .....	21

## **BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN**

4.1. Pembuatan ESI sulfat Bermembran Zeolit.....	22
4.1.1. Konstruksi ESI Sulfat.....	22
4.1.2. Penentuan komposisi optimum membran ESI sulfat bermembran zeolit.....	23
4.1.3. Penentuan waktu perendaman optimum ESI sulfat bermembran zeolit.....	25
4.2. Karakterisasi Sifat Dasar ESI sulfat bermembran zeolit.....	29
4.2.1. Faktor Nernst, Kisaran Konsentrasi Linier dan Batas Deteksi.....	29
4.2.2. Waktu respon.....	31
4.2.3. Usia Pemakaian (Life Time) .....	32

**BAB V. PENUTUP**

5.1. Kesimpulan ..... 35  
5.2. Saran..... 35

**DAFTAR PUSTAKA ..... 36**

**LAMPIRAN ..... 39**

**UNIVERSITAS BRAWIJAYA**



## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran .....	6
Gambar 2.2 Skema pengukuran ion pada ESI.....	7
Gambar 2.3 Rangkaian pengukuran ESI .....	8
Gambar 2.4 Struktur kerangka zeolit.....	9
Gambar 2.5 Tahapan reaksi kalsinasi .....	10
Gambar 4.1 Kontruksi ESI sulfat .....	22
Gambar 4.2 Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst.....	26
Gambar 4.3 Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI sulfat bermembran zeolit .....	27
Gambar 4.4 Proses pengikatan ion sulfat pada membran zeolit... ..	28
Gambar 4.5 Deret <i>Hofmeister</i> .....	29
Gambar 4.6 Kurva hubungan potensial (mV) terhadap $a_{\text{sulfat}}$ untuk penentuan rentang konsentrasi dan batas deteksi.....	30
Gambar 4.7 Kurva hubungan potensial (mV) terhadap waktu (detik) untuk penentuan waktu respon.....	31
Gambar 4.8 Kurva hubungan harga faktor Nernst terhadap waktu (hari).....	33
Gambar L.3.1 Grafik penentuan waktu respon.....	54

## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 3.1	Komposisi bahan penyusun membran ESI..... 17
Tabel 4.1	Perbandingan komposisi membran ESI sulfat bermembran zeolit ..... 24
Tabel 4.2	Pengaruh waktu perendaman terhadap harga faktor Nernst ESI sulfat..... 26
Tabel 4.3	Harga potensial ESI sulfat bermembran zeolit ..... 30
Tabel 4.4	Waktu respon ESI sulfat bermembran zeolit..... 32
Tabel L.3.1	Penentuan komposisi optimum membran..... 48
Tabel L.3.2	Harga potensial variasi membran 1 ..... 48
Tabel L.3.3	Harga potensial variasi membran 2 ..... 49
Tabel L.3.4	Harga potensial variasi membran 3 ..... 49
Tabel L.3.5	Pengaruh waktu perendaman terhadap potensial ESI sulfat bermembran zeolit ..... 50
Tabel L.3.6	Pengaruh waktu perendaman terhadap harga faktor Nernst ESI sulfat..... 52
Tabel L.3.7	Penentuan waktu respon ..... 53
Tabel L.3.8	Harga faktor Nernst usia pemakaian..... 55
Tabel L.4.1	Pembuatan kurva standar penentuan sulfat dari $K_2SO_4$ ..... 57
Tabel L.4.2	Penentuan konsentrasi sulfat untuk analisa kuantitatif membran ESI..... 58

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran		Halaman
Lampiran 1	Tahapan Kerja.....	39
Lampiran 2	Perhitungan dan Pembuatan Larutan.....	45
Lampiran 3	Data Hasil Pengamatan.....	48
Lampiran 4	Hasil Analisis Kualitatif ESI Sulfat Bermembran Zeolit.....	57





# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Sulfat merupakan anion yang banyak ditemukan di lingkungan baik di perairan maupun di dalam tanah. Konsentrasi sulfat dalam perairan yang terlampau tinggi dapat bersifat sebagai kontaminan. Berdasarkan peraturan pemerintah No.20 Tahun 1990 menyatakan bahwa batas maksimum sulfat di perairan umum yang diijinkan maksimal 400 mg/L. Sulfat dengan konsentrasi tinggi dapat menyebabkan air berasa pahit dan apabila dikonsumsi oleh manusia dan hewan akan mengganggu fungsi pencernaan (Anonymous, 2009).

Beberapa metode yang sering digunakan untuk penentuan sulfat antara lain adalah spektrofotometri UV-Vis dan infra merah (Edioloegito, 2007). Namun metode tersebut tidak dapat digunakan untuk analisis lapang. Kendala ini dapat diatasi dengan metode potensiometri menggunakan ESI karena memiliki konstruksi yang sederhana dan berukuran kecil sehingga dapat digunakan untuk analisis lapang (Atikah, 1994).

ESI merupakan elektroda membran yang merespon secara selektif aktivitas ion tertentu (Day dan Underwood, 2002) karenanya ESI akan lebih merespon analit yang disensornya dibandingkan ion lain yang berada bersama-sama dalam sampel (Wroblewski, 2005). Penelitian ESI sulfat yang telah dikembangkan sebelumnya (Fardiyah dan Andayani, 2005) adalah ESI sulfat berbasis aliquat 336-sulfat. ESI sulfat ini menunjukkan respon linier terhadap ion sulfat pada kisaran  $1,0 \times 10^{-5}$  M hingga  $1,0 \times 10^{-2}$  M dengan harga faktor Nernst sebesar 28,46 mV/dekade konsentrasi. Batas deteksi untuk ESI ini adalah  $10^{-5}$  M atau setara dengan 0,96 ppm sulfat. Elektroda ini mempunyai keberulangan yang baik dengan waktu respon 90-180 detik dan usia pemakaian 24 hari. Selain itu, ESI sulfat yang juga pernah dibuat adalah ESI sulfat berbasis kitosan dari cangkang udang jerbung (*Penaeus merguensis*). ESI sulfat ini menunjukkan respon linier terhadap ion sulfat pada kisaran  $1,0 \times 10^{-4}$  M hingga  $1,0 \times 10^{-1}$  M dengan harga faktor Nernst  $29,03 \pm 0,77$  mV/dekade konsentrasi pada pH 5. Batas deteksi untuk ESI sulfat sebesar  $2,82 \times 10^{-5}$  M atau setara dengan 2,71 ppm sulfat. ESI sulfat

ini juga mempunyai waktu respon yang baik yaitu 90 detik dan usia pemakaian 37 hari (Sa'nyah, 2010).

Berdasarkan ESI sulfat yang telah dikembangkan dapat diketahui bahwa membran yang digunakan pada umumnya menggunakan bahan aktif yang berbasis senyawa organik bermolekul besar (Fuadi dkk., 2007). Pada penelitian ini dikembangkan dengan menggunakan bahan aktif membran yang berbasis senyawa anorganik, dimana senyawa anorganik ini cukup melimpah di Indonesia dan belum termanfaatkan secara optimal terutama dalam aplikasi ESI seperti zeolit. Pemilihan zeolit sebagai bahan aktif karena memiliki struktur dengan berbagai macam fungsi baik sebagai adsorben ataupun penukar ion (Bambang dkk., 1998). ESI dengan membran zeolit yang telah dikembangkan oleh Setiawan (2010) mempunyai respon linear terhadap ion  $Pb^{2+}$  berkisar  $1 \times 10^{-4} M$  hingga  $1 \times 10^{-1} M$  dengan harga faktor Nernst  $29,06 \pm 0,33$  mV/dekade konsentrasi. Batas deteksi untuk ESI ini sebesar  $3,96 \times 10^{-5} M$  atau setara dengan 10,692 ppm timbal dengan waktu respon yang cepat yaitu 30 detik dan usia pemakaian 65 hari.

ESI membran zeolit yang telah diteliti oleh Setiawan, 2010 merupakan ESI untuk jenis sensor kation. Pada penelitian ini dikembangkan ESI sebagai sensor anion. Hal yang berperan dalam penukar anion adalah adanya situs positif dalam kerangka zeolit. Situs tersebut dapat dibentuk melalui kalsinasi zeolit yang mengandung gugus hidroksil (Haynes, 1978). Penggunaan zeolit sebagai adsorben anion yang telah dikembangkan (Zuhroh, 2001) adalah adsorpsi anion Cl yang menghasilkan kapasitas tukar anion sebesar  $5,484 \pm 0,057$  mmol/g. Namun kalsinasi pada zeolit mengakibatkan terjadinya penurunan kristalisasi akibat rusak sebagian struktur polimer zeolit, untuk meningkatkan daya ikat terhadap anion yang akan diimbangkan maka pada membran ditambahkan karbon aktif.

Membran yang digunakan harus mempunyai sifat antara lain: hidrofobik, menghantarkan listrik meskipun kecil  $\approx 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , bersifat lentur (fleksible). Maka, selain itu zeolit sebagai bahan aktif juga digunakan bahan pendukung lain yaitu PVC (polivinilklorida) sebagai matrik polimer dan DOP (dioktilftalat) sebagai pemlastis dalam pelarut THF (tetrahidrofuran) (Setiawan, 2010).

Penggunaan zeolit sebagai bahan aktif dengan bahan pendukung karbon aktif, PVC serta DOP dapat mempengaruhi sifat homogenitas dan hidrofobitas membran (Setiawan, 2010). Oleh

karena itu, perlu dilakukan variasi jumlah komposisi penyusun membran supaya dihasilkan campuran membran yang homogen sehingga ESI yang dihasilkan memiliki karakter sifat dasar ESI yang *Nernstian* yaitu memiliki harga faktor Nernst sebesar 29,6 mV/dekade konsentrasi untuk ion divalen, kisaran konsentrasi linear yang luas, batas deteksi rendah, waktu respon cepat, usia pemakaian lama, dan dapat diulang dengan baik.

Sebelum digunakan ESI sulfat harus direndam dahulu dalam larutan analit yang disensornya untuk menjenuhkan membran terhadap anion yang akan diimbangkan yaitu sulfat dan memfasilitasi terjadinya reaksi disosiasi sehingga dapat meningkatkan selektivitas dan sensitivitas membran.

Dari uraian di atas, maka dalam penelitian ini dipelajari tentang cara pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif ion sulfat tipe kawat berlapis bermembran zeolit dengan bahan pendukung PVC sebagai matrik polimer dan DOP sebagai pemlastis, serta pendukung membran berupa karbon aktif dalam pelarut THF. Sehingga diharapkan ESI sulfat bermembran zeolit yang dihasilkan memiliki karakteristik dasar yang bersifat *Nernstian*.

## **1.2. Rumusan Masalah**

Berdasarkan latar belakang di atas maka dapat dirumuskan permasalahan pada penelitian ini adalah:

1. Berapa perbandingan komposisi membran yang optimum sehingga menghasilkan karakter ESI sulfat bermembran zeolit yang *Nernstian*?
2. Berapa waktu perendaman optimum yang diperlukan sehingga menghasilkan karakter ESI sulfat bermembran zeolit yang *Nernstian*?
3. Bagaimana karakteristik dasar yang dihasilkan dari ESI sulfat bermembran zeolit?

## **1.3. Batasan Masalah**

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah

1. Pengukuran dilakukan pada temperatur  $27 \pm 1$  °C
2. Larutan uji yang digunakan adalah larutan  $K_2SO_4$   $1 \times 10^{-8}$  –  $1 \times 10^{-1}$  M
3. Perendaman membran dilakukan dalam larutan  $K_2SO_4$  0,4 M selama 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, dan 80 menit.
4. Karakterisasi dasar ESI sulfat tipe kawat berlapis membran zeolit yang diuji antara lain: Faktor Nernst, kisaran

konsentrasi linier, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian.

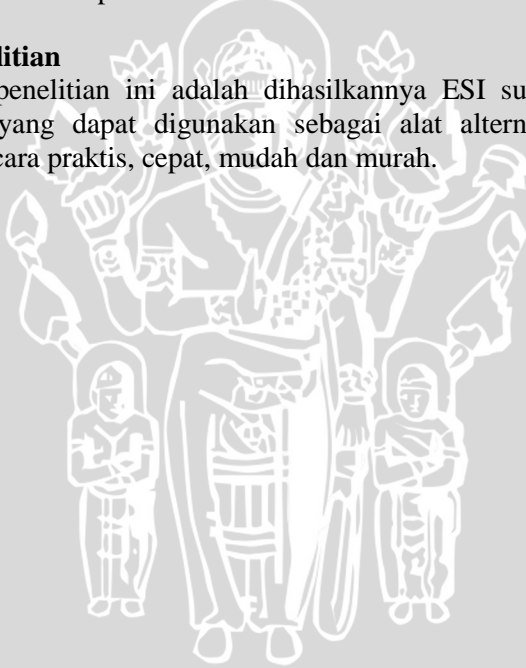
#### **1.4. Tujuan Penelitian**

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Memperoleh komposisi membran yang optimum sehingga menghasilkan karakter ESI sulfat tipe kawat terlapis bermembran zeolit yang *Nernstian*.
2. Memperoleh waktu perendaman optimum yang diperlukan sehingga menghasilkan karakter ESI sulfat tipe kawat terlapis bermembran zeolit yang *Nernstian*.
3. Memperoleh karakteristik dasar yang dihasilkan dari ESI sulfat tipe kawat terlapis bermembran zeolit.

#### **1.5. Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah dihasilkannya ESI sulfat bermembran zeolit yang dapat digunakan sebagai alat alternatif pengukuran sulfat secara praktis, cepat, mudah dan murah.





## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Elektroda Selektif Ion (ESI)

ESI merupakan elektroda membran yang merespon secara selektif aktivitas ion tertentu (Day dan Underwood, 2002). Sensor ini mengukur aktivitas ion, dimana dalam larutan encer, aktivitas ion biasanya sebanding dengan konsentrasi ion. Pengukuran aktivitas ion ini penting karena aktivitas ion menentukan kecepatan reaksi dan kesetimbangan kimia (Williard *et al.*, 1988).

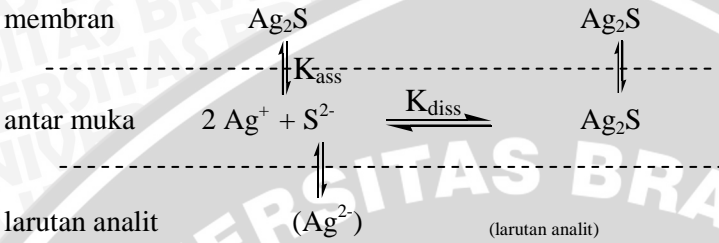
Menurut Lakshminarayanaiah (1976), membran selektif ion akan memiliki sensitivitas dan selektivitas yang baik terhadap ion yang disensornya apabila mempunyai sifat antara lain: (1) hidrofobik, tetapan dielektriknya tinggi, (2) menghantarkan listrik meskipun kecil  $\approx 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  yang ditimbulkan migrasi ion-ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah yang kerapatan muatan tinggi, (3) fluks perpindahan kecil sekali, yang padat dicapai dengan penggunaan bahan pendukung PVC-*plasticizer*, (4) bersifat lentur (fleksible) sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi, meskipun mobilitas bukan merupakan faktor utama yang menentukan selektivitas ESI, (5) stabil terhadap pH, larutan yang mengandung bahan organik dan oksidator.

Menurut Pranitis (1992), suatu ESI yang memiliki karakter optimal untuk pengukuran analisis ditunjukkan oleh parameter: (a) sensitif, ditunjukkan oleh sifat *Nernstian* dengan harga faktor Nernst untuk ion divalen adalah 29,6 mV/dekade konsentrasi, (b) kisaran konsentrasi linier luas ( $1-10^{-6}$  M), (c) batas 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  $< 5\%$ ).

Pada saat kontak dengan larutan analit, pada sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran larutan. Hal ini menyebabkan permukaan membran bermuatan positif sehingga anion-anion dari ion yang sejenis dari larutan bermigrasi menuju permukaan membran. Ion-ion tersebut saling menggantikan posisinya untuk berikatan dengan gugus tetap membran. Reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran ini akan berlangsung terus menerus hingga



mencapai kesetimbangan elektrokimia (Bailey, 1976). Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran dengan larutan dinyatakan dalam Gambar 2.1 (Atikah dkk., 2007).



Gambar 2.1. Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran

Kesetimbangan elektrokimia akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran dengan larutan. Beda potensial yang timbul ditentukan oleh aktivitas ion target yang dinyatakan dengan Persamaan Nernst 2.1 (Bailey, 1976).

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

dengan

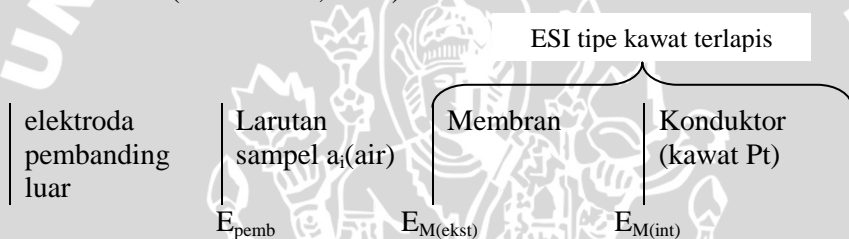
- $E^{\circ}$  = potensial standar dari elektroda
- $R$  = konstanta gas ( $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
- $T$  = temperatur ruang
- $F$  = bilangan Faraday ( $96485 \text{ C/mol}$ )
- $a_{x^{-}}$  = aktivitas ion  $x^{-}$
- $n$  = muatan analit

## 2.2. ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI tipe kawat terlapis merupakan penyederhanaan dari konstruksi ESI tipe tabung. ESI tipe kawat terlapis dibuat dengan mengganti sistem pembanding dalam dengan menggunakan konduktor elektronik berupa kawat platina. Elektroda kawat terlapis merupakan sebuah tipe ESI dimana bahan elektroaktif digabungkan dalam membran polimer tipis sebagai pendukung secara langsung yang dilapiskan pada konduktor logam. Substrat dalam elektroda kawat terlapis biasanya kawat platina, tetapi perak, tembaga dan grafit juga dapat digunakan (Wygladacs, 2006).

Kelebihan ESI tipe kawat terlapis antara lain: karakteristik sama dan kadang-kadang lebih baik jika dibandingkan dengan ESI tipe tabung, berukuran kecil ( $\emptyset$  0,5 mm), hanya membutuhkan volume sampel yang sedikit, konstruksinya sederhana sehingga mudah dibuat, harga relatif lebih murah, serta dapat digunakan dalam posisi miring yang sesuai digunakan untuk pengukuran *in vivo* dengan usia pemakaian lebih dari 6 bulan (Atikah, 1994). Kekurangan dari ESI tipe ini adalah harga  $E^0$  yang tidak stabil namun dapat diatasi dengan pembuatan kurva standar pengukuran sebagai standar pengukuran secara potensiometri yang diukur selama 7 hari pengamatan (Cunningham, 1986).

Adapun skema pengukuran ion menggunakan ESI tipe kawat terlapis yang menggunakan konduktor elektronik Pt dijelaskan dalam Gambar 2.2 (Atikah dkk., 2007).



Gambar 2.2 Skema pengukuran ion pada ESI

Pengukuran potensial sel elektrokimia menggunakan elektroda indikator ESI dan elektroda pembanding Ag/AgCl, maka potensial yang terukur merupakan beda potensial antara ESI dengan elektroda Ag/AgCl, sehingga dapat ditulis sebagai Persamaan 2.2 dan 2.3 (Bailey, 1976).

$$E_{sel} = E_{katoda} - E_{anoda} \quad (2.2)$$

sama dengan

$$E_{sel} = E_{ESI} - E_{pemb} \quad (2.3)$$

Jika potensial elektroda pembanding ( $E_{pemb}$ ), potensial kawat Pt dengan permukaan membran ( $E_{M(int)}$ ), sedangkan potensial membran dengan larutan analit ( $E_{M(ekst)}$ ), dan potensial ESI yang terukur adalah jumlah dari semua potensial yang timbul dalam sistem, sehingga diperoleh Persamaan 2.4 (Bailey, 1976).

$$E_{sel} = E_{M(int)} + E_{M(ekst)} - E_{pemb} \quad (2.4)$$

$E_{M(int)}$  dan  $E_{pemb}$  merupakan konstanta yang diasumsikan memberikan harga yang tetap maka harga potensial sel yang terukur maka persamaan (2.4) dapat ditulis menjadi persamaan (2.5).

$$E_{sel} = E^o \pm 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_{analit} \quad (2.5)$$

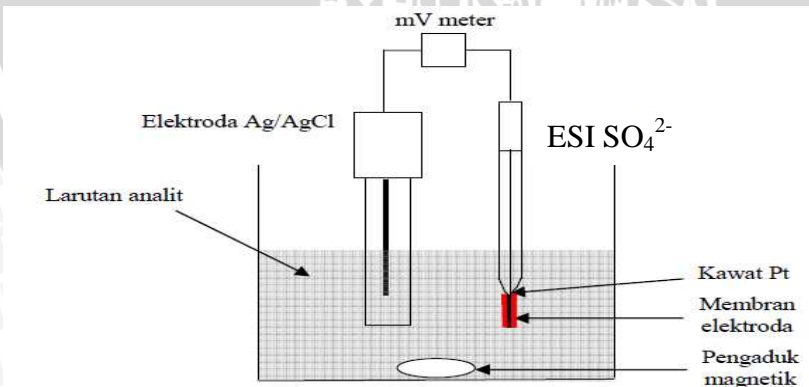
Tanda (+) untuk kation dan tanda (-) untuk anion.  $E_{sel}$  adalah beda potensial sel,  $E^o$  adalah potensial elektroda standard,  $R$  adalah konstanta gas ( $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  adalah temperatur dalam K,  $F$  adalah konstanta Faraday ( $96485 \text{ C/mol}$ ) dan  $n$  merupakan muatan dari ion yang ditentukan. Ion sulfat merupakan ion bivalen dengan  $n = 2$ , persamaan Nernst untuk ion divalen dijelaskan oleh Persamaan 2.6.

$$E = E^o - 29,6 \log a_{sulfat} \quad (2.6)$$

Aktivitas ion dalam larutan adalah harga yang dapat terukur oleh ESI, bukan konsentrasi ion. Aktivitas ion ( $a_i$ ) merupakan konsentrasi efektif ion. Aktivitas ion dipengaruhi oleh total kekuatan ion dalam larutan ( $\gamma$ ) yang ditunjukkan oleh persamaan (2.7).

$$a_i = \gamma \cdot C_i \quad (2.7)$$

dengan  $\gamma$  adalah koefisien aktivitas,  $a_i$  adalah aktivitas suatu ion  $i$  dalam larutan dan  $C_i$  adalah konsentrasi dari ion  $i$ . Pada larutan encer, aktivitas ion biasanya sebanding dengan konsentrasi ion karena total kekuatan ion dalam larutan sama dengan satu.



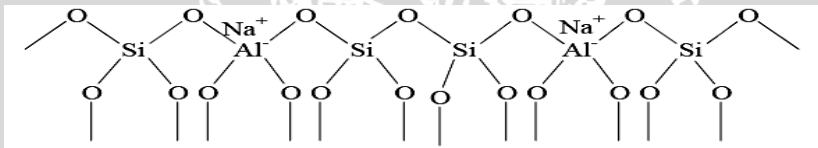
Gambar 2.3 Rangkaian pengukuran ESI

## 2.3. ESI Sulfat Bermembran Zeolit

### 2.3.1. Komponen Membran ESI

Membran merupakan suatu lapisan yang memisahkan dua fasa yang mengandung bahan semipermeabel dengan permeabilitas yang terkontrol. Membran ESI bertanggung jawab atas respon gaya *electromotive* (emf) dan selektivitas dari ESI. Membran terdiri dari elektroda sensor yang pada umumnya bersifat homogen, namun ada yang juga bersifat heterogen (IUPAC, 1997).

Membran ESI yang digunakan dalam sulfat ESI adalah campuran bahan aktif zeolit. Zeolit adalah senyawa zat kimia alumino-silikat berhidrat dengan kation natrium, kalium, dan barium. Secara umum, zeolit memiliki molekuler struktur yang unik, dimana atom silikon dikelilingi oleh 4 atom oksigen sehingga membentuk semacam jaringan dengan pola yang teratur. Di beberapa tempat di jaringan ini, atom silikon digantikan dengan atom aluminium, yang hanya terkoordinasi dengan 3 atom oksigen. Atom aluminium ini hanya memiliki muatan  $3+$ , sedangkan silikon sendiri memiliki muatan  $4+$ . Keberadaan atom aluminium ini secara keseluruhan akan menyebabkan zeolit memiliki muatan negatif.

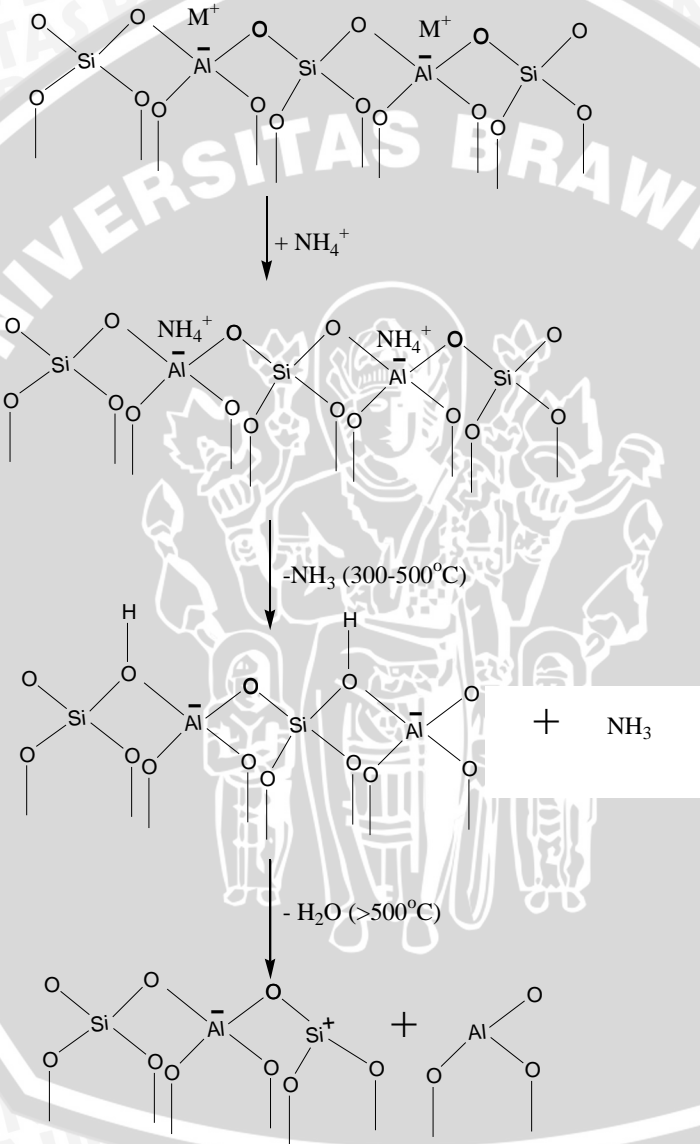


Gambar 2.4 Struktur kerangka zeolit

Zeolit mempunyai beberapa kegunaan, diantaranya zeolit sebagai adsorben, zeolit sebagai penukar ion, dan zeolit sebagai katalis. Kemampuan zeolit sebagai penukar ion merupakan dasar penggunaan zeolit sebagai membran dalam ESI yang akan digunakan (Edward, 1987). Penggunaan zeolit sebagai penukar anion yang paling berperan adalah adanya situs bermuatan positif yang terdapat dalam kerangka zeolitnya. Situs tersebut dapat dibentuk melalui kalsinasi zeolit yang mengandung gugus hidroksil. Gugus hidroksil dapat diperoleh melalui pertukaran ion amonium yang diikuti dengan kalsinasi pada temperatur antara  $300-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sebagaimana ditunjukkan dalam dalam Gambar 2.5 (Haynes, 1978).

Zeolit-H sangat mudah melepaskan proton Situs yang dapat melepaskan proton dengan mudah disebut asam Bronstet, yang jika

dipanaskan lebih lanjut maka akan terbentuk situs asam Lewis. Pembentukan asam Lewis tersebut maka diperkirakan akan menyebabkan zeolit aktif sebagai penukar anion (Haynes, 1978).



Gambar 2.5 Tahapan reaksi kalsinasi



Bahan pendukung membran lain yang sering digunakan adalah polivinilklorida (PVC). Fungsi PVC adalah sebagai matrik polimer homogen yang akan membentuk sebuah fasa membran yang tidak larut dalam air dan tidak mudah menguap. Bahan ini secara luas digunakan sebagai matrik pada ESI karena sifatnya yang kaku, tahan terhadap pelarut, dan berpori-pori kecil. PVC yang diperdagangkan pada umumnya amorf dan memiliki temperatur transisi-gelas ( $T_g$ ) relatif tinggi ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Derajat kristalinitas dari PVC ini diperlukan agar membran bersifat permeable dan fleksibel. Selain itu, PVC ini menunjukkan stabilitas yang baik terhadap bahan kimia dan air (Kesting, 1985).

Supaya membran yang terbentuk mampu menghantarkan listrik dan memungkinkan terjadinya mobilitas ion-ion, maka temperatur transisi gelasnya harus di bawah temperatur kamar. PVC memiliki  $T_g$  sekitar  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , oleh sebab itu perlu ditambahkan pemlastis. Pemlastis adalah bahan yang ditambahkan pada polimer agar diperoleh sifat-sifat polimer yang diinginkan. Bahan ini biasanya berupa pelarut organik dengan titik didih tinggi yang ditambahkan pada polimer kaku untuk meningkatkan fleksibilitasnya. Interaksi yang terjadi antara pemlastis dengan polimer adalah ikatan hidrogen atau gaya Van Der Waals. Pemlastis dapat mengurangi  $T_g$  pada membran (Hallstar, 2007). Pemlastis yang baik untuk pembuatan ESI adalah melarutkan bahan elektroaktif, tidak mudah menguap, tidak larut dalam larutan yang akan ditentukan, dan mampu mempertahankan selektivitas dari bahan tersebut (Vesely *et al.*, 1978).

Salah satu bahan pendukung yang bersifat sebagai pemlastis adalah DOP (dioktilftalat) yang merupakan senyawa organik dengan viskositas tinggi ( $81,4\text{ cP}$ ) pada temperatur  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . DOP mengandung plastik sekitar 1% - 40% dan mempunyai berat molekul besar ( $390, 56\text{ g/mol}$ ) serta tidak larut dalam air (Sax dan Lewis, 1978).

Menurut Faridbod, *et al.* (2008), untuk memperoleh membran yang lentur berat pemlastis harus lebih banyak dibandingkan PVC. Perbandingan berat pemlastis : PVC yang umum digunakan adalah 2 : 1.

Pelarut yang digunakan adalah tetrahidrofuran (THF). THF merupakan cairan berviskositas rendah dan memiliki aroma seperti dietil eter. THF memiliki kepolaran yang sedang dan melarutkan berbagai macam senyawa nonpolar maupun polar. THF sering digunakan dalam melarutkan karet dan PVC. Pelarut THF

merupakan donor elektron dengan konstanta dielektrik 7,6 dan memiliki viskositas rendah (0,48 cP pada temperatur 25°C) (Sax dan Lewis, 1987; Vesely *et al.*, 1978).

### 2.3.2. Karbon Aktif

Selain zeolit digunakan sebagai bahan aktif membran, karbon aktif juga digunakan dalam komposisi membran yang berfungsi sebagai pendukung membran. Penggunaan karbon aktif sebagai bahan pendukung membran karena karbon aktif bersifat *inert* sehingga tidak mudah teroksidasi ataupun tereduksi yang dapat digunakan dalam campuran pada membran (Sevilla *et al.*, 1993). Selain itu, karbon aktif dapat digunakan sebagai adsorben dan pendukung dalam katalis karena karbon aktif mempunyai luas permukaan yang tinggi (Toebes *et al.*, 2001). Selain itu, karbon aktif juga digunakan yang berfungsi sebagai peningkat harga konduktivitas. Penggunaan karbon aktif dalam campuran membran elektrode karena karbon aktif memiliki struktur grafit dimana di dalam struktur ini atom-atom karbon membentuk orbital hibridisasi  $sp^2$  yang menghubungkan satu atom karbon dengan atom karbon lainnya. Struktur ini memungkinkan terjadinya pergerakan elektron sehingga dapat menghantarkan arus listrik (Wilkinson, 1976).

### 2.3.3. Badan Elektroda

Badan luar elektroda ESI tipe kawat terlapis yang dipergunakan adalah plastik polietilen. Plastik polietilen bersifat inert dan isolator yang baik sehingga tidak menimbulkan kesalahan pembacaan potensial apabila terjadi kontak dengan larutan analit (Lakshminarayanaiah, 1976).

Kawat Pt digunakan sebagai pengganti elektroda pembanding dalam pada ESI tipe tabung. Penggunaan kawat Pt ini karena Pt bersifat inert, mempunyai harga konduktivitas yang baik ( $0,17 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) serta tahan terhadap temperatur yang tinggi. Kawat Pt inilah yang kemudian akan dilapisi membran dengan komposisi tertentu.

## 2.4. Waktu Perendaman

Waktu perendaman merupakan waktu yang diperlukan untuk menjenuhkan ESI dengan ion yang akan diimbangkan sehingga menghasilkan potensial yang stabil (Rundle, 2000).

## **2.5. Karakterisasi Dasar ESI**

Karakteristik ESI ditunjukkan oleh beberapa parameter antara lain: waktu perendaman, Faktor Nernst, kisaran konsentrasi, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian. Parameter tersebut menunjukkan kualitas ESI dan layak tidaknya ESI digunakan sebagai alat pengukuran (Atikah, 1994).

### **2.5.1. Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi**

Faktor Nernst dapat ditentukan melalui kemiringan garis linear dari kurva hubungan antara potensial sel ( $E$ ) dengan  $-\log a_{\text{sulfat}}$ . Faktor Nernst yang diperbolehkan untuk ion divalen berkisar 25-30 mV/dekade konsentrasi (Wroblewski, 2005). Faktor Nernst teoritis untuk ion divalen ( $z_i = 2$ ) pada 298 °K adalah 29,58 mV/dekade konsentrasi (Wang, 2006). Harga faktor Nernst untuk ESI dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah larutan pembanding dalam, sifat hidrofobisitas bahan aktif dalam membran yang menyebabkan bahan aktif terdistribusi dalam membran (fasa non polar) dan dalam fasa air (polar) (Atikah, 1994).

Kisaran konsentrasi suatu ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dimana kurva potensial  $E$  (mV) terhadap  $-\log a_{\text{sulfat}}$  masih memberikan garis lurus sehingga masih memenuhi persamaan Nernst. Umumnya, kurva hasil pengukuran elektroda menunjukkan daerah linear pada kisaran konsentrasi antara  $10^{-1}$  hingga  $10^{-6}$  M (Wroblewski, 2005).

### **2.5.2. Batas Deteksi**

Batas deteksi merupakan harga konsentrasi terendah yang masih memberikan respon yang dapat dibedakan dengan blanko. Batas deteksi dapat ditentukan melalui perpotongan garis antara daerah linear dan non linear dari kurva hubungan  $E$  (mV) terhadap  $-\log a_{\text{sulfat}}$  (Wroblewski, 2005). Pada umumnya, batas deteksi terukur dari elektroda selektif ion adalah  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  M (Wroblewski, 2005).

### **2.5.3. Waktu Respon**

Waktu respon adalah waktu yang diperlukan ESI untuk memberikan respon potensial yang konstan. Semakin cepat elektroda memberikan respon potensial yang konstan maka semakin baik kualitas elektroda tersebut. Waktu respon dipengaruhi oleh: (a) tipe membran, (b) mobilitas ion, semakin cepat pergerakan ion pada permukaan elektroda maka akan memberikan waktu respon yang semakin cepat (Bailey, 1976).

#### **2.5.4. Usia Pemakaian**

Usia pemakaian adalah berapa lama ESI masih mempunyai harga faktor Nernst yang masih diperbolehkan (25–30 mV/dekade konsentrasi). Usia pemakaian ditentukan dengan mengukur harga faktor Nernst setiap selang waktu tertentu (hari), jika faktor Nernst menyimpang jauh dari harga faktor Nernst yang diperbolehkan maka ESI tidak layak digunakan untuk pengukuran. Usia pemakaian ESI sangat tergantung pada sifat mekanik membran, dimana sifat mekanik ini dipengaruhi oleh kelenturan membran (Atikah, 1994).

#### **2.6. Sulfat**

Sulfat adalah salah satu anion utama yang ada di air alam ataupun air limbah. Sulfat secara alami dalam bentuk natrium sulfat (garam Glauber's), magnesium sulfat (Epsom garam), dan kalsium sulfat (gypsum). Terlarutnya mineral-mineral tersebut berkontribusi terhadap jumlah sulfat yang terkandung dalam air minum (Radojevic dan Bashkin, 1999). Selain itu, sulfat juga berasal dari oksidasi sulfida dan unsur belerang dan dekomposisi sisa-sisa bangkai hewan dan tumbuhan. Sulfat dan produk asam sulfur digunakan dalam produksi pupuk, bahan-bahan kimia, pewarnaan, gelas/kaca, kertas, sabun, tekstil, fungisida, insektisida (Departement of World Health Organization, 2004).

Pada umumnya, sulfat ditemukan dalam konsentrasi yang cukup tinggi dan bersifat kontaminan. Berdasarkan peraturan pemerintah No. 20 Tahun 1990 menyatakan bahwa batas maksimum sulfat di perairan umum yang diijinkan maksimal 400 mg/L. Sulfat dengan konsentrasi yang tinggi dapat menyebabkan air berasa pahit dan berasa obat. Di dalam tubuh, sulfat dengan konsentrasi tinggi akan mengganggu fungsi pencernaan yaitu mengalami iritasi pencernaan, dehidrasi dan diare (Anonymous, 2009).



## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

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

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Brawijaya Malang pada bulan November 2010 hingga Maret 2011.

#### **3.2. Alat dan Bahan**

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

Peralatan yang dibutuhkan adalah: potensiometer Fisher model 955, elektroda pembanding Ag/AgCl, neraca analitik merek Adventurer model AR 2130, oven Fisher Scientific 655 F, tanur Nabertherm model N-31, pengaduk magnet, statif, botol semprot, botol sampel, sendok takar, kertas Whatman No. 40 serta alat gelas dan plastik yang lazim digunakan di laboratorium kimia.

##### **3.2.2. Bahan Penelitian**

Bahan yang digunakan antara lain: zeolit diambil dari daerah kecamatan Turen Kabupaten Malang, karbon aktif, pemlastis dioktilfat (DOP) (Sigma), polivinilklorida (PVC) (Sigma), Tetrahidrofur (THF), batang plastik balpoint, kawat Pt (diameter 0,5 mm dan panjang 5 cm), kabel koaksial RG-58, HNO<sub>3</sub> 65%, padatan NH<sub>4</sub>Cl, padatan BaCl<sub>2</sub>, padatan K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, larutan gliserol, padatan AgNO<sub>3</sub>, etanol 96 % (Brastachem), dan akuades. Semua bahan mempunyai derajat kemurnian pro analisis (p.a) dan merk bahan E-Merck, kecuali bila disebutkan lain.

#### **3.3. Metode Penelitian**

Adapun tahapan penelitiannya adalah:

1. Preparasi Larutan
  - a. Preparasi larutan NH<sub>4</sub>Cl 2 M
  - b. Preparasi larutan induk K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 M
2. Pembuatan Elektoda Selektif Ion Sulfat
  - a. Preparasi zeolit
  - b. Uji kandungan ion Cl<sup>-</sup>
  - c. Pembuatan membran sulfat
  - d. Pembuatan badan elektroda
  - e. Pembuatan ESI sulfat tipe kawat terlapis



3. Optimasi komposisi bahan penyusun membran ESI sulfat
4. Optimasi waktu perendaman membran ESI sulfat
5. Karakterisasi sifat dasar ESI sulfat meliputi :
  - a. Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi
  - b. Batas deteksi
  - c. Waktu respon
  - d. Usia pemakaian

### **3.4. Prosedur Kerja**

#### **3.4.1. Preparasi larutan**

##### **3.4.1.1. Preparasi larutan $\text{NH}_4\text{Cl}$ 2 M**

Preparasi larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M dilakukan dengan cara menimbang padatan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sebanyak 10,698 g, dilarutkan dengan sedikit akuades, dimasukkan dalam labu takar 100 mL dan ditambahkan dengan akuades hingga tanda batas secara kuantitatif.

##### **3.4.1.2. Preparasi larutan induk $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,4 M**

Preparasi larutan induk  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,4 M dilakukan dengan cara menimbang padatan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sebanyak 6,970 g, dilarutkan dengan sedikit akuades, dimasukkan dalam labu takar 100 mL dan ditambahkan dengan akuades hingga tanda batas secara kuantitatif. Preparasi larutan  $10^{-1} - 10^{-8}$  M terdapat pada lampiran 2.

#### **3.4.2. Pembuatan ESI Sulfat**

Metode penelitian ini (pada sub bab 3.4.2.1 dan 3.4.2.2) dilakukan dengan mengacu metode yang digunakan oleh Zuhroh (2001) dan Zakiyah (2001).

##### **3.4.2.1. Preparasi zeolit**

Serbuk zeolit dihaluskan menggunakan mortar sampai halus kemudian diayak menggunakan ayakan 150 mesh. Zeolit hasil ayakan selanjutnya dicuci dengan akuades dan dikeringkan pada temperatur 105 °C. Zeolit kering yang dihasilkan ditimbang 10 g kemudian ditambahkan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M sebanyak 100 mL dan dikocok sampai homogen menggunakan pengaduk magnet selama 24 jam. Hasil perendaman disaring dan residu dibilas dengan akuades sampai filtrat bebas ion  $\text{Cl}^-$ , kemudian dipanaskan dalam tanur pada temperatur 550 °C selama 4 jam.

### 3.4.2.2. Uji kandungan ion Cl<sup>-</sup>

Sebanyak 2 mL filtrat yang mengandung ion Cl<sup>-</sup> dimasukkan dalam tabung reaksi dan ditambahkan dengan larutan AgNO<sub>3</sub> 0,01 M beberapa tetes. Apabila tidak terbentuk endapan putih berarti filtrat bebas ion Cl<sup>-</sup>.

### 3.4.2.3. Pembuatan membran ESI Sulfat

Pembuatan membran dilakukan dengan mencampurkan bahan membran yang terdiri atas zeolit hasil 3.4.2.1, karbon aktif, PVC, dan DOP dalam pelarut THF. Sedangkan, perbandingan bahan membran zeolit : karbon aktif : PVC : DOP dapat dilihat pada tabel 3.1.

Tabel 3.1 Komposisi bahan penyusun membran ESI

Komposisi Membran	Komposisi Bahan			
	Zeolit (% b/b)	Karbon Aktif (% b/b)	PVC (% b/b)	DOP (% b/b)
1	49	3	16	32
2	32	3	16	49
3	16	3	16	65

Perbandingan diatas dibuat dengan berat total campuran membran sebesar 3 g. Sedangkan perbandingan campuran membran dengan pelarut THF adalah 1 : 2. Campuran tersebut diaduk dengan pengaduk magnet selama 2-3 jam sampai diperoleh campuran yang homogen dan bebas gelembung udara.

### 3.4.2.4. Pembuatan Badan Elektroda

Badan elektroda ini dibuat dari kawat platina (Pt) dengan panjang 5 cm dengan diameter 0,5 mm, pada kedua ujungnya sepanjang 1,5 cm dibiarkan terbuka sedang bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilen yang bersifat inert, pada penelitian ini tutup elektroda yang digunakan adalah badan balpoint yang bersifat inert dan terbuat dari bahan plastik polietilen. Ujung sebelah atas kawat disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensiometer, sedangkan ujung bawahnya dibersihkan dengan merendamnya dalam asam nitrat (HNO<sub>3</sub>) 65% selama 5 menit. Selanjutnya dibilas dengan akuades dan dikeringkan.

#### **3.4.2.5. Pembuatan ESI Sulfat Tipe Kawat Terlapis**

Campuran membran yang telah dibuat dilapiskan pada kawat Pt pada ESI dengan cara mencelupkannya dalam campuran membran selama beberapa saat sampai campuran benar-benar menempel dengan ketebalan 0,3 - 0,5 mm pada kawat Pt. Selanjutnya membran dikeringkan di udara terbuka selama 30 menit yang dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada temperatur 50 °C selama 12 jam. Setelah itu, kawat Pt yang telah dilapisi tersebut didinginkan dan direndam pada larutan  $K_2SO_4$  0,4 M selama 30 menit, lalu dibilas dengan akuades dan dikeringkan pada temperatur ruang. Selanjutnya dilakukan pengkonstruksian ESI sulfat serta dilakukan karakterisasi berdasarkan parameter-parameter yang telah ditentukan.

#### **3.4.3. Optimasi komposisi bahan penyusun membran ESI Sulfat**

Optimasi komposisi bahan penyusun membran ESI dilakukan dengan cara membuat ESI berdasarkan cara kerja 3.4.2 dengan komposisi bahan membran sesuai Tabel 3.1. Selanjutnya masing-masing ESI dengan komposisi bahan membran yang berbeda digunakan untuk mengukur potensial larutan  $K_2SO_4$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  dan  $1 \times 10^{-1}$  M. Pengukuran dilakukan dengan 3 kali pengulangan. Dari harga potensial yang diperoleh, kemudian ditentukan harga faktor Nernst-nya. Harga faktor Nernst masing-masing ESI dengan komposisi yang berbeda dapat digunakan untuk penentuan komposisi bahan penyusun membran yang optimum. Komposisi membran ESI yang menghasilkan harga faktor Nernst mendekati teoritis (29,6 mV/dekade konsentrasi) merupakan komposisi optimum membran.

#### **3.4.4. Optimasi waktu perendaman membran ESI Sulfat**

Optimasi waktu perendaman membran dilakukan dengan cara membuat ESI pada komposisi optimum membran berdasarkan 3.4.3. ESI yang telah dibuat direndam dalam larutan  $K_2SO_4$  0,4 M dengan variasi waktu perendaman 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; dan 80 menit. Kemudian ESI digunakan untuk mengukur potensial larutan  $K_2SO_4$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  dan  $1 \times 10^{-1}$  M. Pengukuran dilakukan dengan 3 kali pengulangan. Dari harga potensial yang diperoleh, kemudian ditentukan harga faktor Nernstnya. Harga faktor Nernst ESI yang diperoleh pada tiap-tiap waktu perendaman, dapat digunakan untuk penentuan waktu perendaman optimum ESI. Pada waktu perendaman yang

menunjukkan harga faktor Nernst mendekati teoritis (29,6 mV/dekade konsentrasi) merupakan waktu perendaman optimum membran.

#### **3.4.4.1. Analisis Kualitatif Membran ESI Sulfat**

Analisis kualitatif membran ESI sulfat dilakukan dengan menggunakan FTIR. Analisis membran dengan FTIR dilakukan dengan membuat campuran membran dengan komposisi membran yang memberikan harga faktor Nernst optimum. Campuran ini dituang di atas plat kaca yang semua sisinya telah dibatasi dengan selotip dengan ketebalan tertentu dan didiamkan pada temperatur ruang selama 30 menit. Selanjutnya membran dipanaskan dalam oven pada temperatur 50 °C selama 12 jam. Membran yang dihasilkan dipotong menjadi 2. Potongan membran pertama tidak direndam pada larutan  $K_2SO_4$  0,4 M. Sedangkan yang kedua direndam pada larutan  $K_2SO_4$  0,4 M selama 30 menit, kemudian dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 50 °C selama  $\pm$  4 jam hingga benar-benar kering, selanjutnya kedua membran dianalisis dengan FTIR.

Analisis kuantitatif membran dengan turbidimeter dilakukan dengan mengukur konsentrasi ion sulfat dalam larutan  $K_2SO_4$  0,4 M sebelum dan sesudah digunakan untuk perendaman membran. Larutan  $K_2SO_4$  yang telah diencerkan 1000 kali dipipet sebanyak 1 mL ke dalam labu ukur 50 mL, kemudian ditambahkan 5 mL HCl 2 M dan 10 mL etanol-gliseryl 2:1 serta 2 mL larutan  $BaCl_2$  2% (b/v), lalu dikocok hingga homogen dan ditambah akuades hingga tanda batas. Selanjutnya diukur Optical Density (OD) larutan dengan menggunakan turbidimeter. Konsentrasi ion sulfat dalam larutan sampel dengan mengekstrapolasikan harga OD larutan yang diukur dengan kurva baku sulfat.

#### **3.4.5. Karakterisasi sifat dasar ESI Sulfat meliputi :**

##### **3.4.5.1. Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi Pengukuran**

Harga faktor Nernst dari suatu ESI sangat penting untuk ditentukan karena faktor ini menentukan apakah suatu ESI tersebut mengikuti persamaan Nernst atau tidak. Cara penentuannya adalah dengan cara menyiapkan sederet variasi konsentrasi larutan  $K_2SO_4$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  dan  $1 \times 10^{-1}$  M yang diperoleh dengan pengenceran larutan baku induk, selanjutnya diukur harga potensialnya dengan potensiometer. Pengukuran



potensial larutan analit digunakan Elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Pembacaan potensial dilakukan saat alat potensiometer menunjukkan harga potensial yang tetap. Data hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap  $-\log a_{\text{sulfat}}$ . Grafik yang diperoleh merupakan garis lurus pada selang konsentrasi tertentu dengan kemiringan sebesar  $-2,303.RT/n.F$  yang merupakan harga faktor Nernst. Sedang grafik yang berupa garis lurus menunjukkan daerah trayek pengukuran.

#### **3.4.5.2. Batas deteksi**

Batas deteksi dari ESI didapatkan dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dengan garis melengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap  $-\log a_{\text{sulfat}}$ . Selanjutnya perpotongan kedua garis singgung tersebut ditarik ke bawah hingga diperoleh garis yang tegak lurus terhadap sumbu x, dari garis tersebut dapat diketahui konsentrasi batas deteksi dari ESI sulfat. Batas deteksi ditentukan dari hasil pengukuran 3.4.5.1.

#### **3.4.5.3. Waktu respon**

Untuk mengetahui berapa waktu yang diperlukan oleh ESI sehingga didapatkan harga potensial yang tetap terhadap waktu. Makin cepat waktu yang diperlukan untuk mencapai harga potensial yang tetap menunjukkan semakin baik kualitas ESI. Untuk itu diperlukan pengukuran potensial terhadap sederetan variasi konsentrasi larutan  $K_2SO_4$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  dan  $1 \times 10^{-1}$  M, dengan setiap konsentrasi diukur potensialnya pada selang waktu 10 detik selama 3 menit hingga menunjukkan harga potensial yang tetap.

#### **3.4.5.4. Usia pemakaian**

Untuk mengetahui berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur aktivitas sulfat yang ditunjukkan dengan seberapa jauh harga faktor Nernstnya terhadap waktu tertentu masih berada pada kisaran harga faktor Nernst yang diperbolehkan untuk ion sulfat (25-30 mV/dekade konsentrasi) dan tidak menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 29,6 mV/dekade konsentrasi. Untuk keperluan ini dilakukan pengukuran potensial sederetan variasi konsentrasi larutan  $K_2SO_4$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ , dan  $1 \times 10^{-1}$  M pada selang waktu tertentu. Dimana pengukuran hanya menggunakan satu elektroda yang dimulai sejak



awal pembuatan campuran membran. Makin jauh penyimpangan dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 29,6 mV/dekade konsentrasi, maka elektroda tersebut sudah tidak dapat digunakan lagi.

### 3.5. Analisis Data

Ketelitian (presisi) digunakan untuk menunjukkan seberapa jauh nilai hasil pengujian suatu ulangan dengan ulangan lainnya. Ketelitian hasil pengukuran dapat ditentukan dengan menghitung SD (standar deviasi) dan %SD dari suatu perlakuan percobaan. Standar deviasi harga faktor Nernst dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.1)$$

$$\%SD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Keterangan :

SD = standar deviasi

$x_i$  = harga faktor Nernst ke-i

$\bar{x}$  = rata-rata harga faktor Nernst

n = jumlah pengulangan

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

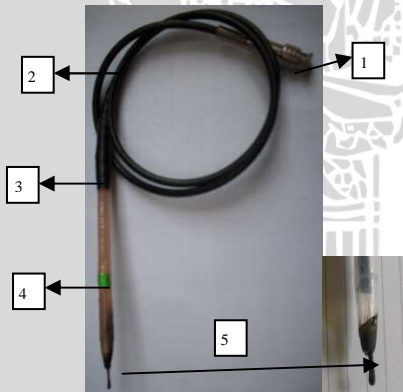
Penentuan sulfat dapat dilakukan dengan metode analisis elektrokimia, salah satunya menggunakan ESI bermembran zeolit. Kinerja optimal dari ESI bermembran zeolit salah satunya dipengaruhi oleh komposisi bahan penyusun dan waktu perendaman membran. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif ion sulfat tipe kawat terlapis bermembran zeolit dengan memvariasi komposisi membran dan waktu perendaman.

Hasil dari penelitian ini disajikan dalam dua bagian. Bagian pertama merupakan hasil pembuatan ESI sulfat bermembran zeolit. Sedangkan bagian yang kedua merupakan hasil karakterisasi ESI sulfat yang telah dibuat.

### 4.1. Pembuatan ESI sulfat bermembran zeolit

#### 4.1.1. Kontruksi ESI sulfat

Hasil dari pembuatan ESI sulfat bermembran zeolit yang dibuat ditunjukkan seperti pada Gambar 4.1:



Gambar 4.1 Kontruksi ESI sulfat

Keterangan Gambar 4.1:

1. *Jek Banana*
2. Kabel RG-58
3. *Jek Banana* termodifikasi
4. Badan elektroda
5. Kawat platina bermembran

ESI sulfat bermembran zeolit yang dihasilkan terdiri atas kabel RG-58 sepanjang 22 cm, *Jek Banana*, badan elektroda dan kawat platina yang terlapisi membran zeolit dengan tebal 0,3 – 0,5 mm. Badan elektroda terbuat dari plastik polietilen yang bersifat inert sehingga tidak menimbulkan efek terhadap membran dan larutan analit. ESI sulfat ini dibuat dengan memasukkan semua kawat platina dalam badan elektroda terkecuali kawat yang akan dilapisi oleh membran zeolit. Selanjutnya, ujung bagian atas kawat platina disambungkan dengan kawat RG-58 yang telah dilengkapi dengan *Jek Banana* termodifikasi dan konektor.

Sebagaimana kontruksi di atas, ESI sulfat ini memiliki kontruksi yang sederhana sehingga akan lebih mudah digunakan untuk analisa dilapangan dan lebih praktis dalam penyimpanannya.

#### **4.1.2. Penentuan komposisi optimum membran ESI sulfat bermembran zeolit**

Salah satu faktor yang menentukan karakteristik dasar ESI yang bersifat *Nernstian* pada ESI sulfat adalah komposisi penyusun membran ESI yang digunakan. Pada penelitian ini, bahan penyusun yang digunakan terdiri dari zeolit sebagai bahan aktif, PVC sebagai matrik polimer, DOP sebagai pemlastis, karbon aktif sebagai pendukung membran dalam pelarut THF. Zeolit yang digunakan sebagai bahan aktif membran karena memiliki fungsi sebagai adsorben dan penukar ion.

Pada proses pembuatan ESI sulfat ini, zeolit alam yang memiliki situs negatif diubah terlebih dahulu menjadi zeolit bersitus positif. Mulanya, zeolit alam direndam dengan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2M dan dilakukan pengocokan selama 24 jam. Perendaman dengan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bertujuan menggantikan kation logam yang terikat pada situs negatif kerangka zeolit. Menurut Zuhroh (2001), kation logam yang dapat ditukar adalah  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , dan  $\text{Mg}^{2+}$ . Proses perendaman tersebut dilakukan selama 24 jam dengan tujuan agar pertukaran kation logam yang terikat pada situs negatif kerangka zolit dengan  $\text{NH}_4^+$  dapat berlangsung secara maksimal sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.5.

Selanjutnya padatan zeolit dimasukkan pada cawan porselen dan dipanaskan pada temperatur 550 °C selama 4 jam (proses kalsinasi). Perlakuan ini bertujuan agar zeolit membentuk situs positif, yaitu melalui pelepasan  $\text{NH}_3$  dan molekul air sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.5.

Penggunaan karbon aktif sebagai bahan pendukung membran karena karbon aktif memiliki struktur grafit dimana di dalam struktur ini atom-atom karbon membentuk orbital hibridisasi  $sp^2$  yang menghubungkan satu atom karbon dengan atom karbon lainnya, sehingga dapat peningkat konduktivitas membran. Pemakaian PVC sebagai matrik polimer dalam pembuatan membran zeolit ini bertujuan untuk meningkatkan kekuatan mekanik membran. Sedangkan penambahan DOP sebagai pemlastis berfungsi untuk menurunkan temperatur gelas ( $T_g$ ) dari PVC dengan cara menyisipkan diri diantara cincin polimer. DOP juga bertujuan untuk mengurangi gesekan antar molekul dan memudahkan gerakan molekul satu sama lain sehingga menyebabkan polimer bersifat lentur (Sa'niyah, 2010). Sifat lentur ini akan memudahkan pergerakan anion sulfat yang ada pada membran sehingga meningkatkan konduktivitas membran dan menghasilkan potensial yang cepat.

Membran yang dilapiskan pada kawat Pt pada ESI sulfat terdiri dari campuran zeolit, karbon aktif, PVC dan DOP sesuai tabel 3.1. Campuran tersebut dilarutkan dalam pelarut THF dengan perbandingan 1 : 2 (b/v). Hasil penentuan optimasi komposisi membran ESI sulfat dapat dilihat pada Tabel 4.1. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.3.1.

Tabel 4.1 Perbandingan komposisi membran ESI Sulfat bermembran zeolit

Komposisi Membran	Komposisi membran				harga faktor Nernst (mV/dek kons)	Batas Deteksi (M)
	Zeolit (% b/b)	Karbon Aktif (% b/b)	PVC (% b/b)	DOP (% b/b)		
1	49	3	16	32	$29,30 \pm 1,002$	$2,47 \times 10^{-6}$
2	32	3	16	49	$28,67 \pm 1,267$	$6,65 \times 10^{-6}$
3	16	3	16	65	$26,97 \pm 0,751$	$9,73 \times 10^{-6}$

Tabel 4.1 menunjukkan bahwa komposisi membran 2 menghasilkan harga faktor Nernst sebesar 28,67 mV/dekade konsentrasi. Sedangkan komposisi membran 3 menghasilkan harga faktor Nernst sebesar 26,97 mV/dekade konsentrasi. Kedua komposisi ini belum mendekati harga faktor Nernst teoritis (29,6 mV/dekade konsentrasi). Hal ini karena perbandingan DOP yang ditambahkan terlalu banyak dibandingkan PVC, yang mengakibatkan membran terlalu lentur sehingga aktivitas anion semakin bertambah,



bahan aktif terdistribusi lebih banyak ke fasa air, menyebabkan sensitifitas membran menurun. Penurunan sensitivitas membran nampak pada batas deteksi yang dihasilkan. Pada komposisi membran 2 sebesar  $6,65 \times 10^{-6}$  dan komposisi membran 3 sebesar  $9,73 \times 10^{-6}$  M. Selain itu, perbandingan zeolit yang ditambahkan lebih sedikit yang menyebabkan kapasitas tukar anion menurun karena jumlah gugus  $\text{Si}^+$  yang tersedia untuk mengikat anion sulfat sangat sedikit.

Sedangkan pada komposisi membran 1, harga faktor Nernst mendekati harga faktor Nernst teoritis ( $29,6 \text{ mV/dekade konsentrasi}$ ) yaitu  $29,30 \text{ mV/dekade konsentrasi}$  dan batas deteksi yang rendah dibandingkan komposisi membran 2 dan 3 yaitu sebesar  $2,47 \times 10^{-6}$  M. Hal ini menunjukkan kapasitas tukar anion tinggi yang disebabkan gugus  $\text{Si}^+$  banyak karena jumlah zeolit lebih banyak dibandingkan dengan perbandingan komposisi penyusun membran lainnya.

Dari hasil pengamatan yang tertera pada Tabel 4.1, diperoleh bahwa komposisi membran 1 dengan perbandingan zeolit : karbon aktif : PVC : DOP adalah  $49 : 3 : 16 : 32$  (% b/b) mampu memberikan harga faktor Nernst mendekati harga faktor Nernst teoritis sebesar  $29,6 \text{ mV/dekade konsentrasi}$ . Sehingga komposisi membran 1 tersebut dipilih sebagai komposisi membran optimum yang digunakan pada tahapan penelitian selanjutnya.

#### **4.1.3. Penentuan waktu perendaman optimum ESI sulfat bermembran zeolit**

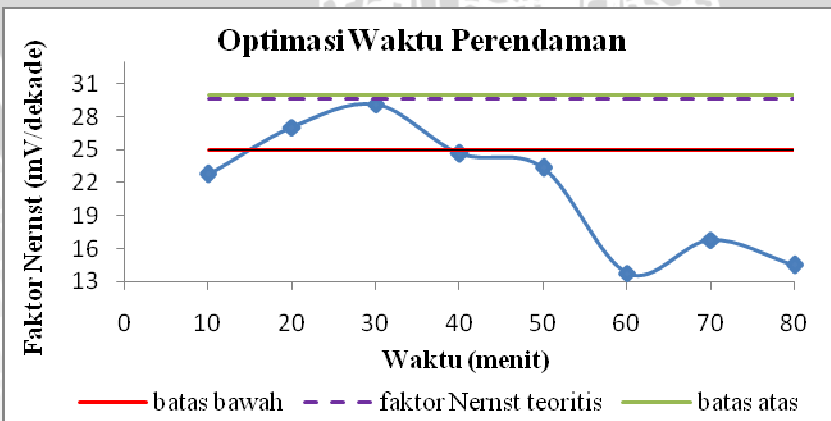
Waktu perendaman merupakan faktor penting yang berpengaruh terhadap kualitas ESI sulfat, yang ditunjukkan oleh harga faktor Nernst. ESI direndam dalam larutan  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,4 \text{ M}$  dalam waktu tertentu. Perendaman berfungsi untuk menjenuhkan membran dengan anion sulfat yang disensornya sehingga membran dapat merespon ion sulfat dalam analit dengan baik. Waktu perendaman diperlukan supaya menghasilkan ESI yang lebih sensitif yang dilihat dari harga faktor Nernst-nya. Selanjutnya ESI sulfat tersebut digunakan untuk pengukuran larutan sulfat dengan beberapa variasi konsentrasi lalu dicatat harga potensialnya dan dihitung harga faktor Nernst-nya.



Tabel 4.2 Pengaruh waktu perendaman terhadap harga faktor Nernst

NO.	Waktu Perendaman (menit)	harga faktor Nernst (mV/dek konsentrasi)	Harga R <sup>2</sup>
1	10	22,77	0,992
2	20	27,07	0,999
3	30	29,30	0,998
4	40	24,67	0,987
5	50	23,37	0,996
6	60	13,73	0,992
7	70	16,77	0,975
8	80	14,47	0,981

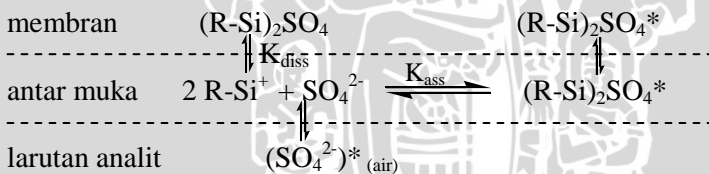
Pada Gambar 4.2 dan Tabel 4.2 menunjukkan lama perendaman ESI sulfat pada 30 dan 40 menit masih memberikan harga faktor Nernst dalam rentang yang masih diperbolehkan untuk ion divalent (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) yaitu 25-30 mV/dekade konsentrasi. Sedangkan lama perendaman 10, 20, dan 50–80 menit memberikan harga faktor Nernst yang menyimpang dari harga faktor Nernst yang diperbolehkan. Hal ini dikarenakan pada perendaman 10 dan 20 menit, proses disosiasi zeolit sulfat dalam membran membutuhkan adanya air dalam jumlah tertentu untuk mencapai kesetimbangan. Waktu perendaman yang terlalu singkat dapat menyebabkan air dalam larutan belum mencukupi kebutuhan membran untuk proses disosiasi sulfat, maka reaksi pertukaran anion antara larutan dengan membran belum mencapai kesetimbangan (Gambar 4.3), sehingga dihasilkan respon potensial yang tidak bersifat *Nernstian*.



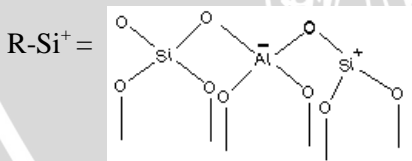
Gambar 4.2 Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst

Pada waktu perendaman 30 dan 40 menit, ESI memberikan harga faktor Nernst yang masih diperbolehkan. Waktu perendaman optimum dicapai pada lama perendaman 30 menit dengan harga faktor Nernst sebesar 29,30 mV/dekade konsentrasi. Pada waktu perendaman 30 menit, jumlah air yang dibutuhkan untuk disosiasi sulfat telah terpenuhi. Bila jumlah air telah cukup untuk menghidrasi gugus penukar anion dan anion kontra sulfat untuk membentuk pasangan ion. Maka dengan adanya jumlah air ini menyebabkan interaksi secara elektrostatik pada pertukaran anion menjadi spesifik sehingga respon potensialnya dapat bersifat *Nernstian*. Reaksi pertukaran anion sulfat dalam larutan dengan anion bebas pada sisi aktif membran ini akan berlangsung terus menerus hingga mencapai kesetimbangan yang ditunjukkan dengan tanda (\*) pada Gambar 4.3.

Pada Gambar 4.3 terlihat bahwa pada saat pengukuran larutan analit dengan membran, sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan analit bahan aktif zeolit dalam membran  $(R-Si)_2SO_4$  akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas  $(R-Si^+$  dan  $SO_4^{2-})$  pada antar muka membran-larutan. Hal ini menyebabkan permukaan membran bermuatan positif sehingga anion sulfat  $(SO_4^{2-})$  dari larutan analit bermigrasi menuju permukaan membran. Anion sulfat tersebut saling menggantikan posisinya untuk berikatan dengan gugus tetap membran  $(R-Si^+)$ .



Keterangan :



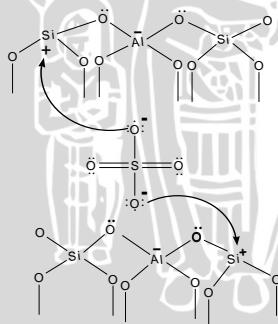
Gambar 4.3 Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI sulfat bermembran zeolit

Proses pengikatan sulfat pada membran zeolit dilakukan dengan cara merendam membran ke dalam larutan  $K_2SO_4$  0,4 M. Zeolit yang bermuatan positif akan berinteraksi dengan ion sulfat

dari  $K_2SO_4$ . Untuk mengetahui anion sulfat dari larutan perendam telah masuk dan berinteraksi dengan bahan aktif membran ESI, maka dilakukan uji kualitatif membran dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dan uji kuantitatif secara turbidimetri yang hasilnya dapat dilihat pada Lampiran 4.

Menurut pada Pavia *et al.* (1996), bahwa puncak pada bilangan gelombang  $907,45\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur ikatan S-O sedangkan pada puncak pada bilangan gelombang  $1355,86\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur ikatan S=O. Dari hasil FTIR, bilangan gelombang  $907,45\text{ cm}^{-1}$  tidak terlalu nampak karena adanya tarikan ikatan vibrasi ulur internal tetrahedral T-O sehingga ikatan S-O menjadi lemah. Sedangkan ikatan S=O ditunjukkan pada bilangan gelombang  $1355,86\text{ cm}^{-1}$  pada membran yang telah direndam dengan  $K_2SO_4$  dimana puncak ini tidak mencolok pada membran yang tidak direndam. Hal ini menunjukkan bahwa ion sulfat dalam larutan perendam terdisosiasi ke dalam membran sehingga membran yang semula tidak terdapat anion sulfat menjadi terdapat anion sulfat.

Anion sulfat yang terikat pada gugus  $Si^+$  zeolit melalui interaksi anion bersifat labil, tidak permanen dan umumnya bersifat reversibel. Hal ini menyebabkan anion sulfat yang terikat pada zeolit dalam membran dapat mengalami pertukaran ion dengan anion sulfat dari larutan analit hingga mencapai kesetimbangan. Interaksi ion antara anion sulfat dengan  $Si^+$  dari zeolit ditunjukkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Proses pengikatan ion sulfat pada membran zeolit

Sedangkan dari analisis secara turbidimetri, diperoleh hasil bahwa konsentrasi sulfat dalam larutan  $K_2SO_4$  sebelum perendaman sebesar 0,393 M dan sesudah perendaman sebesar 0,215 M. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi sulfat dalam  $K_2SO_4$  sebelum dan sesudah perendaman ESI mengalami penurunan yang menandakan

adanya ion sulfat yang masuk ke dalam membran dan berinteraksi dengan situs positif dalam membran.

Pada waktu perendaman 50-80 menit, harga faktor Nernst mengalami penyimpangan dari harga faktor Nernst yang diperbolehkan. Hal ini disebabkan membran yang berbahan pendukung PVC-DOP menjadi terlalu lentur yang menyebabkan *swelling* karena air terlalu banyak terdifusi ke dalam membran, selain itu terjadi pelepasan bahan aktif ke dalam larutan yang mengakibatkan pertukaran ion sudah tidak reversibel lagi. Semakin banyak gugus sulfat yang terikat pada zeolit, maka derajat penyerapan air semakin besar. Hal ini dikarenakan sulfat yang diimbangkan dalam membran bersifat hidrofilik. Berdasarkan urutan sulfat dalam deret *Hofmeister* (Steed dan Atwood, 2009) sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.5 Semakin ke kanan letak anion pada deret *Hofmeister*, maka anion tersebut semakin bersifat hidrofilik (mudah terhidrasi).

Anion organik >  $\text{ClO}_4^-$  >  $\text{SCN}^-$  >  $\text{I}^-$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{Br}^-$  >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{F}^-$  >  
 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  >  $\text{HPO}_4^{2-}$  >  $\text{SO}_4^{2-}$  >  $\text{sitrat}^{3-}$

Gambar 4.5 Deret *Hofmeister*

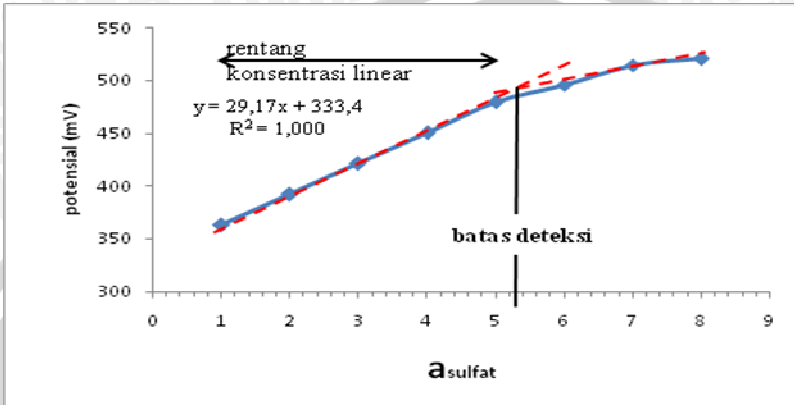
Anion sulfat yang bersifat hidrofilik (mudah terhidrasi) menyebabkan selektifitas ESI sulfat menurun. Hal ini terjadi karena membran ESI mengalami penyerapan air yang semakin besar dan mengakibatkan *swelling*. *Swelling* yang terjadi pada ESI sulfat menyebabkan membran menjadi pecah atau tidak terikat kuat pada kawat Pt, sehingga memberikan kesalahan pembacaan potensial saat pengukuran yang menyebabkan sensitivitas menurun.

## 4.2. Karakterisasi Sifat Dasar ESI sulfat bermembran zeolit

### 4.2.1. Faktor Nernst, Kisaran Konsentrasi Linier dan Batas Deteksi

Faktor Nernst ditentukan dengan cara membuat kurva antara  $-\log a_{\text{sulfat}}$  terhadap potensial yang terukur. Faktor Nernst ini dapat diketahui dengan melihat slope dari grafik yang diperoleh. ESI dikatakan memiliki kualitas yang baik jika ESI tersebut memiliki harga faktor Nernst mendekati teoritis yaitu 29,6 mV/dekade konsentrasi, memiliki batas deteksi yang rendah dan memiliki rentang konsentrasi yang lebar. Hasil pengukuran potensial ESI sulfat yang menyatakan harga faktor Nernst, kisaran konsentrasi

linier, dan batas deteksi ditunjukkan pada tabel pada Gambar 4.6 dan Tabel 4.3.



**Gambar 4.6** Kurva hubungan potensial (mV) terhadap  $a_{\text{sulfat}}$  untuk penentuan rentang konsentrasi dan batas deteksi

**Tabel 4.3** Harga potensial ESI sulfat bermembran zeolit

$a_{\text{sulfat}}$	$-\log a_{\text{sulfat}}$	E(mV) ESI sulfat			
		1	2	3	rata-rata
$10^{-8}$	8	509,67	512,00	539,00	520,22
$10^{-7}$	7	507,00	507,00	529,00	514,33
$10^{-6}$	6	493,33	494,00	500,00	495,78
$10^{-5}$	5	471,67	481,00	485,50	479,39
$10^{-4}$	4	447,33	447,00	455,50	449,94
$10^{-3}$	3	417,33	418,33	427,50	421,05
$10^{-2}$	2	385,00	392,67	397,50	391,72
$10^{-1}$	1	356,33	363,00	368,50	362,61
Faktor Nernst		29,30	29,03	29,20	29,17
Koefisien regresi		0,999	0,997	0,999	1,000
Kisaran konsentrasi		$(10^{-5} - 10^{-1})$ M			
Batas deteksi		$4,27 \times 10^{-6}$ M atau 0,410 ppm			
Simpangan Baku		0,569			
% Simpangan Baku		1,94 %			

Berdasarkan Tabel 4.3 dan Gambar 4.6, dapat diketahui bahwa ESI sulfat yang dihasilkan memiliki harga faktor Nernst yang mendekati harga teoritis yaitu 29,17 mV/dekade konsentrasi, memiliki rentang konsentrasi yang lebar yaitu  $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$  M.



Hasil ini menunjukkan ESI yang dibuat bersifat sensitif dan dapat dijadikan sebagai detektor dengan keakuratan deteksi yang tinggi.

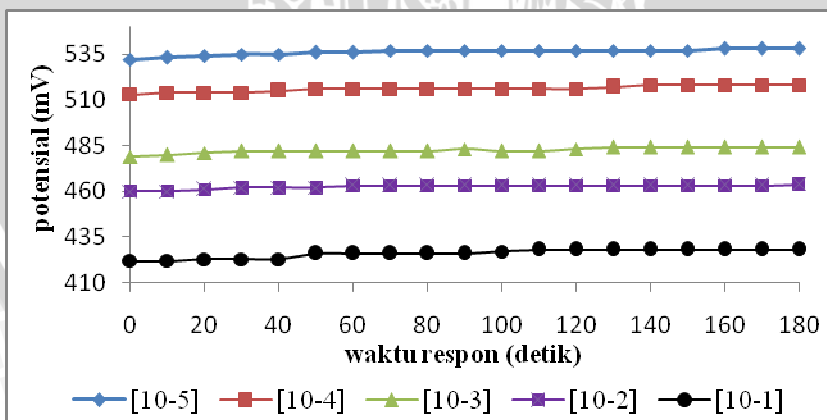
Batas deteksi ESI sulfat merupakan konsentrasi terendah dari ion sulfat yang dapat memberikan sinyal yang signifikan terhadap perubahan konsentrasi. Penentuan batas deteksi didasarkan pada perpotongan antara titik-titik linier yang mengikuti persamaan nernst dan titik-titik non linier yang lainnya. Berdasarkan Gambar 4.6, batas deteksi pada ESI sulfat yang telah dibuat adalah  $4,27 \times 10^{-6}$  M atau setara 0,410 ppm sulfat, sehingga ESI sulfat dapat digunakan untuk melakukan pengukuran sulfat di perairan. Cara menentukan batas deteksi dan rentang konsentrasi linier ditunjukkan pada Gambar 4.6.

#### 4.2.2 Waktu respon

Waktu respon merupakan waktu yang dibutuhkan untuk tercapainya kesetimbangan antara anion sulfat dalam larutan dengan membran pada setiap pengukuran larutan  $K_2SO_4$  hingga masing-masing larutan sulfat menunjukkan harga potensial sel yang konstan.

Kesetimbangan terjadi pada antarmuka larutan dengan membran, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.3. Dalam proses reaksi tersebut terjadi pertukaran antara ion sulfat dalam larutan dengan anion sulfat yang berada pada antarmuka membran berbahan aktif zeolit. Pada saat pertukaran ion mencapai kesetimbangan maka harga potensial yang dihasilkan akan konstan.

Penentuan waktu respon dilakukan dengan membuat kurva hubungan antara waktu pengukuran terhadap potensial sel, yang ditunjukkan pada Gambar 4.7



**Gambar 4.7** Kurva hubungan potensial (mV) terhadap waktu (detik) untuk penentuan waktu respon

Berdasarkan Gambar 4.7 dan Tabel 4.4 dapat diketahui bahwa waktu respon pada ESI sulfat bermembran zeolit pada rentang konsentrasi liniernya yaitu antara  $10^{-5}$  -  $10^{-1}$  M adalah sebesar 70 - 20 detik. Hal ini menunjukkan bahwa ESI sulfat yang telah dibuat memiliki waktu respon 70 detik.

**Tabel 4.4** Waktu respon ESI sulfat bermembran zeolit

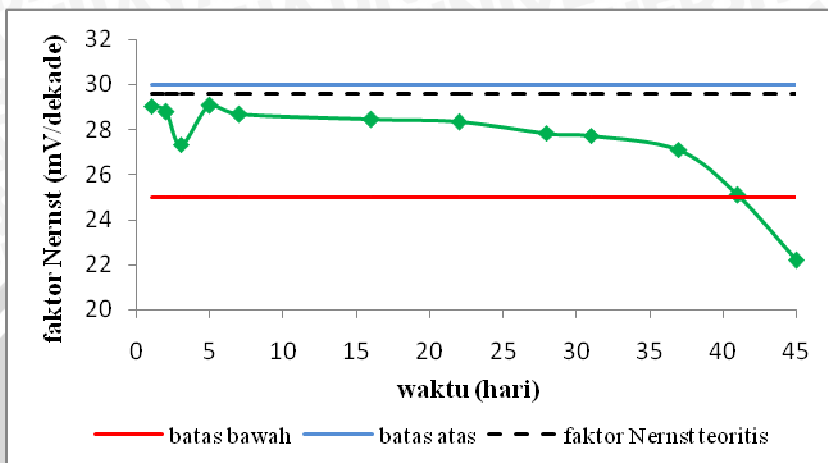
$a_{\text{sulfat}}$	$-\log a_{\text{sulfat}}$	Waktu Respon (detik)
$10^{-5}$	5	70
$10^{-4}$	4	50
$10^{-3}$	3	30
$10^{-2}$	2	30
$10^{-1}$	1	20

Pada Tabel 4.4 terlihat bahwa waktu respon dipengaruhi oleh konsentrasi larutan. Semakin pekat atau makin tinggi konsentrasi larutan sulfat maka waktu responnya akan makin cepat. Hal ini disebabkan karena dalam larutan dengan konsentrasi yang lebih tinggi, terdapat lebih banyak ion sulfat sehingga akan mengakibatkan waktu kesetimbangan akan makin cepat tercapai.

#### 4.2.3 Usia Pemakaian (Life Time)

Usia pemakaian (life time) digunakan untuk mengetahui berapa lama ESI sulfat bermembran zeolit masih dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi anion sulfat. Berdasarkan pengukuran potensial ESI sulfat bermembran zeolit diperoleh kurva hubungan harga faktor Nernst terhadap waktu yang ditunjukkan pada Gambar 4.8.

Pada Gambar 4.8 menunjukkan bahwa ESI sulfat bermembran zeolit yang telah dibuat masih dalam rentang harga faktor Nernst yang diperbolehkan sampai 41 hari setelah pembuatan. Namun pada hari ke-45 ESI mengalami penurunan harga faktor Nernst melebihi batas bawah harga faktor Nernst teoritis, sehingga dapat dikatakan bahwa ESI sulfat bermembran zeolit ini memiliki usia pakai 41 hari.



**Gambar 4.8** Kurva hubungan harga faktor Nernst terhadap waktu (hari)

Dari Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa ESI yang dihasilkan relatif stabil. Hal ini ditunjukkan dengan harga faktor Nernst hingga hari ke-41 tidak menyimpang terlalu jauh dari harga faktor Nernst teoritis (29,6 mV/dekade konsentrasi) dan masih berada dalam harga faktor Nernst yang diperbolehkan (25-30 mV/dekade konsentrasi). Stabilitas ESI yang dihasilkan dipengaruhi oleh sifat membran yang digunakan. Pada pembuatan ESI sulfat, penambahan DOP sebagai pemlastis dapat menurunkan temperatur transisi gelas ( $T_g$ ) dari PVC sebagai matrik polimer, sehingga membran menjadi lentur dan kelarutan bahan aktif dalam air semakin dapat ditahan sehingga semakin kecil kemungkinan keluarnya bahan aktif dari membran. Akibatnya membran dapat digunakan dalam waktu yang lama.

Pada hari ke-45 pengukuran, sensitivitas ESI sulfat menurun yang ditandai dengan penurunan harga faktor Nernst. Hal ini disebabkan karena homogenitas membran menurun akibat kurang hidrofobisitas salah satu komponen penyusun membran yang menyebabkan menurunkan sensitivitas dari ESI. Kurangnya hidrofobisitas ini juga berpengaruh pada kemampuan tukar anion zeolit. Menurut Tan (1998), zeolit sebagai mineral alam merupakan polimer anorganik yang secara alami dapat mengadakan pertukaran dengan ion lain dari luar dengan adanya pengaruh air. Selain itu, setelah lama kontak dengan air, memungkinkan air terjebak di dalam membran. Hal ini menyebabkan timbulnya daerah-daerah yang berisi

air di dalam membran juga dapat menyebabkan homogenitas membran dan selektivitas ESI akan menurun.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



## BAB V PENUTUP

### 5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Komposisi optimum ESI sulfat bermembran zeolit diperoleh dengan komposisi perbandingan zeolit : karbon aktif : PVC : DOP sebesar 49 : 3 : 16 : 32 (% b/b) dalam pelarut THF dengan perbandingan 1 : 2 (b/v).
2. Waktu perendaman optimum untuk ESI sulfat bermembran zeolit adalah 30 menit.
3. ESI sulfat bermembran zeolit dengan komposisi dan waktu perendaman optimum memiliki karakteristik *Nernstian* dengan harga faktor Nernst  $29,17 \pm 1,94$  mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi  $10^{-5} - 10^{-1}$  M, batas deteksi  $4,27 \times 10^{-6}$  M atau setara dengan 0,410 ppm sulfat, waktu respon 70 detik, dan usia pemakaian selama 41 hari. Selain itu diperoleh reproduisibilitas yang baik pada ESI sulfat bermembran zeolit ini dengan simpangan baku pengukuran sebesar 1,94%.

### 5.2. Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang :

1. Pengaruh penambahan karbon aktif dalam membran
2. Pengaruh parameter lain seperti pH, ion asing, dan temperatur terhadap kinerja ESI sulfat bermembran zeolit yang telah dibuat.



## DAFTAR PUSTAKA

- Anonymous, 2009, **Sulfates**, <http://www.lentech.com/sulfates.htm#Introduction>, tanggal akses: 05 Juni 2010.
- Atikah, 1994, **Pembuatan Dan Karakterisasi Elektroda Selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis**, Tesis Pasca Sarjana, ITB, Bandung.
- Atikah, H. Sulistyarti, dan C. Bisri, 2007, **Pembuatan Sensor Mikroelektroda Selektif Ion Sulfida Berbasis Ag/Ag<sub>2</sub>S Untuk Penentuan Ion Sulfida Dalam Air Limbah**, *Jurnal MIPA*, Universitas Brawijaya, Malang.
- Bambang, dkk., 1999, **Pemanfaatan Zeolit Alam Indonesia Sebagai Adsorben Limbah Cair dan Media Fluiditas dalam Kolom Fluidisasi**, *Jurnal MIPA*, Universitas Brawijaya, Malang.
- Bailey, P.L., 1976, **Analysis with Ion Selective Electrode**, Heyden & Sons Ltd., London.
- Cunningham, L. dan H. Freiser, 1986, **Coated – Wire Ion Selective Electrodes**, *Anal. Chim. Acta*.
- Day, R. A. dan A. L. Underwood, 2002, **Analisa Kimia Kuantitatif**, Erlangga, Jakarta.
- Departement of World Health Organization, 2004, **Sulfate in Drinking Water**, World Health Organization (WHO) Department.
- Edioloegito, W., 2007, **Pengaruh pH Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> menggunakan Membran Berpendukung PVC Dengan Aliquat 336**, <http://www.ns.ui.ac.id/Seminar2005/datalJ2C-07.pdf>, Tanggal akses : 05 Juni 2010.
- Fardiyah, Q. dan U. Andayani, 2005, **Modifikasi Elektroda Selektif Ion Sulfat Berbasis Kawat Platina Terlapis Untuk Penentuan Secara Tak Langsung Gas SO<sub>x</sub>**, Penelitian DPP SPP, Universitas Brawijaya, Malang.
- Faridbod, F., M. R. Ganjali, R. Dinarvand, dan P. Narouzi, 2008, **Developments in the Field of Conducting dan**

**Nonconducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions Over the Past Decad,** *Sensors*. 8 : 2331-2412.

Fuadi, N., I. Andi, dan N. Ode, 2007, **Pembuatan dan Uji Kinerja Elektroda Selektif Ion (ESI) Fosfat Untuk Deteksi Ion Sulfat Di Perairan Danau tempe**, Penelitian PKM, Universitas Hasanudin, Makasar.

Hallstar, 2007, **The Function dan Selection of Ester Plasticizers**, <http://www.hallstar.com>, tanggal akses : 17 Maret 2009.

Haynes, H.W.Jr., 1978, **Chemical, Physical, dan Catalytic Properties of Large Pore Acidic Zeolites**, *Catalysis Review Science Engineering*, 17 : 280-281.

Kesting, R.E., 1985, **Syntetic Polymer Membranes, A Structural Perspective**, 2nd Ed, John Wiley and Sons, New York.

Laksminarayanaiah, N., 1976, **Membranes Electrodes**, Academic Press, London.

Pavia, D.L., G.L. Lampman dan G.S. Kriz, 1996, **Introduction to Spectroscopy 2<sup>nd</sup> Edition**, Saunders College Publishing, New York.

Pranitis, D. M., 1992, **Potensiometric Ion Gas Dan Bio Selective Membrane Electrodes**, Crit. Rev. In Anal.

Radojevic, M. dan V.N. Bashkin, 1999, **Practical Environmental Analysis**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Rundle, C. C., 2000, **Glossary of Terms Used In Ion Selective Electrode Measurements (With Mathematical Formulae)** Nico 2000 Ltd, London. UK, <http://www.nico2000.net/DataSheets/electrodes.html>, tanggal akses : 24 Juni 2010.

Sa'niyah, F., 2010, **Pembuatan dan Karakterisasi Sensor Potensiometri Sulfat Berbasis Kitosan dari Cangkang Udang Jerbung (*Penaeus merguinesi*)**, Skripsi Sarjana, Universitas Brawijaya, Malang.

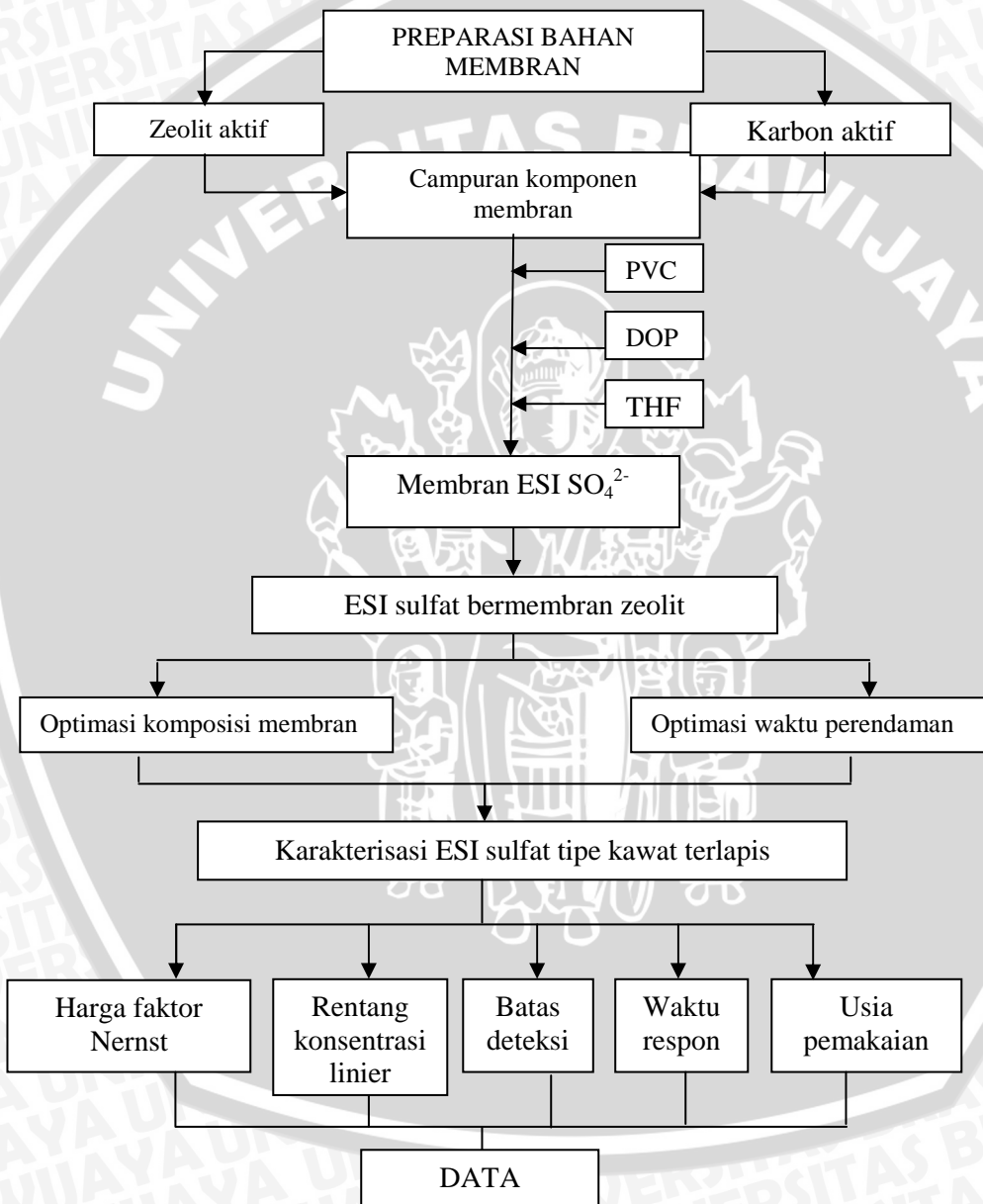
Sax, N. I. dan R. J. Lewis, 1978, **Hawley's Condensed Chemical dictionary**, 11<sup>th</sup> Ed. Van Nostrand Reinhold, New York.

- Setiawan, B., 2010, **Pembuatan dan Karakterisasi Selektif Ion Timbal (II) Tipe Kawat Terlapis Membran Berbahan Aktif Zeolit Berpendukung Polymer**, Skripsi Sarjana, Universitas Brawijaya, Malang.
- Steed, J.W. dan J.L. Atwood, 2009, **Supramoleculer Chemistry 2<sup>nd</sup> Edition**, John Willey & Sons, New York.
- Tan, K.H., 1998, **Dasar-dasar Kimia Tanah**, Universitas Gadjah Mada Press, Yogyakarta.
- Toebes, M.L., J.A. Dillen, dan K.P. Jong, 2001, **Synthesis of supported palladium catalysts**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173 : 75–98.
- Vesely, J., W. Dalibor, dan S. Karel, 1978, **Analysis with Ion Selective Electrodes**, John Wiley & Sons, New York.
- Williard, H. H., L. Lynne, J. Merrit, A.D. John, A. Frank, dan S. Settle, 1988, **Instrumental Methodes of Analysis**, 7<sup>th</sup> ed, Wadsworth Publishing Company, London.
- Wroblewski, W., 2005, **Ion Selective Electrodes**, <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>, tanggal akses : 2 Juni 2010.
- Wygladacs, K., 2006, **Solid-State Sensors**, Warsaw University of Tecnology, Department of Analytical Chemistry, Poland.
- Zakiah, L., 2001, **Studi Pengaruh Pembentukan Zeolit Penukar Anion Dengan Metode Kalsinasi Terhadap Kristalisasi, Porositas, dan Luas Permukaan Padatan Zeolit Alam Turen**, Skripsi Sarjana, Universitas Brawijaya, Malang.
- Zuhroh, 2001, **Study Pengaruh Konsentrasi NH<sub>4</sub>Cl Dalam Pengolahan Zeolit Alam Turen Menjadi Adsorben Anion Dengan Metode Kalsinasi**, Skripsi Sarjana, Universitas Brawijaya, Malang.

## LAMPIRAN

### Lampiran 1

#### TAHAPAN KERJA



## L.1.1 Preparasi Larutan

### L.1.1.1 Preparasi Larutan $\text{NH}_4\text{Cl}$ 2 M

$\text{NH}_4\text{Cl}$  Padatan

- ditimbang 10,698 gram
- dilarutkan dengan sedikit akuades
- dimasukkan dalam labu takar 100 mL
- ditambahkan dengan akuades hingga tanda batas

Larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M

### L.1.1.2 Preparasi Larutan Induk $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,4 M

$\text{K}_2\text{SO}_4$  Padatan

- ditimbang 6,970 gram
- dilarutkan dengan sedikit akuades
- dimasukkan dalam labu takar 100 mL
- ditambahkan dengan akuades hingga tanda batas

Larutan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,4 M

## L.1.2 Pembuatan ESI sulfat

### L.1.2.1 Preparasi Zeolit

Serbuk zeolit

- dihaluskan
- diayak dengan ayakan 150 mesh

Zeolit dengan ukuran 150 mesh

Zeolit kasar

- dicuci dengan akuades
- dikeringkan pada temperatur  $105^\circ\text{C}$
- diambil 10 gram
- ditambahkan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M 100 mL
- dikocok hingga homogen dengan pengaduk magnet selama 24 jam
- disaring menggunakan kertas saring bebas abu

Residu

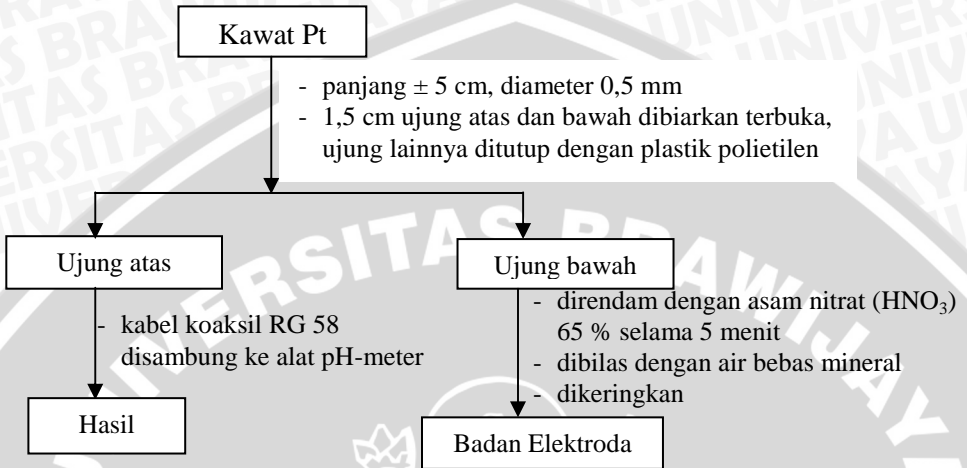
filtrat

- dicuci dengan akuades sampai bebas  $\text{Cl}^-$
- dipanaskan dalam tanur pada temperatur  $550^\circ\text{C}$  selama 4 jam

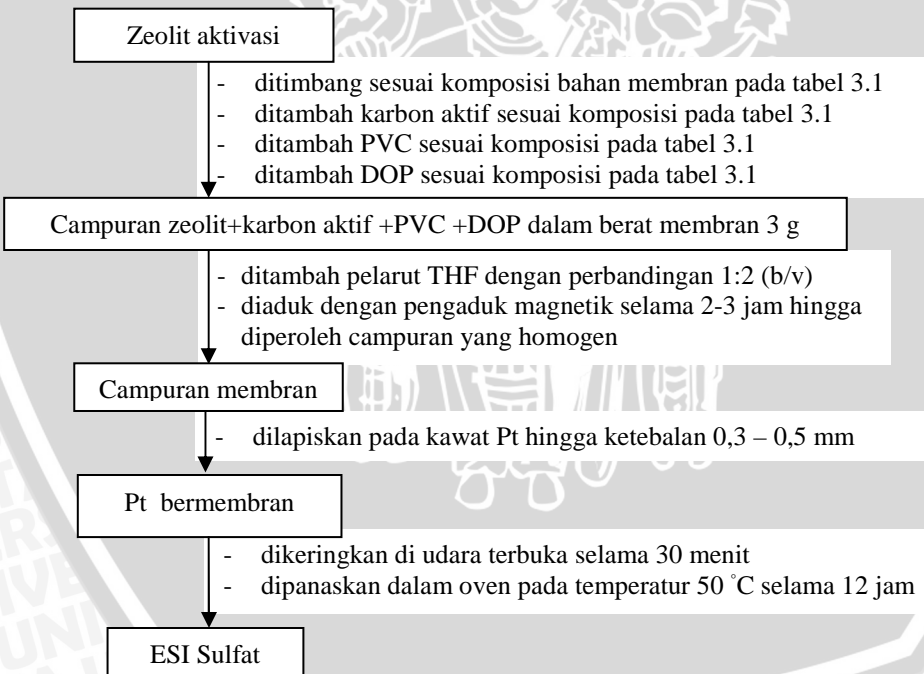
Zeolit teraktivasi



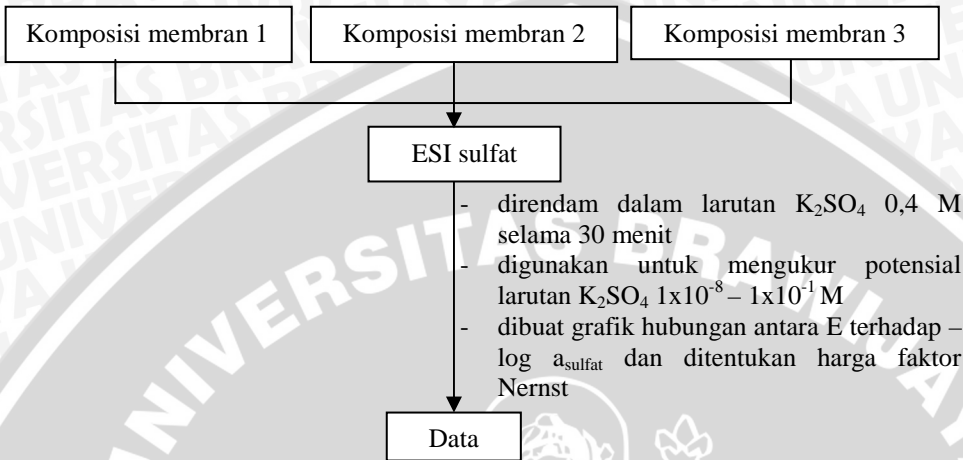
### L.1.2.2 Pembuatan Badan Elektroda



### L.1.2.3 Pembuatan sulfat Tipe Kawat Terlapisi



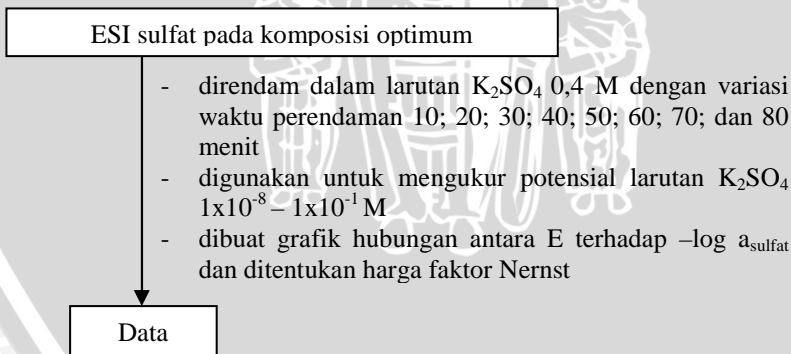
### L.1.3 Optimasi komposisi membran



Perhitungan berat komponen dan pelarut membran yang digunakan

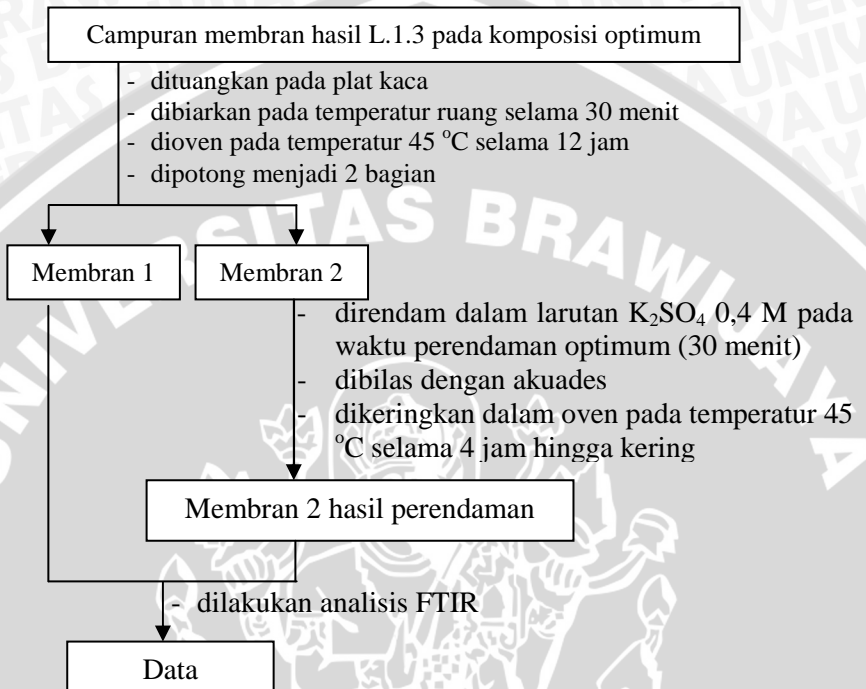
Membran	Komposisi Bahan				THF (mL)
	Zeolit	PVC	Karbon Aktif	DOP	
1	1,470 g	0,480 g	0,090 g	0,960 g	6
2	0,960 g	0,480 g	0,090 g	1,470 g	6
3	0,480 g	0,480 g	0,090 g	1,950 g	6

### L.1.4 Optimasi waktu perendaman ESI sulfat

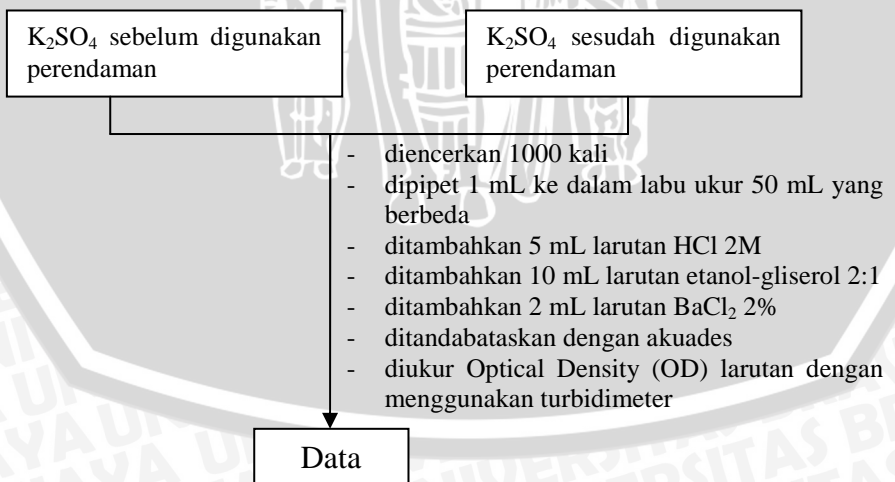


## L.1.5 Analisis Kualitatif membran ESI sulfat

### L.1.5.1 Analisis membran menggunakan FTIR

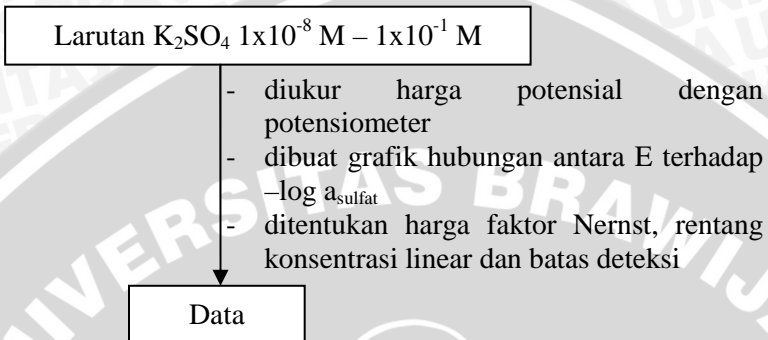


### L.1.5.2 Analisis membran menggunakan Turbidimeter

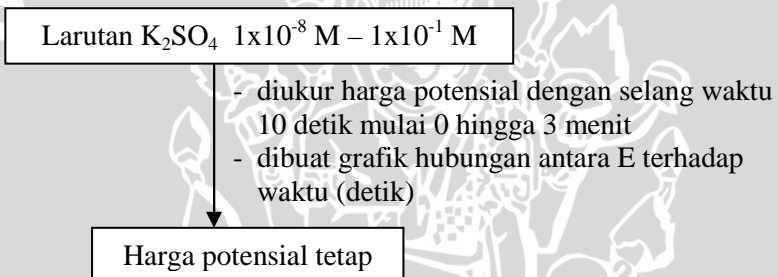


### L.1.6 Uji Kualitas ESI $\text{SO}_4^{2-}$

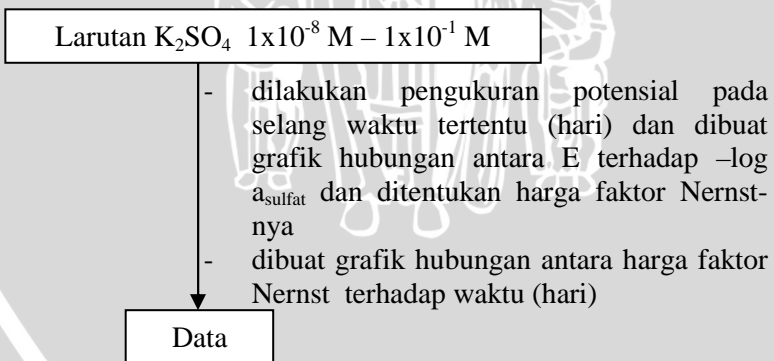
#### L.1.6.1 Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Pengukuran, dan Batas Deteksi



#### L.1.6.2 Waktu respon



#### L.1.6.3 Usia pemakaian



## Lampiran 2

### PERHITUNGAN DAN PEMBUATAN LARUTAN

#### L.2.1 Pembuatan 100 ml larutan $\text{NH}_4\text{Cl}$ 2 M

- mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  =  $M \times V$   
=  $2 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$   
=  $0,2 \text{ mol}$
- massa  $\text{NH}_4\text{Cl}$  =  $\text{mol} \times \text{Mr } \text{NH}_4\text{Cl}$   
=  $0,2 \text{ mol} \times 53,49 \text{ g/mol}$   
=  $10,698 \text{ g}$

Padatan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  yang ditimbang sebesar 10,698 g. Sehingga 10,698 gram dilarutkan dalam 100 ml akuades maka diperoleh larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M sebanyak 100 ml.

#### L.2.2 Pembuatan 100 ml larutan $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,4 M

- mol  $\text{K}_2\text{SO}_4$  =  $M \times V$   
=  $0,4 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$   
=  $0,04 \text{ mol}$
- massa  $\text{K}_2\text{SO}_4$  =  $\text{mol} \times \text{Mr } \text{K}_2\text{SO}_4$   
=  $0,04 \text{ mol} \times 174,26 \text{ g/mol}$   
=  $6,970 \text{ g}$

Padatan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  yang ditimbang sebesar 6,970 g. Sehingga 6,970 gram dilarutkan dalam 100 ml akuades maka diperoleh larutan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,4 M sebanyak 100 ml.

#### L.2.3 Pembuatan 100 mL larutan $\text{K}_2\text{SO}_4$ $10^{-1}$ M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 0,4 \text{ M} &= 100 \text{ mL} \times 10^{-1} \text{ M} \\V_1 &= 25 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 25 mL  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,4 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

#### L.2.4 Pembuatan 100 mL larutan $\text{K}_2\text{SO}_4$ $10^{-2}$ M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 0,4 \text{ M} &= 100 \text{ mL} \times 10^{-2} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,4 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.



### L.2.5 Pembuatan 100 mL larutan $K_2SO_4 10^{-3} M$

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 10^{-2} M &= 100 \text{ mL} \times 10^{-3} M \\V_1 &= 10 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 10 mL  $K_2SO_4 10^{-2} M$  kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

### L.2.6 Pembuatan 100 mL larutan $K_2SO_4 10^{-4} M$

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 10^{-2} M &= 100 \text{ mL} \times 10^{-4} M \\V_1 &= 1 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 1 mL  $K_2SO_4 10^{-2} M$  kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

### L.2.7 Pembuatan 100 mL larutan $K_2SO_4 10^{-5} M$

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 10^{-2} M &= 100 \text{ mL} \times 10^{-5} M \\V_1 &= 0,1 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 0,1 mL  $K_2SO_4 10^{-2} M$  kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

### L.2.8 Pembuatan 100 mL larutan $K_2SO_4 10^{-6} M$

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 10^{-5} M &= 100 \text{ mL} \times 10^{-6} M \\V_1 &= 10 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 10 mL  $K_2SO_4 10^{-5} M$  kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

### L.2.9 Pembuatan 100 mL larutan $K_2SO_4 10^{-7} M$

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 10^{-5} M &= 100 \text{ mL} \times 10^{-7} M \\V_1 &= 1 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 1 mL  $K_2SO_4 10^{-5} M$  kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

### L.2.10 Pembuatan 100 mL larutan $K_2SO_4 10^{-8} M$

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 10^{-5} M &= 100 \text{ mL} \times 10^{-8} M \\V_1 &= 0,1 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 0,1 mL  $K_2SO_4 10^{-5} M$  kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

### L.2.11 Contoh perhitungan konversi ppm sulfat dalam larutan $K_2SO_4$ 0,1 M

$$\begin{aligned}\text{ppm } SO_4^{2-} &= 0,1 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times \text{Mr } SO_4^{2-} \times 1000 \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \\ &= 0,1 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times 96 \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 1000 \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \\ &= 9600 \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 9600 \text{ ppm}\end{aligned}$$

### L.2.12 Contoh perhitungan berat dari bahan komponen membran yang digunakan

Pada komposisi membran, membran dibuat sebanyak 3 g, dengan berat masing-masing komponen seperti perhitungan berikut:

1. Berat zeolit  $= \frac{49\%}{100\%} \times 3 \text{ g} = 1,470 \text{ g}$
2. Berat karbon aktif  $= \frac{3\%}{100\%} \times 3 \text{ g} = 0,090 \text{ g}$
3. Berat PVC  $= \frac{16\%}{100\%} \times 3 \text{ g} = 0,480 \text{ g}$
4. Berat DOP  $= \frac{32\%}{100\%} \times 3 \text{ g} = 0,960 \text{ g}$

## Lampiran 3

### DATA HASIL PENGAMATAN

#### L.3.1 Penentuan komposisi optimum membran ESI sulfat bermembran zeolit

Tabel L.3.1 Penentuan komposisi optimum membran

Komposisi Membran	Komposisi membran				harga faktor Nernst (mV/dek kons)	Batas Deteksi (M)
	Zeolit (% b/b)	Karbon Aktif (% b/b)	PVC (% b/b)	DOP (% b/b)		
1	49	3	16	32	29,30 ± 1,002	2,47x10 <sup>-6</sup>
2	32	3	16	49	28,67 ± 1,267	6,65x10 <sup>-6</sup>
3	16	3	16	65	26,97 ± 0,751	9,73x10 <sup>-6</sup>

Tabel L.3.2 Harga potensial variasi membran 1 (3 kali perulangan)

a <sub>sulfat</sub>	-log a <sub>sulfat</sub>	E(mV) ESI SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
		1	2	3	rerata
10 <sup>-8</sup>	8	512	510	507	509,67
10 <sup>-7</sup>	7	506	507	508	507,00
10 <sup>-6</sup>	6	489	494	497	493,33
10 <sup>-5</sup>	5	473	471	471	471,67
10 <sup>-4</sup>	4	445	448	449	447,33
10 <sup>-3</sup>	3	418	419	415	417,33
10 <sup>-2</sup>	2	384	384	387	385,00
10 <sup>-1</sup>	1	358	356	355	356,33
Faktor Nernst		29,10	29,40	29,40	29,30
R <sup>2</sup>		0,998	0,995	0,996	0,998
Rentang konsentrasi linear		(10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup> ) M			
Slope rata-rata		29,30			
Batas deteksi		2,47x10 <sup>-6</sup>			

Tabel L.3.3 Harga potensial variasi membran 2 (3 kali perulangan)

$a_{\text{sulfat}}$	$-\log a_{\text{sulfat}}$	E(mV) ESI $\text{SO}_4^{2-}$			
		1	2	3	rerata
$10^{-8}$	8	603	619	620	614,00
$10^{-7}$	7	601	615	614	610,00
$10^{-6}$	6	600	609	600	603,00
$10^{-5}$	5	589	592	594	591,67
$10^{-4}$	4	570	573	574	572,33
$10^{-3}$	3	535	526	544	535,00
$10^{-2}$	2	503	506	490	499,67
$10^{-1}$	1	478	489	487	484,67
Faktor Nernst		28,90	27,30	29,80	28,67
$R^2$		0,992	0,967	0,947	0,981
Rentang konsentrasi linear		$(10^{-3} - 10^{-1})$ M			
Slope rata-rata		28,67			
Batas deteksi		$6,65 \times 10^{-6}$			

Tabel L.3.4 Harga potensial variasi membran 3 (3 kali perulangan)

$a_{\text{sulfat}}$	$-\log a_{\text{sulfat}}$	E(mV) ESI $\text{SO}_4^{2-}$			
		1	2	3	rerata
$10^{-8}$	8	572	562	570	568,00
$10^{-7}$	7	569	558	568	565,00
$10^{-6}$	6	560	552	561	557,67
$10^{-5}$	5	559	548	544	550,33
$10^{-4}$	4	523	530	528	527,00
$10^{-3}$	3	506	499	504	503,00
$10^{-2}$	2	484	460	470	471,33
$10^{-1}$	1	440	448	442	443,33
Faktor Nernst		27,7	27	26,2	26,97
$R^2$		0,974	0,976	0,984	0,996
Rentang konsentrasi linear		$(10^{-5} - 10^{-1})$ M			
Slope rata-rata		26,97			
Batas deteksi		$9,73 \times 10^{-6}$			

### L.3.2 Pengaruh waktu perendaman terhadap potensial ESI sulfat bermembran zeolit

Tabel L.3.5 Pengaruh waktu perendaman terhadap potensial ESI sulfat bermembran zeolit

-log $a_{\text{sulfat}}$	E(mV) ESI sulfat Pada Waktu Perendaman (menit)							
	10 menit				20 menit			
	1	2	3	Rerata	1	2	3	Rerata
8	383	385	382	383,33	440	431	419	430,00
7	362	368	361	363,67	394	391	388	391,00
6	342	345	339	342,00	380	387	386	384,33
5	330	329	326	328,33	360	366	362	362,67
4	306	307	306	306,33	330	331	339	333,33
3	286	279	271	278,67	306	305	308	306,33
2	252	255	259	255,33	280	288	278	282,00
1	240	244	236	240,00	256	249	254	253,00
F. Nernst	23,4	22,2	22,7	22,77	25,8	27,7	27,7	27,07
$R^2$	0,985	0,983	0,981	0,992	0,998	0,985	0,997	0,999

-log $a_{\text{sulfat}}$	E(mV) ESI sulfat Pada Waktu Perendaman (menit)							
	30 menit				40 menit			
	1	2	3	Rerata	1	2	3	Rerata
8	512	510	507	509,67	439	438	437	438,00
7	506	507	508	507,00	420	421	423	421,33
6	489	494	497	493,33	408	405	400	404,33
5	473	471	471	471,67	400	405	400	401,67
4	445	448	449	447,33	377	372	368	372,33
3	418	419	415	417,33	357	354	353	354,67
2	384	384	387	385,00	326	334	339	333,00
1	358	356	355	356,33	299	295	300	298,00
F. Nernst	29,10	29,40	29,40	29,30	25,3	25,8	22,9	24,67
$R^2$	0,998	0,995	0,996	0,998	0,994	0,980	0,956	0,987



-log $a_{\text{sulfat}}$	E(mV) ESI sulfat Pada Waktu Perendaman (menit)							
	50 menit				60 menit			
	1	2	3	Rata-rata	1	2	3	Rata-rata
8	402	407	411	406,67	350	352	353	351,67
7	380	382	385	382,33	329	328	324	327,00
6	374	376	378	376,00	314	314	312	313,33
5	367	368	367	367,33	297	292	286	291,67
4	341	340	339	340,00	272	276	274	274,00
3	323	320	318	320,33	266	265	264	265,00
2	300	299	300	299,67	251	250	249	250,00
1	278	274	260	270,67	231	235	239	235,00
F. Nernst	21,9	22,9	25,3	23,37	15,3	14	11,9	13,73
$R^2$	0,997	0,996	0,981	0,996	0,970	0,997	0,996	0,992

-log $a_{\text{sulfat}}$	E(mV) ESI sulfat Pada Waktu Perendaman (menit)							
	70 menit				80 menit			
	1	2	3	Rata-rata	1	2	3	Rata-rata
8	564	565	568	565,67	381	379	378	379,33
7	549	551	555	551,67	368	370	371	369,67
6	536	538	542	538,67	366	363	362	363,67
5	515	517	519	517,00	357	360	360	359,00
4	499	498	502	499,67	340	345	346	343,67
3	489	483	497	489,67	338	335	331	334,67
2	459	460	465	461,33	310	323	326	319,67
1	450	452	455	452,33	298	300	298	298,67
F. Nernst	17	16,8	16,5	16,77	14,8	14,2	14,4	14,47
$R^2$	0,970	0,984	0,953	0,975	0,949	0,976	0,954	0,981

Tabel L.3.6 Pengaruh waktu perendaman terhadap harga faktor Nernst ESI sulfat

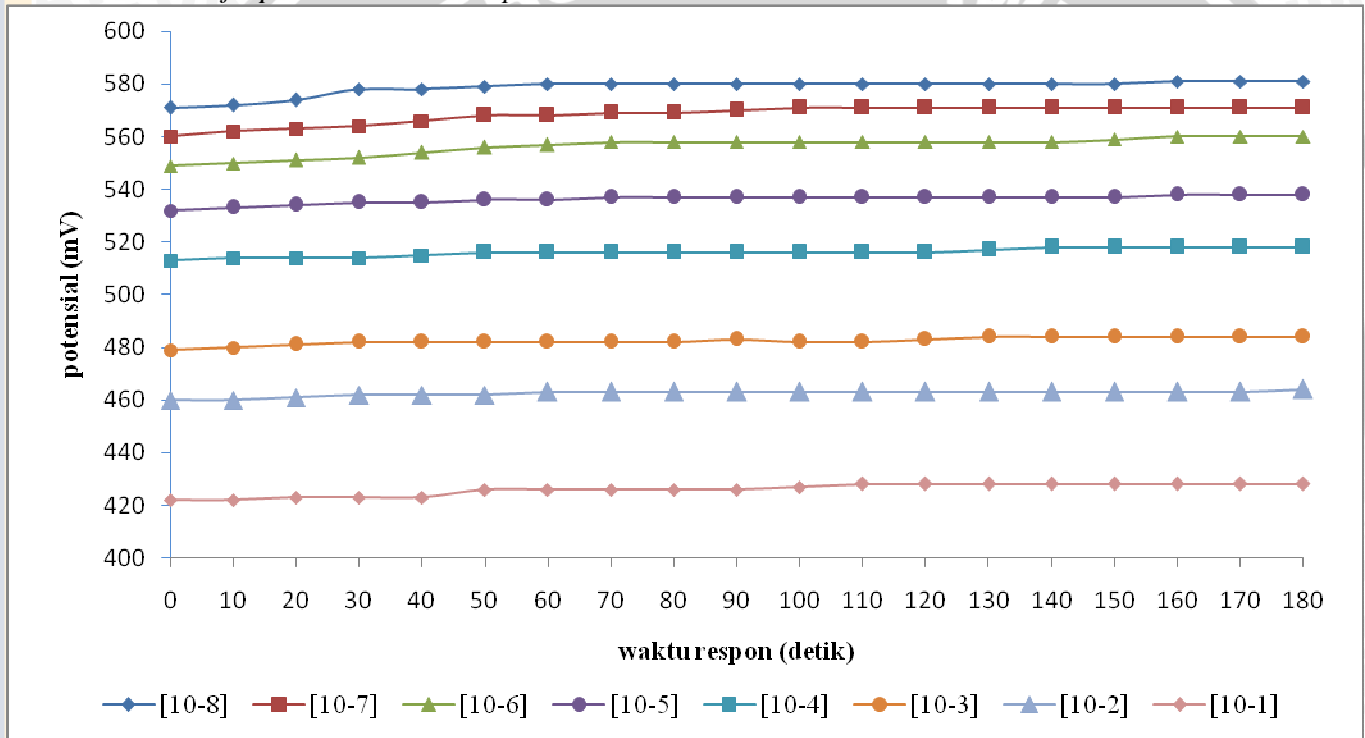
NO.	Waktu Perendaman (menit)	Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)	Harga $R^2$
1	10	22,77	0,992
2	20	27,07	0,999
3	30	29,30	0,998
4	40	24,67	0,987
5	50	23,37	0,996
6	60	13,73	0,992
7	70	16,77	0,975
8	80	14,47	0,981

### L.3.4.1 Penentuan Waktu Respon

Tabel L.3.11 Penentuan Waktu Respon

E (mV) ESI Sulfat Pada Waktu (s)	-log a <sub>sulfat</sub>							
	8	7	6	5	4	3	2	1
0	571	560	549	532	513	479	460	422
10	572	562	550	533	514	480	460	422
20	574	563	551	534	514	481	461	423
30	578	564	552	535	514	482	462	423
40	578	566	554	535	515	482	462	423
50	579	568	556	536	516	482	462	426
60	580	568	557	536	516	482	463	426
70	580	569	558	537	516	482	463	426
80	580	569	558	537	516	482	463	426
90	580	570	558	537	516	483	463	426
100	580	571	558	537	516	482	463	427
110	580	571	558	537	516	482	463	428
120	580	571	558	537	516	483	463	428
130	580	571	558	537	517	484	463	428
140	580	571	558	537	518	484	463	428
150	580	571	559	537	518	484	463	428
160	581	571	560	538	518	484	463	428
170	581	571	560	538	518	484	463	428
180	581	571	560	538	518	484	464	428

Gambar L.3.1 Grafik penentuan waktu respon



### L.3.3.2 Penentuan Usia Pemakaian

Tabel L.3.8 harga faktor Nernst

Waktu (Hari)	Slope / harga faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)	Intersep (mV)	R <sup>2</sup>
1	29,03	333,3	0,997
2	28,77	338,5	0,981
3	27,33	177,9	0,981
4	26,13	135,7	0,985
5	29,07	119,6	0,989
6	27,50	396,0	0,999
7	28,67	274,0	0,992
10	26,17	285,5	0,997
13	26,93	300,7	0,999
16	28,43	286,6	0,999
19	26,93	248,6	0,998
22	28,33	213,8	0,966
25	27,40	176,8	0,999
28	27,83	195,7	0,999
31	27,73	125,4	0,988
34	25,00	122,7	0,999
37	27,10	120,6	0,994
41	25,07	153,6	0,985
45	22,17	125,7	0,996



### L.3.4 Perhitungan Standar Deviasi (SD) dan % Standar Deviasi

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (29,10 - 29,57)^2 + (29,40 - 29,57)^2 + (30,20 - 29,57)^2}{3 - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0,6467}{2}} = 0,569$$

$$\% SD = \frac{SD}{F.nernst \text{ rata - rata}} \times 100\% = \frac{0,569}{29,30} \times 100\% = 1,94\%$$



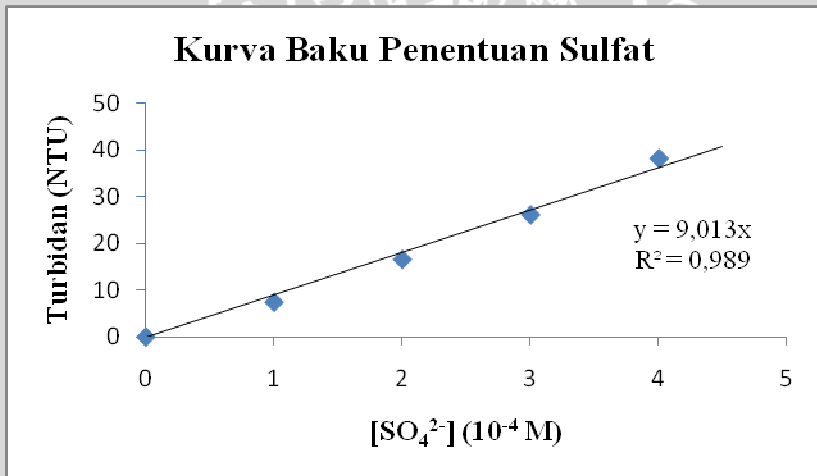
## Lampiran 4

### HASIL ANALISIS KUALITATIF ESI SULFAT BERMEMBRAN ZEOLIT

#### L.4.1 Analisis larutan $K_2SO_4$ sebelum dan sesudah digunakan untuk perendaman membran menggunakan turbidimeter

Tabel L.4.1 Pembuatan kurva standar penentuan sulfat dari  $K_2SO_4$   
p.a

No.	$[SO_4^{2-}]$ (M)	Turbidan (NTU)
1.	0	0
2.	$1 \times 10^{-4}$	7,4
3.	$2 \times 10^{-4}$	16,5
4.	$3 \times 10^{-4}$	26
5.	$4 \times 10^{-4}$	38



Gambar L.4.1 Grafik standar penentuan sulfat

#### L.4.2 Penentuan konsentrasi sulfat dalam larutan $K_2SO_4$ sebelum dan sesudah perendaman membran

Tabel L.4.2 Penentuan konsentrasi sulfat untuk analisa kuantitatif membran ESI

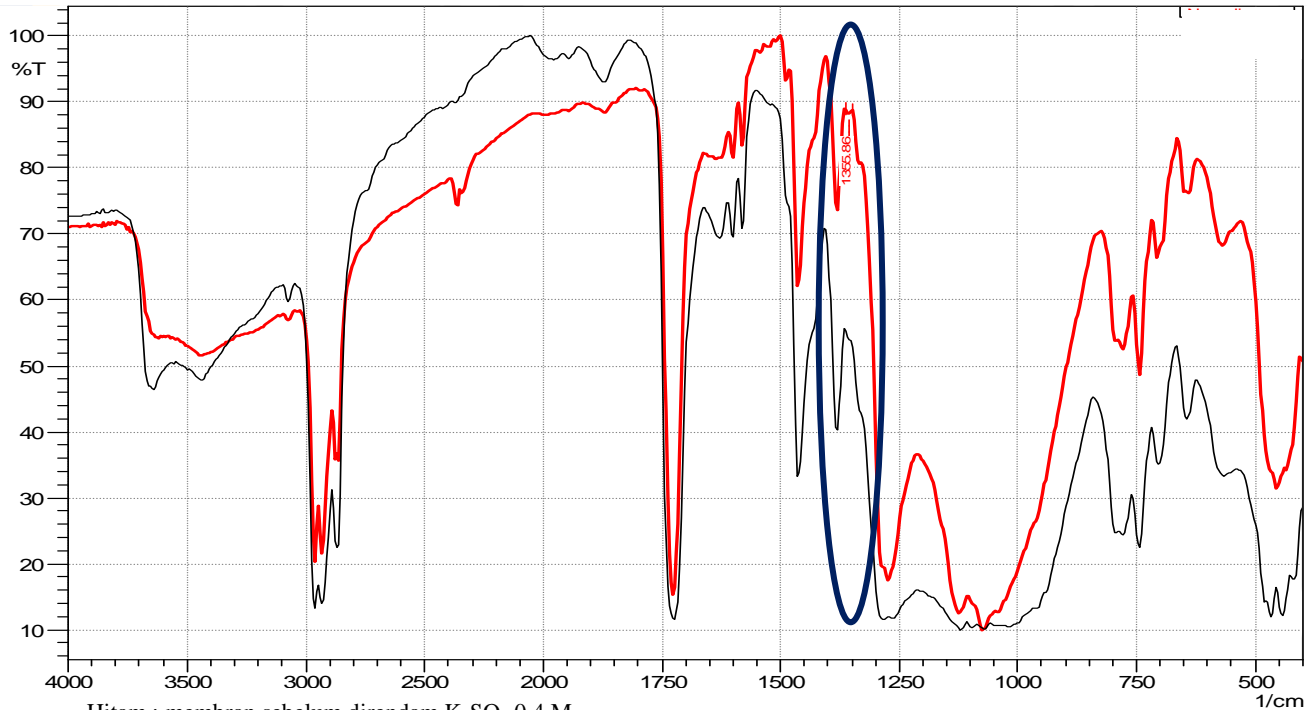
$K_2SO_4$	Turbidan (NTU)				$[SO_4^{2-}]$ (M)	$[SO_4^{2-}]$ x fp (M)
	1	2	3	Rata-rata		
Sebelum	35,2	35,7	35,3	35,4	$3,93 \times 10^{-4}$	0,393
Sesudah	19,2	19,4	19,5	19,37	$2,15 \times 10^{-4}$	0,215

Keterangan:

fp = faktor pengenceran larutan  $K_2SO_4$  (1000 kali)



### L.4.3 Spektra IR membran sebelum dan sesudah direndam dengan larutan $K_2SO_4$ 0,4 M



Hitam : membran sebelum direndam  $K_2SO_4$  0,4 M  
Merah : membran sesudah direndam  $K_2SO_4$  0,4 M