

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1. Potensiometri**

Pengukuran secara potensiometri memberikan informasi komponen yang ada dalam sampel yang didapatkan dari beda potensial yang terukur. Komponen yang dibutuhkan untuk pengukuran potensiometri adalah elektroda indikator berupa elektroda selektif ion, elektroda pembanding, dan alat ukur potensial. Elektroda pembanding harus memberikan kestabilan potensial yang tinggi pada jangka waktu yang panjang. Elektroda selektif ion merupakan elektroda indikator yang mampu mengukur secara selektif aktivitas dari spesi ion tertentu. Elektroda tersebut menunjukkan respon yang cepat dan memiliki rentang linearitas yang lebar [11].

Elektroda selektif ion merupakan elektroda membran yang mengandung material selektif ion yang memisahkan sampel dengan elektroda bagian dalam. Membran biasanya tidak berpori, tidak larut dalam air, dan stabil secara mekanik. Komposisi dari membran dibuat agar menghasilkan potensial terutama berdasarkan dari proses interaksi ion yang selektif. Untuk membuat membran yang selektif terhadap ion analit, biasanya ion analit yang ingin diukur ditambahkan pada membran [11].

Pengukuran secara potensiometri berdasarkan dari perbedaan potensial pada kondisi kesetimbangan. Setiap elektroda merupakan setengah sel. Elektroda pembanding merupakan setengah sel pembanding elektrokimia yang memiliki potensial konstan terhadap larutan analit. Sedangkan elektroda indikator yang dapat berupa elektroda selektif ion merupakan elektroda yang digunakan untuk mengukur analit dalam sampel yang dipisahkan oleh membran [12].

Perbedaan potensial yang terukur adalah potensial membran, yaitu beda potensial membran bagian luar dengan bagian dalam. Beda potensial tersebut dapat terbaca dengan menggunakan elektroda Ag/AgCl sebagai pembanding. Potensial membran hanya bergantung pada konsentrasi larutan analit karena konsentrasi larutan internal tetap. Potensial membran ( $E_b$ ) merupakan perbedaan antara potensial yang dihasilkan pada membran bagian luar ( $E_1$ ) yang

berinteraksi dengan analit ( $a_1$ ) dengan potensial yang dihasilkan pada membran bagian dalam ( $E_2$ ) dengan larutan internal ( $a_2$ ) yang dapat dijelaskan dengan persamaan sebagai berikut [5] :

$$E_b = E_1 - E_2 \quad (2.1)$$

$$E_1 = J_1 - 0,0592 \log (a_1'/a_1) \quad (2.2)$$

$$E_2 = J_2 - 0,0592 \log (a_2'/a_2) \quad (2.3)$$

Jika  $J_1 = J_2$  maka persamaan tersebut menjadi :

$$E_m = 0,0592 \log (a_1/a_2) \quad (2.4)$$

$$E_{ind} = E_b + E_{Ag/AgCl} + E_{asy} \quad (2.5)$$

$E_{asy}$  adalah potensial asimetri yang disebabkan oleh membran yang tidak simetri antara membran bagian luar dan bagian dalam atau dengan kata lain  $J_1 \neq J_2$ . Potensial asimetri menyebabkan potensial sel yang terbaca tidak dapat lebih positif atau lebih negatif. Potensial elektroda Ag/AgCl, potensial asimetri, dan potensial membran dalam adalah tetap, maka potensial elektroda indikator adalah :

$$E_{ind} = E_{asy} + E_{Ag/AgCl} - 0,0592 \log a_2 + 0,0592 \log a_1$$

$$E_{ind} = K - 0,0592 \log a_1 \quad (2.6)$$

Sedangkan untuk menentukan  $E_{sel}$  dengan persamaan :

$$E_{sel} = E_{ind} - E_{reff} + E_{ij} \quad (2.7)$$

$$E_{sel} = K - 0,0592 \log a_1 - E_{SCE} \quad (2.8)$$

$E_{SCE}$  tetap yaitu 0,244 Volt, sehingga :

$$E_{sel} = K' + 0,0592 \log a_1 \quad (2.9)$$

Persamaan 2.9 menunjukkan bahwa Esel berbanding lurus terhadap konsentrasi analit dengan harga kemiringan 0,0592 yang disebut bilangan Nernst. Harga bilangan Nernst tergantung pada nilai  $n$ , yang akan sama dengan jumlah muatan ion [5].

## 2.2. Nanopartikel $Fe_3O_4$

Nanomaterial termasuk nanopartikel telah diaplikasikan secara luas dalam pembuatan berbagai macam sensor kimia dan biosensor berdasarkan pada sifat kimia dan fisiknya yang khas seperti memiliki perbandingan luas permukaan dengan volume yang besar, konduktivitas yang baik, aktivitas elektroanalitik yang baik, dan kekuatan mekanik yang tinggi. Nanopartikel telah digunakan pada sensor potensiometri. Sifat elektrik dan sifat hidrofobik dari

nanomaterial membuat material tersebut cocok digunakan sebagai material kontak pada elektroda selektif ion. Imobilisasi ionofor pada nanomaterial dapat menghilangkan *leaching* pada membran selektif ion [8].

Rasio luas permukaan dan volume dari nanopartikel yang sangat tinggi dapat meningkatkan interaksi dengan analit target ketika nanopartikel digunakan pada bagian membran pengenal. Sedangkan, sifat elektriknya yang sangat baik seperti kemampuannya yang tinggi dalam transfer muatan dan penghasil kapasitas elektrik yang baik pada antarmuka nanomaterial merupakan hal yang penting ketika nanomaterial digunakan sebagai komponen pada transduser pada sensor potensiometri. Sensitivitas dan selektivitas dari sensor selektif ion tidak hanya bergantung pada ionofor, tetapi juga bergantung pada komposisi membrane, sifat dari *plasticizer*, dan bahan tambahan yang digunakan. Pada pembuatan elektroda selektif ion, nanopartikel sangat cocok sebagai bahan tambahan yang digunakan untuk meningkatkan kemampuan dari elektroda dan mengurangi hambatan elektrik [13].

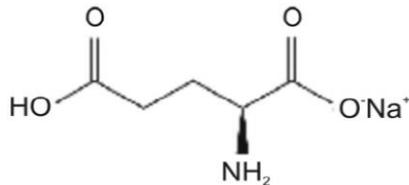
Salah satu material yang telah dikembangkan untuk kebutuhan material sensor adalah nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  merupakan nanopartikel yang memiliki karakter yang baik seperti biokompatibilitas dan aktivitas katalitik yang baik, serta toksisitas yang rendah. Berdasarkan sifat – sifat tersebut, aplikasi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pada sensor elektrokimia telah banyak dikembangkan.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dapat berinteraksi dengan beberapa gugus aktif seperti  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ , dan  $-\text{NH}_2$  [14]. Selain itu, nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  memiliki sifat katalitik dan luas permukaan yang besar sehingga dapat dikembangkan dalam pembuatan sensor elektrokimia [15].

Beberapa penelitian telah melakukan pengikatan kovalen kitosan pada permukaan nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  untuk mempelajari sifat termalnya, komposit magnetik untuk menghilangkan ion logam berat dalam larutan, dan untuk hipertermia. Beberapa penelitian juga melakukan sintesis nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pada matriks kitosan. Kitosan merupakan polimer yang memiliki gugus amino dan hidroksil yang memberikan sisi *chelating* yang sangat baik. Pada kondisi netral maupun basa, nitrogen pada gugus amino berperan sebagai pendonor elektron donor dan dapat bertindak sebagai sisi *chelating* yang selektif terhadap beberapa ion logam termasuk besi. Formasi dari

kompleks kitosan-Fe<sup>3+</sup> dapat berupa penta atau heksa. Kompleks terbentuk melalui dua atom O pada hidroksil dan dua atom N pada gugus amino pada kitosan dan satu molekul air pada bidang koordinasi untuk ion Fe[16].

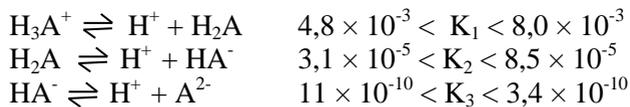
### 2.3. Sensor Monosodium Glutamat

Monosodium glutamat merupakan garam natrium dari asam glutamat yang biasa digunakan sebagai penyedap makanan dalam kehidupan sehari – hari. Monosodium glutamat memiliki rumus molekul C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NNaO<sub>4</sub> dengan massa molar 169,111 g/mol. Monosodium glutamat berbentuk kristal putih yang larut dalam air dengan kelarutannya dalam air sebesar 74 g/mol. Monosodium glutamat dalam larutan akan terdisosiasi menjadi ion natrium dan ion glutamat. Garam ini tidak bersifat higroskopis dan larut dalam air [17]. Struktur dari monosodium glutamat adalah sebagai berikut :



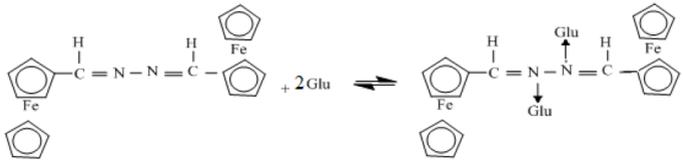
**Gambar 2.1.** Struktur Monosodium Glutamat[18]

Sedangkan disosiasi asam glutamat dapat dijelaskan sebagai berikut [5] :



Sensor yang telah dikembangkan untuk analisis MSG adalah sensor glutamat potensiometri dengan menggunakan membran PVC (Poly Vinyl Chloride) dengan ionofor (4)(1)(2,3-diazabuta-1,3-diena)ferosinofen. Sensor bekerja berdasarkan pengukuran potensial yang dihasilkan dari interaksi glutamat dengan ionofor. Pengukuran potensiometri sensor berhubungan dengan mekanisme perpindahan ion pada antarmuka membran dalam larutan. Mekanisme yang mungkin terjadi antara glutamat dengan (4)(1)(2,3-diazabuta-1,3-

diena)ferosinofen berdasarkan respon potensiometri seperti pada gambar [2] :



**Gambar 2.2.** Mekanisme yang memungkinkan pada antarmuka membran dalam larutan[2]

Sensor ini bekerja pada rentang konsentrasi glutamat  $10^{-5}$  hingga  $10^{-1}$  M dengan bilangan Nernstian sebesar  $57,6 \pm 10$  mV/decade. Sensor memiliki limit deteksi sebesar  $7.95 \times 10^{-6}$  M. Respon potensial dari sensor dengan (4)(1)(2,3-diazabuta-1,3-diena)ferosinofen sensitif terhadap perubahan pH. Sensor tersebut dapat bekerja pada pH 6-10. Pada kondisi yang sangat asam, glutamat terprotonasi menjadi asam glutamat yang selanjutnya dapat mengganggu kemampuan membran untuk berinteraksi dengan glutamat dalam larutan. Sedangkan, perubahan potensial yang terjadi kemungkinan juga dapat disebabkan oleh gangguan dari ion hidroksil yang berinteraksi dengan sisi kationik membran pada larutan yang lebih basa [2].

Telah dikembangkan pula, sensor potensiometri MSG dengan modifikasi karbon nanotube dan *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP). Sensor ini dibuat dengan mencetakkan molekul MSG pada matriks polimer yang digunakan pada elektroda. Elektroda yang digunakan adalah elektroda karbon sebagai elektroda indikator, dan elektroda kalomel, sebagai pembanding. Sensor ini bekerja pada rentang konsentrasi  $10^{-9}$  hingga  $10^{-5}$  M dengan faktor Nernst 56 mV/dekade. Sensor memiliki limit deteksi pada konsentrasi  $1 \times 10^{-9}$  M. Pengukuran sensor optimum pada pH 7 [19].