

THE EFFECTS OF CHANGING MEMBRANE COMPOSITIONS AND INTERNAL ELECTROLYTES ON THE RESPONSE OF POTASSIUM ION SENSOR

Alizar Ulianas¹, Lee Yook Heng²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Science, Universitas Negeri Padang, West Sumatra, Indonesia; E-mail: alizar_chem@yahoo.co.id. ² Faculty of Science and Technology/Southeast Asia Disaster Prevention Research Initiative (SEADPRI-UKM), LESTARI, Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM), 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia; E-mail: leeyookheng@yahoo.co.uk

ABSTRACT

A study on the changing of membrane compositions and internal solution towards the response potassium ion sensor was carried out. Potassium ion sensor based on photocured cross linking poly(n-butyl acrylate) membranes with varying composition of valinomycin (val), sodium tetrakis [3.5-bis(trifluoro-methyl) phenyl] borat (NaTFPB), types ion of internal solution were investigated. Effects of varying composition of val, NaTFPB, types and concentration of internal solution were observed on potassium ion sensor. The effect of higher val composition was lower LOD, wider linear range, lower sensitivity but increase selectivity. Higher NaTFPB compositions lead to lower LOD, higher sensitivity and selectivity. The effect of changing internal electrolyte lead to lower LOD, wider linear response range and higher selectivity according to internal electrolyte consisting Na⁺, Ca²⁺ and K⁺, and sensitivity increase following internal electrolyte with Ca²⁺, K⁺ and Na⁺.

Key words: ion sensor, ion selective membrane, ionofor, lipofilik salt

PENDAHULUAN

Pengetahuan tentang ion mempunyai aplikasi yang penting dalam berbagai bidang. Seperti dalam bidang pertanian informasi kandungan jumlah ion tumbuhan dapat digunakan untuk merancang pemupukan, pemeriksaan penyakit tanaman dan informasi hasil panen dan pengoptimuman gizi. Beberapa ion terutama kalium, natrium, hydrogen, klorida, florida, sulfat, amonium, sianida dan kalsium adalah bahan yang penting dalam proses industri makanan. Disamping sebagai untuk menjamin kualitas makanan, informasi tentang jumlah ion juga menentukan keadaan dan kondisi proses makanan dan pemeliharaannya. Selain itu dalam industri air minum, mengontrol limbah industri dan mengontrol pencemaran lingkungan, informasi

tentang jumlah ion-ion nitrat, nitrit, fosfat, amonium, sianida, klorid, florid, kalsium, magnesium, dan ion logam lain sangat penting (Lee 1998). Oleh sebab itu penentuan kadar ion-ion (kation dan anion) dalam sesuatu sampel sangat penting untuk dilakukan.

Untuk mendeteksi kadar ion dalam suatu sampel seperti di dalam air atau makanan, penggunaan metode potensiometri dalam bentuk elektroda selektif ion (ISE) sebagai alat analisis telah banyak digunakan. Selain itu metode ISE juga telah banyak digunakan dan dimanfaatkan dalam bidang kesehatan, mengontrol proses industri, mengontrol lingkungan dan fisiologi. Dalam ISE, informasi dari komposisi sampel ditentukan melalui potensial yang ada di antara dua elektroda (elektroda rujukan dan elektroda kerja). Potensial yang dapat diukur adalah sejalan atau

sesuai dengan persamaan Nernst. Oleh karena banyaknya pemakaian dan penggunaan ISE sebagai alat analisis, maka kemampuan responnya perlu dikembangkan dan ditingkatkan seperti; sensitivitas, rentangan rangsangan liner, selektivitas dan limit deteksi (LOD) bawah. Dengan semakin baiknya respon sensor ion, maka konsentrasi ion analit yang dapat dideteksi semakin lebih rendah sampai pada level konsentrasi mikromolar.

Diantara usaha untuk meningkatkan respon sensor ion adalah dengan menggunakan membran selektif ion yang digabungkan dengan elektroda kerja pada metode potensiometri seperti membran poli vinil klorida (Abranova 1998) dan poli(n-butyl akrilat (Lee 1998). Dengan berbagai pengembangan dan modifikasi elektroda selektif ion (ISE) diharapkan limit deteksi sensor terendah dapat mencapai nilai 10^{-11} M (Eric & Pretsch 2005).

Pada umumnya ISE memerlukan membran selektif ion yang merupakan suatu bahan polimer (Lee & Elizabeth 2000). Pada saat ini membran berdasarkan kepada bahan akrilat sedang populer. Hal ini disebabkan membran polimer akrilat dapat berfungsi tanpa menggunakan pempplastik. Untuk meningkatkan keselektifan dari sensor selektif ion, penanggulan membran polimer dari permukaan ISE harus dihindari. Hal ini berarti bahwa membran polimer yang digunakan harus mampu melekat dengan baik pada permukaan elektroda, ini dipenuhi oleh membran polimer metakrilat akrilat (Lee & Elizabeth 2001). Polivinil klorida (PVC) juga merupakan membran selektif ion tetapi PVC merupakan polimer yang mempunyai daya kelekatan yang rendah terhadap permukaan dan memerlukan pengeupapan pelarut yang lebih lama dalam penyediaan membran (Abranova 1998).

Komponen utama dalam dari ISE adalah membran selektif ion yang mengandung ionofor, garam lipofilik. Satu ionofor hanya selektif terhadap satu ion tertentu. Garam lipofilik berguna untuk menaikkan muatan dalam membran. Jenis garam lipofilik sangat tergantung kepada muatan ion yang akan dianalisis (ion analit) dalam sampel. Jika ion analit bermuatan positif, maka garam lipofilik yang digunakan adalah garam lipofilik yang memberikan bermuatan negatif dan jika ion

analit bermuatan negatif garam lipofilik yang digunakan adalah bermuatan positif.

Untuk menjadikan membran selektif ion yang mempunyai respon lebih baik terhadap ion analit, maka komposisi membran dan elektrolit dalam sangat mempengaruhi. Ketepatan komposisi membran dan jenis elektrolit dalam akan menghasilkan respon yang maksimum. Joseph (2001) melaporkan bahwa menggunakan elektrolit dalam pada ISE, limit deteksi sensor dapat mencapai level konsentrasi nanomolar. Dalam penelitian ini dilaporkan bagaimana komposisi membran n-butyl akrilat dan jenis elektrolit dalam dapat mempengaruhi kemampuan respon sensor ion kalium dengan metode potensiometri.

METODE PENELITIAN

Bahan Kimia dan Instrumen

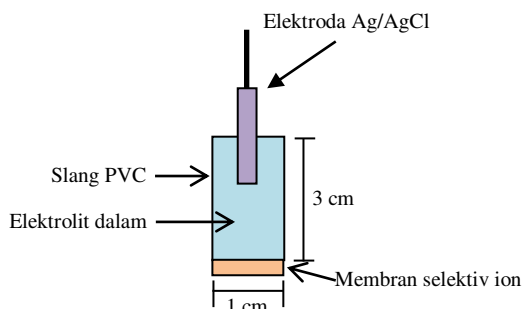
Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah n-butyl akrilat atau nBA (BDH), diklorometana (system), 2,2-dimetioksi-2-phenylacetopenon atau DMPP (Aldrich), 1.6-heksanadioldiakrilat atau HDDA (Aldrich), natrium tetrakis [3.5-bis(trifluorometil) fenil] borat atau NaTFPB (fluka), ionofor kalium atau valinomisin (fluka), KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl MgCl₂, CaCl₂, poli vinil alkohol atau PVA(system), tris hidrogen klorida atau tris-HCl (fluka), dan air suling tanpa ion. Sedangkan instrumen yang digunakan adalah ion meter (Orion 420), elektroda Ag/AgCl, elektrod rujukan Ag/AgCl dua persimpangan dengan LiOAc sebagai larutan jembatan garam, slang PVC, lem araldite dan alat potopolimerisasi (RLS Ltd).

Desain Sensor Ion Kalium

Membran selektif ion poli n-butyl akrilat disediakan dengan mencampurkan 9490 μ L nBA dengan 20 μ L HDDA (1), 8000 μ L dari campuran (1) ini ditambah dengan 80 mg DMPP (2). Untuk membuat membran dengan ketebalan kira-kira 1 mm, 6358.50 μ L campuran (2) dimasukkan ke dalam piring petri dengan ukuran diameter 9 cm yang di dalamnya telah dimasukan larutan polivinil alkohol. Seterusnya difotopolimer dengan potopolimerisasi (RS Ltd) selama 10 min sambil dialiri dengan gas nitrogen. Sensor ion kalium dibuat dengan memotong membran poli n-butyl akrilat dengan ukuran diameter sama dengan diameter slang

PVC. Potongan membran ini direndam dalam larutan valinomisin dan NaTFPB selama 2 jam (200 μ L diklorometana sebagai pelarut), sedangkan komposisi membran untuk setiap sensor seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Setelah kering membran dilemkan pada slang PVC dengan lem araldite (Gambar 1).

Seterusnya untuk menentukan pengaruh elektrolit dalam terhadap respon sensor kalium, digunakan membran dengan komposisi seperti pada sensor 2 (Tabel 1) dan jenis elektrolit dalam yang digunakan adalah ion Na^+ , Ca^{2+} and K^+ dengan konsentrasi masing-masingnya 10^{-1}M .



Gambar 1 Desain sensor ion kalium (elektroda sensor)

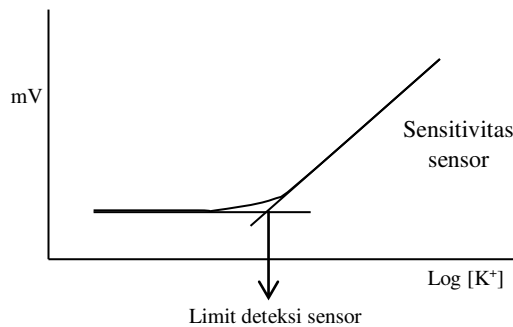
Tabel 1 Sensor Ion Kalium Dengan Berbagai Komposisi Valinomisin dan NaTFPB

Sensor	Valinomisin (mol)	NaTFPB (mol)	%NaTFPB relatif terhadap valinomisin	% valinomisin relatif terhadap NaTFPB
1	$6,48 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-6}$	20,69	79,31
2	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-6}$	38,50	61,50
3	$8,99 \times 10^{-7}$	$1,69 \times 10^{-6}$	65,28	34,72
4	$6,48 \times 10^{-6}$	$3,24 \times 10^{-7}$	4,76	95,24
5	$6,48 \times 10^{-6}$	$3,24 \times 10^{-6}$	32,73	67,27

Analisis Sensor Ion Kalium

Analisis sensor ion kalium dilakukan dengan menyediakan larutan standar ion kalium dengan konsentrasi 10^{-12}M - 10^{-1}M . Potensial larutan standar ini diukur dengan menggunakan sensor dan potensiometer (meter ion). Elektroda standar yang digunakan adalah elektroda Ag/AgCl dua persimpangan. Larutan dalam pada elektroda standar digunakan 0.1 M TrisHCl (pH = 7). Sedangkan litium asetat 1 M digunakan sebagai larutan jembatan garam. Elektrod rujukan dan elektrod sensor disambungkan ke meter ion. Nilai potensial (mV) setiap larutan standar ion kalium diukur pada suhu 25°C. Seterusnya kurva kalibrasi dapat dibuat dengan memplot nilai potensial melawan logaritma konsentrasi setiap larutan

standar. Dari kurva kalibrasi ini dapat ditentukan sensitivitas, rentangan respon liner dan limit deteksi paling rendah sensor (Gambar 2). Sensitivitas sensor ion kalium merupakan kemiringan kurva kalibrasi yang ditentukan berdasarkan kepada persamaan Nernst. Respon Nernstian ditunjukkan pada kurva kalibrasi yang linear dengan kemiringan 59,16 mV/dekade untuk ion analit bermuatan satu pada suhu 298,15 K (Joseph. 2001). Kemiringan 59,16 mV/dekade akan terjadi untuk sensor ion dengan membran selektif ion dalam keadaan ideal. Kemiringan kurva kalibrasi dapat berada di antara 50 hingga 60 (mV/dekade) untuk ion analit bermuatan +1 dan 25 hingga 30 (mV/dekade) untuk ion analit bermuatan +2 (Wojciech 2005).



Gambar 2 Kurva Kalibrasi untuk Menentukan Sensitivitas, Rentangan Respon Linier dan Limit Deteksi Sensor

Analisis keselektivan sensor dilakukan dengan menggunakan metode larutan terpisah (SSM), yaitu dengan menyediakan larutan ion kalium standar dan larutan ion pengganggu seperti ion NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} , dan Mg^{+2}

dengan konsentrasi masing-masing 0.1M. Nilai potensial setiap larutan diukur dan keselektivan sensor ion kalium terhadap ion pengganggu dihitung dengan persamaan berikut.

$$\text{Log } K^{pot}_{A,B} = \frac{(E_A - E_B) Z_A F}{2.303RT} + \left(1 - \frac{Z_A}{Z_B}\right) \log a_a$$

K^{pot} adalah konstanta keselktivan sensor, E_A dan E_B menunjukkan potensial ion analit dan ion pengganggu, Z_A dan Z_B adalah muatan ion analit dan ion pengganggu, sedangkan a_a menunjukkan aktivitas ion analit yang dinyatakan sebagai konsentrasi dan F adalah tetapan Faraday. Analisis sensor ion kalium juga dilakukan dengan menggunakan berbagai jenis elektrolit dalam yaitu dengan menggunakan ion K^+ , Na^+ dan Ca^{+2} .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Ionofor (Valinomisin) Terhadap Sensor Ion Kalium

Pengaruh ionofor terhadap sensor ion kalium dapat dilihat pada sensor 1, 2 dan 3. Nilai limit deteksi dan rentangan respon linier ketiga-tiga sensor menunjukan adanya perbedaan seperti yang ditunjukkan pada Tabel

2. Sensor yang mempunyai jumlah ionofor lebih banyak menghasilkan limit deteksi paling rendah dan rentangan respon linier lebih lebar. Ini berarti limit deteksi sensor semakin meningkat jika jumlah ionofor bertambah. Hasil penelitian ini sesuai dengan teori yang dikemukakan Eric & Pretsch (2001) bahwa limit deteksi elektroda selektiv ion dapat ditingkatkan dengan penurunan aliran ion dari membran ke sampel pada keadaan arus nol. Ini dapat dilakukan dengan mengubah komposisi membran dan elektrolit dalam. Pergerakan ion dalam membran metakrilik akrilik tanpa pemplastik kira-kira seribu kali lebih rendah dari membran PVC pemplastik (Lee et al. 2004). Penurunan aliran ion dari membran ke sampel dapat terjadi melalui ikatan koavlent antara ionofor dengan ion analit dalam membran.

Tabel 2 Pengaruh Valinomisin terhadap Limit Deteksi, Rentangan Respons Linier dan Pengali Korelasi Sensor Ion Kalium

Sensor	Jumlah Valinomisin (mol)	Limit deteksi (M)	Rentangan Respon Linier (M)	Pengali Korelasi (r^2)
1	$6,48 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-7}$	$10^{-1} - 10^{-6}$	0,9986
2	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-7}$	$10^{-1} - 10^{-6}$	0,9998
3	$8,99 \times 10^{-7}$	$3,16 \times 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-5}$	0,9961

Sifat kimia valinomisin yang mempunyai kutub bermuatan negatif pada atom oksigen di bahagian dalam rongga valinomisin, menyebabkan ion kalium dapat terikat dengan atom oksigen pada valinomisin. Banyaknya jumlah valinomisin dalam membran menyebabkan semakin banyak ion kalium yang dapat terikat pada molekul valinomisin. Keadaan ini menyebabkan semakin banyak ion kalium yang masuk dari sampel ke membran dan mengurangi jumlah taburan ion kalium pada permukaan antara membran-sampel yang menyebabkan potensial dapat terukur pada konsentrasi analit yang rendah. Ini dapat memperpanjang rentangan respon linier pada kurva kalibrasi dan menurunkan limit deteksi (LOD) bawah. Bertambah banyaknya jumlah

ion kalium yang masuk dari sampel ke dalam membran berarti berkurangnya aliran ion kalium dari membran ke dalam sampel, keadaan ini juga dapat menurunkan limit deteksi (LOD).

Ion ammonium merupakan ion pengganggu yang dapat memberi pengaruh gangguan yang sangat kuat terhadap selektivitas sensor ion kalium. Sebab ion ammonium mempunyai ukuran dan sifat yang hampir sama dengan ion kalium. Nilai konstanta selektivitas (K^{pot}) ketiga-tiga sensor menunjukkan perbedaan, yaitu sensor yang jumlah ionofornya lebih banyak menghasilkan nilai K^{pot} yang rendah. Ini berarti sensor semakin selektif terhadap ion kalium seperti pada Tabel 3.

Tabel 3 Pengaruh Valinomisin terhadap Nilai K^{pot} sensor Ion Kalium dengan Berbagai Jenis Ion Pengganggu

Sensor	Jumlah Valinomisin (mol)	Ion Pengganggu				
		NH_4^+	Na^+	Li^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}
1	$6,48 \times 10^{-6}$	-1,75	-3,56	-3,87	-4,74	-4,86
2	$2,70 \times 10^{-6}$	-1,63	-3,47	-3,56	-3,62	-3,73
3	$8,99 \times 10^{-7}$	-0,23	-0,29	-0,44	-1,50	-1,84

Valinomisin adalah molekul yang selektif terhadap ion kalium. Selektivitas ini disebabkan oleh kemampuan valinomisin membentuk kompleks dengan ion kalium. Konstanta pembentukan kompleks kalium-valinomisin adalah 106 dan untuk kompleks natrium-valinomisin hanya 10. Perbedaan konstanta pembentukan kompleks ini penting untuk selektivitas valinomisin terhadap ion kalium (Anon 2007). Selektivitas ini dipengaruhi oleh jumlah ligan yang ada dalam membran. Jumlah valinomisin yang banyak menunjukkan jumlah ligan tinggi, sehingga akan dapat terbentuk kompleks kalium-valinomisin yang lebih banyak. Keadaan ini

boleh menurunkan nilai pekali selektivitas. Selain itu taburan kompleks kalium-valinomisin yang banyak juga dapat menghalang ion pengganggu untuk masuk ke dalam membran dan akan menambah selektivitas membran terhadap ion kalium. Sensor 1 adalah paling selektif dan seterusnya sensor 2 dan 3, kerana sensor 1 mempunyai kepekatan valinomisin paling tinggi.

Hasil penentuan sensitivitas ketiga-tiga sensor menunjukkan sensitivitas yang berbeda. Sensitivitas sensor 1 lebih rendah dari respon Nernstian sedangkan sensitivitas sensor 2 dan 3 melebihi respon Nernstian, tetapi sensor 2 mendekati nilai Nernstian. Sensor yang nisbah

ionofor kecil menghasilkan sensitivitas yang besar seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4 Pengaruh Valinomisin terhadap Sensitivitas Sensor Ion Kalium

Sensor	Jumlah Valinomisin (mol)	Sensitivitas mV/decade
1	$6,48 \times 10^{-6}$	52,206
2	$2,70 \times 10^{-6}$	62,690
3	$8,99 \times 10^{-7}$	65,180

Sensitivitas sensor (kation) dapat dipengaruhi oleh resapan anion sampel ke dalam membran (Morf & Simon 1978). Jika terjadi resapan anion sampel ke dalam membran maka akan terjadi penurunan respon Nernstian (lebih rendah dari 59,16 mV/dekade), dan jika tidak ada resapan anion sampel ke dalam membran maka respon sensor sesuai dengan respon Nernstian (59,16 mV/dekade). Pada sensor 2 dan 3 dengan kepekatan valinomisin rendah dari sensor 1, respon sensor melebihi 59,16 mV/dekad (super Nernstian). Hal ini disebabkan oleh adanya valinomisin dan garam lipofilik bermuatan negataif yang menyebabkan membran bermuatan negatif, sehingga terjadi tarikan ion kalium ke arah membran, tetapi pada saat yang sama tidak semua ion kalium yang bias masuk ke dalam membran. Keadaan ini menyebabkan konsentrasi ion kalium pada permukaan antara membran-sampel lebih tinggi dari taburan ion kalium dalam membran. Keadaan ini dapat meningkatkan potensial pada permukaan natara membran-sampel dan juga akan meningkatkan potensial membran yang

menyebabkan terjadinya respon super Nernstian.

Pengaruh Garam Lipofilik (NaTFPB) Terhadap Sensor Ion Kalium

Pengaruh NaTFPB terhadap respon sensor ion kalium dapat dilihat pada sensor 1, 4 dan 5 yang mempunyai jumlah NaTFPB berbeda. Limit deteksi (LOD) bawah dan rentangan respon liner ketiga-tiga sensor menunjukkan perbedaan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5. Sensor dengan jumlah NaTFPB lebih banyak menghasilkan LOD bawah lebih rendah dan rentangan respon liner lebih lebar. Membran n-butyl akrilat bersifat hidrofobik (tidak suka air), maka penambahan NaTFPB yang bermuatan negatif kepada membran dapat meningkatkan muatan negatif membran. Keadaan ini dapat memudahkan ion analit K^+ lebih mudah masuk ke dalam membran kerana interaksi antara muatan positif ion K^+ dengan muatan negatif NaTFPB sehingga dapat meningkatkan taburan kation dalam membran.

Tabel 5 Pengaruh NaTFPB terhadap Limit Deteksi, Rentangan Respon Liner dan Pengali Korelasi Sensor Ion Kalium

Sensor	Jumlah NaTFPB (mol)	Limit Deteksi (M)	Rentangan Respon Liner (M)	Pengali korelasi (r^2)
4	$3,24 \times 10^{-7}$	3.98×10^{-7} M	$10^{-3} - 10^{-6}$	0.9979
1	$1,69 \times 10^{-6}$	2.51×10^{-7} M	$10^{-1} - 10^{-6}$	0.9989
5	$3,24 \times 10^{-6}$	2.51×10^{-9} M	$10^{-1} - 10^{-6}$	0.9921

Penelitian ini hampir sama dengan yang dilaporkan oleh Lee dan Hall (1996) yaitu sensor dengan membran polimer metakrilat-akrilat yang tidak mengandug KTpCLPB sebagai garam lipofilik mempunyai rentangan respon liner 10^{-2} M hingga 10^{-3} M sedangkan sensor yang mengandug KTpCLPB

mempunyai julat kelinieran 10^{-1} M hingga 10^{-5} M. Pengaruh NaTFPB terhadap limit deteksi sensor ion kalium berhubungan dengan jumlah NaTFPB dalam membran. Pada kajian ini penambahan jumlah NaTFPB ke dalam membran dapat menurunkan limit deteksi sensor. Ini disebabkan kerana jumlah NaTFPB

yang tinggi dapat menurunkan jumlah ionofor bebas (valinomisin) dan meningkatkan jumlah kompleks ion kalium-val dalam membran. Keadaan ini dapat mengurangi jumlah ion kalium pada permukaan antara membran-sampel sehingga dapat mengukur potensial pada konsentrasi ion kalium level rendah. Hal ini dapat memperpanjang rentangan respon liner kurva kalibrasi serta menurunkan limit deteksi (LOD) bawah.

Garam lipofilik dalam membran selektif ion dapat berpengaruh terhadap keselektivitas sensor (Lee & Hall 1996). Garam lipofilik dalam membran akan menurunkan ionofor

bebas dan meningkatkan jumlah kation dalam membran, juga akan menghalang reaksi pergantian kation pada permukaan antara membran dengan larutan sampel. Nilai tetapan keselektifan ketiga-tiga sensor menunjukkan perbedaan, yaitu sensor yang mempunyai jumlah NaTFPB rendah menghasilkan nilai K^{pot} yang besar atau sensor semakin tidak selektif terhadap ion pengganggu. Keselektivitas sensor bertambah dengan bertambahnya kepekatan NaTFPB. Sensor 5 adalah yang paling selektif dengan kepekatan NaTFPB lebih tinggi daripada sensor 4 dan 1 (Tabel 6).

Tabel 6 Pengaruh NaTFPB terhadap nilai K^{pot} Sensor Ion Kalium dengan Berbagai Jenis Ion Pengganggu

Sensor	Jumlah NaTFPB (mol)	Ion pengganggu				
		NH ₄ ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²
4	3,24 x 10 ⁻⁷	-0,74	-2,10	-2,54	-2,27	-1,99
1	1,69 x 10 ⁻⁶	-1,75	-3,56	-3,87	-4,74	-4,86
5	3,24 x 10 ⁻⁶	-3,07	-5,05	-5,37	-5,25	-5,03

Jumlah NaTFPB yang tinggi dalam membran menyebabkan banyak ion kalium yang masuk ke dalam membran untuk membentuk kompleks kalium-valinomisin. Ini dapat menurunkan jumlah ionofor bebas dan menaikkan jumlah kation (ion kalium) dalam membran. Ion kalium yang banyak dalam membran akan meningkatkan jumlah kompleks kalium-valinomisin yang terbentuk dan dapat menurunkan nilai tetapan keselektivitas dengan menghalang ion pengganggu masuk ke dalam membran. Keadaan ini akan menurunkan gangguan terhadap sensor (K^{pot} kecil) dan sensor lebih selektif. Hasil kajian ini mirip dengan yang telah laporkan Lee dan Hall (1996) dengan menggunakan garam lipofilik kalium tetrakis (*p*-klorofenil) borat (KTPCIPB) dan polimer metakrilat-akrilat bahawa penambahan kepekatan KTPCIPB sebagai garam lipofilik ke dalam membran selektif ion dapat menurunkan tetapan keselektivitas sensor atau sensor lebih selektif.

Sensitivitas sensor ditunjukkan pada Tabel 7. Ketiga-tiga sensor menunjukkan

sensitivitas yang berbeda. Hanya sensor 1 yang mempunyai sensitivitas yang hampir mendekati respon Nernstian yaitu 52,206 mV/dekade sedangkan pada sensor 4 dan 5 terjadi penurunan sensitivitas sensor dan lebih rendah dari respon Nernstian. Penurunan nilai Nernstian ini terjadi karena sedikitnya jumlah kation dalam membran dan terjadinya resapan anion ke dalam membran. Pada sensor 4 dengan jumlah NaTFPB sedikit akan sedikit pula jumlah ion kalium yang ditarik oleh NaTFPB ke dalam membran sehingga jumlah ion kalium dalam membran juga sedikit. Keadaan ini akan menurunkan nilai Nernstian. Tetapi pada sensor 5 kepekatan NaTFPB yang tinggi akan menyerap ion kalium lebih banyak sehingga jumlah ion kalium dalam membran menjadi jenuh. Pada keadaan seperti ini membran tidak lagi sensitif terhadap ion kalium tetapi sensitif terhadap anion sampel. Masuknya anion ke dalam membran dapat menurunkan nilai Nernstian (Morf dan Simon 1978).

Tabel 7 Pengaruh NaTFPB terhadap sensitivitas sensor ion kalium

Sensor	Jumlah NaTFPB (mol)	Sensitivitas (mV/dekade)
4	$3,24 \times 10^{-7}$	46,580
1	$1,69 \times 10^{-6}$	52,206
5	$3,24 \times 10^{-6}$	46,860

Pengaruh Jenis Elektrolit Dalam Elektroda terhadap Sensor Ion Kalium

Pengaruh elektrolit dalam (K^+ , Na^+ dan Ca^{2+}) terhadap limit deteksi (LOD), rentangan respon liner dan pengali korelasi sensor ion kalium ditunjukkan pada Tabel 8. LOD bawah sensor bertambah dan rentangan rangsangan liner menurun menurut jenis elektrolit dalam K^+ , Ca^{2+} dan Na^+ . Tingginya limit deteksi sensor jika menggunakan elektrolit dalam Na^+ dan Ca^{2+} berbanding jika menggunakan K^+ disebabkan oleh valinomisin yang selektif terhadap ion K^+ , maka perpindahan ion K^+ antara elektrolit dalam dan larutan sampel melalui membran ion selektif lebih mudah dan kesetimbangan ion K^+ pada permukaan antara elektrolit dalam-membran dan permukaan antara sampel-membran mudah tercapai berbanding jika menggunakan elektrolit dalam ion Ca^{2+} dan Na^+ . Keadaan ini dapat mengukur potensial pada konsentrasi ion kalium rendah yang dapat memperbesar rentangan respon liner dan menurunkan LOD.

Pengaruh jenis elektrolit dalam terhadap K^{pot} ditunjukkan pada Tabel 9. Nilai K^{pot} bertambah menurut jenis larutan dalam K^+ , Ca^{2+} , Na^+ . Ini disebabkan karena valinomisin yang selektif terhadap ion K^+ menyebabkan

banyaknya kompleks kalium-valinomisin yang terbentuk jika menggunakan ion K^+ sebagai elektrolit dalam dan sedikitnya jumlah kompleks ion kalium-valinomisin yang terbentuk pada sensor yang menggunakan larutan dalam ion Ca^{2+} dan Na^+ . Kurangnya jumlah kompleks kalium-valinomisin yang terbentuk menyebabkan selektivitas sensor berkurang (Nilai K^{pot} besar).

Pengaruh jenis elektrolit dalam terhadap sensitivitas sensor ion kalium ditunjukkan pada Tabel 10. Sensitivitas sensor bertambah menurut elektrolit dalam Ca^{2+} , K^+ dan Na^+ . Tetapi sensitivitas sensor hampir sama jika menggunakan elektrolit dalam K^+ dan Na^+ . Perbedaan sensitivitas sensor dipengaruhi oleh resapan anion ke dalam membran (Morf dan Simon 1978). Sensitivitas semakin berkurang jika resapan anion ke dalam membran lebih banyak. Sensor yang menggunakan elektrolit dalam Ca^{2+} mempunyai sensitivitas rendah, ini disebabkan oleh banyaknya anion Cl^- dari $CaCl_2$ dibandingkan dari KCl dan $NaCl$ pada konsentrasi yang sama. Tingginya jumlah anion Cl^- menyebabkan semakin banyak resapan anion ke dalam membran. Keadaan ini akan menurunkan sensitivitas sensor.

Tabel 8 Pengaruh Elektrolit dalam (K^+ , Na^+ dan Ca^{2+}) terhadap Limit Deteksi, Rentangan Respon Liner dan Pengali Korelasi Sensor Ion Kalium

Elektrolit dalam	Limit deteksi (M)	Rentangan respon liner (M)	Pengali korelasi r^2
K^+	$2,51 \times 10^{-7}$	$10^{-1} - 10^{-6}$	0,999
Ca^{2+}	$1,00 \times 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-6}$	0,995
Na^+	$2,51 \times 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-5}$	0,990

Tabel 9 Pengaruh Jenis Elektrolit dalam (K^+ , Na^+ dan Ca^{2+}), terhadap Nilai K^{pot} Sensor Ion Kalium dengan Berbagai Jenis Ion Pengganggu

Jenis elektrolit dalam	Ion Pengganggu				
	NH_4^+	Na^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
K^+	-1,75	-3,56	-3,87	-4,74	-4,86
Ca^{2+}	-1,60	-3,52	-3,30	-3,79	-3,91
Na^+	-1,63	-1,69	-1,77	-2,38	-2,36

Tabel 10 Pengaruh Jenis Elektrolit dalam (K^+ , Na^+ dan Ca^{2+}) terhadap Sensitivitas Sensor Ion Kalium

Elektrolit dalam	Sensitivitas sensor (mV/dekade)
K^+	52,1
Ca^{2+}	49,90
Na^+	53,56

KESIMPULAN

Terdapat pengaruh ionofor valinomisin terhadap sensor ion kalium yang menggunakan membrann-butyl akrilat sebagai membran selektif ion. Membran dengan yang mengandung jumlah valinomisin lebih banyak mempunyai limit deteksi (LOD) bawah sensor yang lebih rendah, rentangan respon liner lebih lebar, sensitivitas berkurang dan sensor bertambah selektif terhadap ion kalium daripada sensor yang mengandung jumlah valinomisin sedikit. Pengaruh jumlah garam lipofilik NaTFPB terhadap sensor kalium adalah LOD bawah lebih rendah, respon dan keselektivian sensor bertambah jika jumlah NaTFPB bertambah. Sensor jenis ke-2 menghasilkan sensitivitas lebih baik yang mendekati respon Nernstian (62.69 mV/dekade), LOD $1,26 \times 10^{-7} M$ dan rentangan respon liner yang lebar $10^{-1} M$ hingga $10^{-6} M$. Pengaruh jenis elektrolit dalam terhadap sensor adalah LOD bawah rendah, rentangan respon liner lebar dan sensor semakin lebih selektif menurut jenis elektrolit dalam Na^+ , Ca^{2+} dan K^+ , sedangkan sensitivitas sensor bertambah menurut Ca^{2+} , K^+ dan Na^+ .

DAFTAR KEPUSTAKAAN

- Abranova, N.Y. Bratov, A.V. Alvasov, Y.G. & Bartroli, D. 1998. Photopolymerized polyacrylates as Ion Selective Lectrodes of Chemical Sensor. *J. Anal. Chem.* 53(8): 756-761.
- Anon. Valinomycin. Darai halaman website: <http://en.wikipedia.org/wiki/valinomycin> [28 Maret 2007].
- Eric, B. & Pretsch, E. 2001. Potentiometriy at trace level. *T. Anal. Chem. Vol. 20.* No.1.
- Eric, B. & Pretsch, E. 2005. Potentiometric sensors for trace-level analysis. *T. Anal. Chem. Vol.24, No.3.*
- Joseph W. 2001. Analytical electrochemistry. New York: John Wiley & Son.
- Lee. Y.H. & Hall, E.A.H. 1996. Methacrylate-Acrylate Based Polymer of Low Plasticiser Content for Potassium Ion Selective Membranes. *Anal. Che. Acta* 324: 47-56.
- Lee. Y.H. & Hall, E.A.H. 2000. Assesing a Photocured Self-Plasticised Acrylic Membrane Recipe for Na^+ and K^+ Ion Selective Electrodes. *Anal. Chem.* 443: 25-40.
- Lee. Y.H. & Hall, E.A.H. 2001. Methacrylic-Acrylic Polymer in Ion-Selective Membranes: Achieving the Right Polymer Recipe. *Anal. Chem.* 403: 77-89.
- Lee. Y.H. 1998. Ion-selective acrylic polymer matrices. London: Magdalena College. Institute of Biotechnology. University of Cambridge.
- Lee. Y.H., Musa A, Nasir M.A. & Sagir. A. 2004 Pengembangan sensor kalium dengan teknik fotopolimer dan elektroda bercetak skrin. Yogyakarta. Seminar Nasional Kimia XIV.
- Moerf, W.E. & Simon W. 1978. Ion-Selective Electode Based on Neutral Carrier in Ion-Selective Electrode in Analytical Chemistry. Vol I, Freiser H., New York: Plenum Press.
- Wojciech, W. 2005. Ion-selective electro. Atas talian: www.csrg.ch.pw.edu.pl [21 Pebruari 2007].