

Aplikasi Senyawa Amida Humat Sebagai Ionofoor dalam Membran Elektroda Selektif Ion Ni (II)

Muhali

Dosen Program Studi Pendidikan Kimia FPMIPA IKIP Mataram

e-mail: muhali@kipmtr.hotmail.com

Abstrak: Senyawa amida derivatif asam humat telah diaplikasikan sebagai ionofor pada elektroda selektif ion (ESI) dalam membran berbasis polivinil klorida (PVC). Gugus karboksilat pada asam humat terlebih dahulu dimodifikasi menjadi turunan amidanya yang selanjutnya diharapkan akan membentuk kompleks dengan ion target. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh nilai koefesien selektivitas membran elektroda pada ion Ni^{2+} . Produk derivatisasi asam humat dan kompleks yang terbentuk dengan ion Ni^{2+} diamati dengan spektroforometer infra merah (IR). Senyawa amida produk diimmobilisasi ke dalam membran dengan persentase (b/b) komposisi 32% PVC, 64% *plasticizer* yang berasal dari [orto-nitrofenil oktil eter (NPOE) atau dioctylphthalat (DOP) atau dibenzil eter (DBE)], 2% anion lipofilik [natriumtetrafenilborat (NaTPB), dan asam oleat], serta 2% amida derivatif. Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran ESI memberikan respon yang selektif terhadap ion Ni^{2+} pada pH=4,5 dengan waktu respon sekitar 80 detik. Ion logam yang memberikan interferensi terkuat diantaranya Cu^{2+} , Li^+ , K^+ , Pb^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , dan Ca^{2+} . Faktor Nernst membran ESI terhadap ion Ni^{2+} adalah mendekati +28 mV per dekade pada jangkauan konsentrasi linier $\text{pNi}^{2+}=1-6$, dengan komposisi membran PVC, DBE sebagai *plasticizer*, asam oleat sebagai anion lipofilik, dan amida humat sebagai ionofor.

Kata kunci: Amida humat, ionofor, elektroda selektif ion, membran, ion Ni^{2+} .

Abstract: The amide compound derived from humic acid has been applied as ionophore in ion selective electrode (ISE) measurement based on poly vinyl chloride (PVC) membrane. The carboxylic acid group of the humic acid was first modified to the corresponding amide and is expected to form complex with the target cation. This work aims at obtaining selectivity coefficient towards Ni^{2+} ion. The products of the reactions were observed using infra red (IR) spectrometer. The amide compound derived from humic acid was immobilized into the membrane with composition percentage (w/w) as the following 32% of PVC, 64% of plasticizer of either [ortho-nitrophenil octyl ether (NPOE) or dioctylphthalate (DOP) or dibenzyl ether (DBE)], 2% of lipophilic anion [sodiumtetraphenylborate (NaTPB), and oleic acid], and 2% of ionophore the humic amide, respectively. The results show that ISE membrane give selective response to the Ni^{2+} ion at pH of 4,5 with response time of approximately 80 seconds. Among many others, the cations that give strong emf interference include Cu^{2+} , Li^+ , K^+ , Pb^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , and Ca^{2+} . The Nernstian factor of ISE membrane is close to +28 mV per decade with linear range of concentration of pNi^{2+} of 1-6, with composition PVC membrane, DBE as plasticizer, oleic acid as lipophilic anion, and humic amide as ionophore, respectively.

Key words: Humic amide, ionophore, ion selective electrode, membrane, and Ni^{2+} ion.

1. PENDAHULUAN

Elektroda selektif ion (ESI) merupakan salah satu metode analisis yang penggunaannya cukup luas dan biasanya diaplikasikan pada analisis rutin terutama dibidang klinis, biokimia, proses kontrol, dan analisis lingkungan. Metode ini memiliki keunggulan dibanding metode yang lain yaitu bersifat selektif, relatif cepat dan murah, tidak memerlukan proses pemisahan, dan memiliki sensitivitas serta akurasi yang tinggi. Oleh karena itu, penggunaan ESI sebagai metode analisis terus meningkat (Shahrokhan dkk., 2000; Heng, 2000; Gyurcsanyi dkk., 2001; Mahajan dkk., 2002).

Metode ESI didasarkan pada selektivitas dari satu ion spesifik (ion target) terhadap ion-ion yang lain, dan dititikberatkan pada selektivitas kompleks antara ion target dan ionofor. Berbagai jenis ionofor membran telah dilaporkan seperti senyawa turunan eter mahkota, polieter amida, kaliksarena, dan porfirin. Pada umumnya ionofor-ionofor tersebut mengandung situs-situs aktif berupa atom oksigen, nitrogen, dan belerang serta mempunyai bentuk beragam sehingga dapat membentuk kompleks dengan ion logam. Ionofor yang mengandung atom nitrogen atau belerang dapat membentuk kompleks dengan ion logam transisi khususnya ion logam lunak (Shinohara dkk., 2001).

Asam humat merupakan senyawa yang mengandung bagian aktif berupa atom O dan N. Bagian aktif tersebut memberikan kontribusi pada kemampuan senyawa tersebut untuk berinteraksi dengan logam. Senyawa humat memiliki kemampuan membentuk kompleks dengan ion-ion logam, terutama logam transisi. Hal ini disebabkan karena adanya atom oksigen yang terkandung pada gugus fungsional senyawa tersebut (Aiken dkk., 1985). Hal ini akan memberikan

kontribusi untuk mereduksi beberapa zat organik dan anorganik (Margon, 2008).

Berbagai aplikasi penelitian tentang asam humat didasarkan pada sifat asam dari senyawa humat dan adanya situs aktif dalam senyawanya yang ditunjukkan oleh adanya atom O dan N pada setiap gugus fungsionalnya. Dalam penelitian ini, asam humat dimodifikasi menjadi turunannya berupa senyawa amida humat dan digunakan sebagai ionofor pada elektroda membran selektif ion Ni^{2+} . Modifikasi dilakukan untuk menurunkan sifat asam dan mengurangi kemungkinan interaksi dengan medium air. Senyawa amida humat sebagai ionofor membran ESI diharapkan dapat membentuk membran yang homogen sehingga dapat membentuk kompleks dan memberikan respon yang selektif terhadap ion logam target.

2. Metode Penelitian

• Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas (pyrex), bola pipet, set alat refluks, neraca analitik, corong pisah, penyaring Buchner, stopwatch, stirrer dan pemanas (IKA Combimag-RET), Spektrofotometer infra merah (FTIR-Prestige 21 Simadzu), pH dan ion meter (TOA Electronic Ltd model IM-20E), Elektroda pembanding Ag/AgCl (TOA No. HS-305DS), dan badan elektroda untuk membran.

• Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi K_2CO_3 ; Na_2CO_3 ; Li_2CO_3 ; AgNO_3 ; CaSO_4 ; PbSO_4 ; CuSO_4 ; NiSO_4 ; ZnSO_4 ; Al(OH)_3 ; La_2O_3 ; $\text{Cr(NO}_3)_3$; $\text{Fe(NO}_3)_3$; Na_2HPO_4 ; dan NaOH . Bahan-bahan produksi Merk meliputi natrium humat, etanol absolut, HCl , H_2SO_4 , dimetil amina dan THF. Bahan-bahan produksi *Dojindo Laboratories* meliputi asam oleat, o-NPOE, DOP, dan DBE.selain itu digunakan NaTPB (*Aldrich*) dan PVC (*Sigma Chemical Co.*).

• Prosedur Kerja

Penelitian ini diawali dengan hidrolisis natrium humat dalam kondisi asam membentuk senyawa asam humat, kemudian diesterkan menggunakan pereaksi etanol dan asam sulfat (66%) sebagai katalis dengan perbandingan 1:50:3, direfluks selama 5 jam pada 60°C. Selanjutnya etil humat yang dihasilkan direaksikan dengan dimetilamina dalam pelarut tetrahidrofuran dengan perbandingan 1:4:4, direfluks selama 72 jam pada suhu kamar. Semua hasil perlakuan dikarakterisasi dengan spektrofotometer infra merah (FTIR-Prestige 21 Simadzu).

Pembuatan membran polimer dengan mencampur senyawa amida humat (ionofor); o-NPOE/DOP/DBE (*plasticizer*), PVC, natrium tetrafenil borat dan asam oleat (zat aditif lipofilik) dengan berat keseluruhan 100 mg (b/b), dengan komposisi masing-masing pada tabel 2.1

Tabel 2.1. Komposisi Membran Cair Elektroda Selektif Ion

Membran	PVC (mg)	Ionofor (mg)	Plasticizer (mg)			Anion Lipofilik (mg)	As.Oleat
			o-NPOE	DOP	DBE		
I	32	2	64	-	-	-	2
II	32	2	64	-	-	2	-
III	32	2	-	64	-	-	2
IV	32	2	-	64	-	2	-
V	32	2	-	-	64	-	2
VI	32	2	-	-	64	2	-

Campuran masing-masing membran dimasukkan ke dalam botol dengan diameter 10 mm dan ditambahkan THF 2 mL. Campuran diaduk hingga homogen kemudian ditutup dan diberi lubang pada penutupnya. THF diuapkan pada temperatur kamar selama 24 jam. Membran yang terbentuk (0,2–0,3 mm) dipotong sesuai dengan ukuran badan elektroda dan dilekatkan pada ujung badan elektroda. Larutan M^{n+} sebagai larutan internal dimasukkan ke dalam badan elektroda, yang selanjutnya sebagai elektroda kerja dan digunakan dalam pengukuran potensial larutan ion logam.

Elektroda kerja dengan membran ESI dan elektroda referent (elektroda pembanding) Ag-AgCl (TOA No. HS-305DS) digunakan dalam ion meter (TOA Electronic Ltd model IM-20E). Optimasi

dilakukan terhadap membran ESI. Dalam optimasi, ditentukan faktor selektivitas membran, pH, dan waktu respon. Selektivitas potensiometri ditentukan dengan metode larutan terpisah (*separated solution methode*, SSM) sesuai dengan rekomendasi IUPAC (Buch dan Lindner, 1994). Konsentrasi ion utama dan ion pengganggu dibuat sama 0,1 M. Pengukuran potensial dilakukan terhadap ion utama dan ion pengganggu. PH optimum ditentukan dengan mevariasikan kondisi pH dari 2,5-8 dari larutan uji pada konsentrasi 0,1 M. Potensial dari masing-masing larutan uji tersebut diukur dan data yang diperoleh digunakan dalam penentuan kondisi pH optimumnya. Penentuan waktu respon dilakukan pada pH optimum dengan larutan logam selektif 0,1 M dan selang waktu

pengukuran yang digunakan adalah 10 sampai 150 menit.

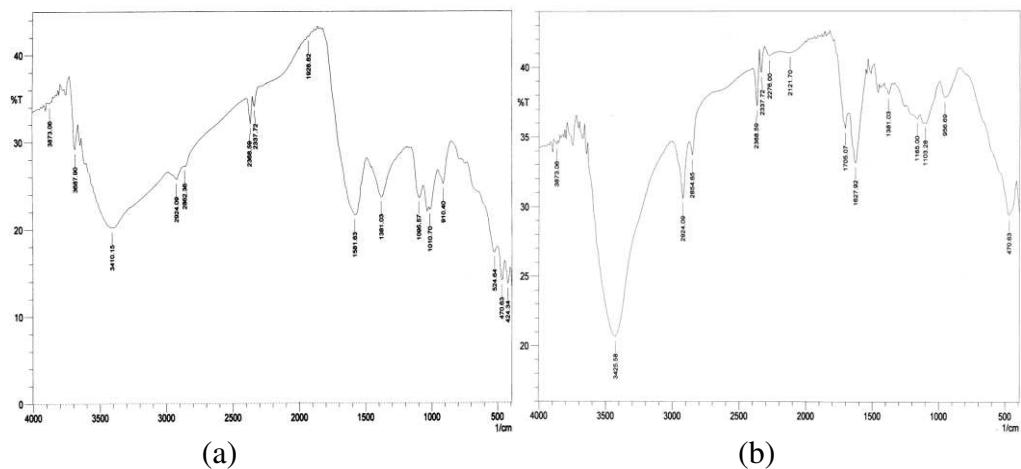
Karakteristik membran ESI diantaranya kisaran linier, faktor Nernst (sensitivitas), dan batas deteksi. Penentuan emf kadar logam selektif dilakukan pada kondisi optimum membran ESI pada range konsentrasi 10^{-7} – 10^{-1} M. Sensitivitas suatu sensor dapat dinyatakan sebagai kemampuan suatu sensor untuk membedakan konsentrasi analit pada konsentrasi yang sangat kecil. Pada kurva kalibrasi, biasanya nilai sensitivitas suatu sensor dapat ditentukan dari nilai slop yang dihasilkan dari kurva kalibrasi. Pada pengukuran dengan sensor potensiometri diperoleh slop kurva kalibrasi sebesar 59,16 [mV/ $\log(a_x)$] pada suhu 298,15 K untuk ion tertentu. Penentuan slop sebagai nilai sensitivitas dari sensor juga sesuai dengan definisi dari IUPAC (Skoog, 2000). Batas deteksi atau *limit of detection* (LOD) dapat ditentukan sebagai konsentrasi terkecil dari analit yang dapat dideteksi oleh sensor pada tingkat

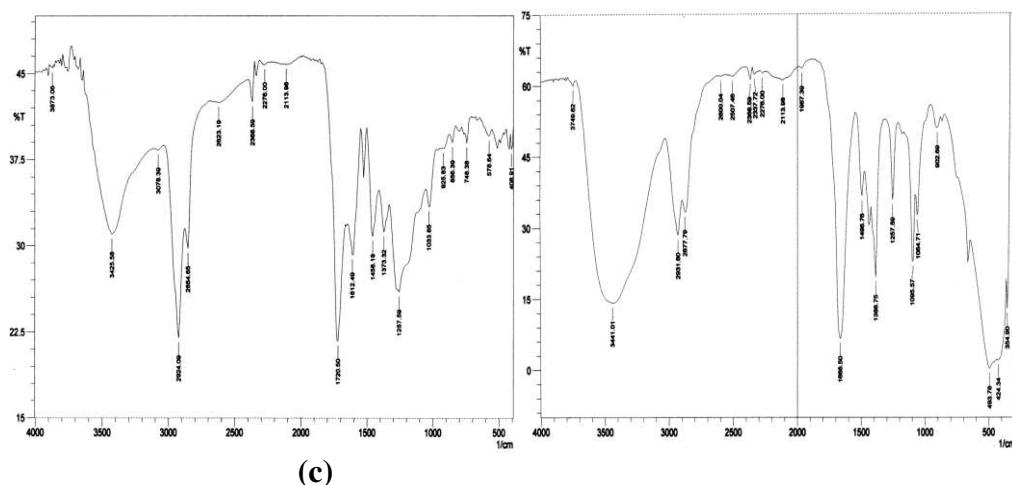
konfidensial tertentu (biasanya pada 95%). LOD biasanya besarnya tiga kali standar deviasinya (Skoog, 2000).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

- **Identifikasi Senyawa Amida Humat**

Asam humat merupakan senyawa yang didominasi oleh gugus fungsi karboksilat yang memberikan kontribusi pada sifat asam dari senyawa tersebut. Asam humat diperoleh melalui reaksi hidrolisis natrium humat dalam asam (HCl). Spektra IR dari senyawa natrium dan asam humat dapat dilihat pada Gambar 3.1





Gambar 3.1 Spektra IR natrium humat (a); asam humat (b); etil humat (c) dan amida humat (d)

Berdasarkan spektra IR untuk kedua senyawa di atas, terjadi pergeseran pita serapan pada bilangan gelombang tertentu. Pergeseran spektra IR pada uluran -OH terjadi dari bilangan gelombang 3410,15 - 3425,58 cm^{-1} dengan intensitas yang lebih tinggi disebabkan karena meningkatnya jumlah gugus -OH pada asam humat. Serapan uluran C=O karboksilat (1705,07 cm^{-1}), uluran C=C aromatik (1627,92 cm^{-1}), uluran -CO (1165,00 cm^{-1}) dan tekukan -OH (1103,28 cm^{-1}) merupakan karakteristik dari asam humat sehingga dapat dikatakan bahwa asam humat telah dihasilkan dari hidrolisis natrium humat.

Gambar 1 (c) menunjukkan bahwa etil humat dapat diperoleh dari asam humat, dibuktikan penurunan intensitas spektra uluran -OH (3425,58 cm^{-1}), artinya gugus -OH pada asam humat berkurang dan digantikan oleh -OR pada etil humat. Serapan uluran -OH sisa merupakan uluran -OH dari fenol. Spektra uluran -CH alifatik (2924,09; 2854,65 cm^{-1}) mengalami peningkatan intensitas karena bertambahnya -CH pada senyawa etil humat. Pergeseran spektra uluran C=O terjadi dari bilangan gelombang 1705,07 cm^{-1} menjadi 1720,50 cm^{-1} dan uluran C=C aromatik terjadi dari bilangan gelombang 1627,92 cm^{-1} menjadi 1612,49

cm^{-1} , yang mengindikasikan adanya ester terkonjugasi. Serapan tekukan -CH alifatik dari ester yang terbentuk pada bilangan gelombang 1458,18 cm^{-1} menunjukkan etil humat terbentuk. Serapan uluran -COO⁻ dari asam humat menjadi etil humat ini mengalami pergeseran spektra IR dari bilangan gelombang 1381,03 cm^{-1} menjadi 1373,32 cm^{-1} . Hilangnya serapan tekukan -OH ini dan terbentuknya serapan uluran -O-C-C ester yang terbentuk dari alkohol primer (etanol) pada bilangan gelombang 1033,85 cm^{-1} menunjukkan bahwa etil humat terbentuk. Menurut Andelkovic dkk. (2006) yang mengesterkan asam humat, hasil yang diperoleh ditandai dengan terbentuknya spektra pada bilangan gelombang 1260; 1453; 1610,8; 1723,5; 2850; 2922; 3440 cm^{-1} . Peningkatan intensitas terjadi pada bilangan gelombang 1723,5; 2850 dan 2922 cm^{-1} yang mengindikasikan gugus karbonil ester dan penambahan gugus alkil (etyl) pada etil humat.

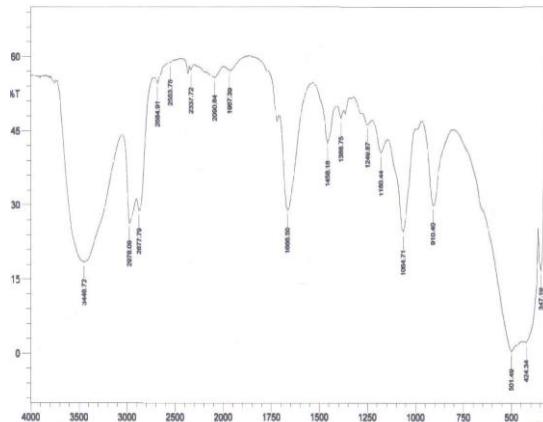
Gambar 1(d) menunjukkan terbentuknya senyawa amida humat yang ditandai dengan munculnya spektra pada bilangan gelombang 1666,50 cm^{-1} yang merupakan uluran C=O uluran dari suatu senyawa amida. Menurut Fessenden dan Fessenden (1986) dan Silverstein dkk.

(1991) bahwa penggunaan pelarut pada sintesis amida akan menyebabkan pergeseran pada spektra IR terhadap gugus karbonil dari $1680\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$. Pergeseran spektra pada bilangan gelombang 2931,60 dan $2877,79\text{ cm}^{-1}$ merupakan $-\text{C-H}$ dari 2924,09 dan $2854,65\text{ cm}^{-1}$. Spektra pada bilangan gelombang 1257,59 dihasilkan dari interaksi antara N-H tekukan dan uluran C-N dari C-N-H; sedangkan pada 1095,57 dan 1064,71 merupakan uluran C-N dan 902,69 cm^{-1} adalah spektra tekukan N-R. Menurut Silverstein dkk. (1991), senyawa amida ditandai dengan spektra uluran $-\text{OH}$ dan N-H pada $3400\text{--}3520\text{ cm}^{-1}$, spektra uluran C=O pada bilangan gelombang $1620\text{--}1694\text{ cm}^{-1}$, spektra pada $1570\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ dan sekitar 1250 cm^{-1} merupakan spektra interaksi antara uluran C-N dan N-H dari ikatan C-N-H.

- Aplikasi Amida Humat sebagai Ionofor dalam ESI Ni^{2+}**

Amida humat memiliki kelarutan yang sangat baik dalam pelarut organik, dan membentuk membran yang homogen dengan komponen lainnya sehingga dapat digunakan sebagai ionofor dalam membran pada ESI. Menurut teori asam basa Lewis, senyawa amida humat ini memiliki atom N yang merupakan atom donor (basa Lewis) sehingga dapat berfungsi sebagai ionofor pada membran ESI. Berdasarkan teori HSAB atau prinsip Pearson, situs aktif pada amida humat $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ yang merupakan basa Lewis *borderline* yang cenderung akan membentuk ikatan dengan asam Lewis *borderline* (ion logam Ni^{2+}).

Terjadinya interaksi antara ion logam Ni^{2+} dengan amida humat ini dapat diamati melalui perbedaan spektra IR sebelum dan sesudah interaksi. Interaksi antara ion logam Ni^{2+} dengan senyawa amida humat



Gambar 3.2. Spektra adsorpsi IR dari interaksi antara senyawa amida humat dan ion logam Ni^{2+} .

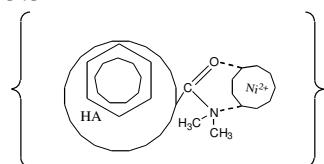
Gambar di atas menunjukkan bahwa interaksi antara senyawa amida humat dapat terjadi dan terlihat pada hasil analisis IR dengan munculnya spektra pada bilangan gelombang 501,49-424,34; 910,40; 1160,44; 1249,87; 3448,72 cm^{-1} . Adanya konformasi pada ligan (amida humat) setelah adanya interaksi dengan ion logam Ni^{2+} . Interaksi ligan-ion logam Ni^{2+} ditunjukkan dari pergeseran pada spektra IR antara sebelum dan sesudah terjadinya interaksi.

Spektra pada bilangan gelombang 501,49-424,34 cm^{-1} merupakan ciri khas adanya interaksi logam-ligan. Spektra pada bilangan gelombang ini mengalami pergeseran dan pelebaran. Pergeseran bilangan gelombang 1257,59-1249,87 mengindikasikan adanya interaksi antara N pada amida dengan ion logam Ni^{2+} , ini diperkuat dengan adanya pita serapan pada 1160,44 dan 910,40 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 1257,59 cm^{-1} merupakan pita uluran dengan intensitas tinggi sebelum terjadinya interaksi dengan ion logam Ni^{2+} . Interaksi yang terjadi menyebabkan hilangnya pita pada bilangan gelombang tersebut, yang mengindikasikan bahwa ion logam Ni^{2+} memiliki kecenderungan untuk berinteraksi dengan atom N pada gugus fungsi amida dari pada atom O pada karbonil amida maupun pada gugus fungsional lainnya.

Spektra pada bilangan gelombang 1666,50 cm^{-1} mengalami penurunan intensitas. Hal ini terjadi kemungkinan disebabkan karena gugus karbonil pada senyawa amida humat dapat berinteraksi dengan ion logam Ni^{2+} . Pergeseran dari 3441,01-3448,72 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus $-\text{OH}$ pada senyawa amida humat sebelum dan setelah interaksi, dengan ion Ni^{2+} . Hal ini disebabkan oleh kemungkinan adanya $-\text{NH}$ dalam kisaran tersebut.

Kompleks ion logam Ni^{2+} (*guest*) dengan amida humat (*host*) yang dalam hal ini sebagai logam dan ligan dapat dipertimbangkan sebagai model *host-guest* di mana ion logam Ni^{2+} merupakan bola yang terperangkap dalam suatu struktur semacam lobang (*cavity*) dari molekul amida humat yang memiliki rantai siklik atau terbuka. Sisi *cavity* ini mengandung gugus-gugus polar dari atom-atom elektronegatif seperti nitrogen maupun atom yang lain dalam senyawa amida humat.

Kompleks ion logam dengan ligan yang dipertimbangkan sebagai model *host-guest* seperti yang terlihat pada Gambar 3.3



Gambar 3.3 Model hipotetik interaksi ion logam Ni^{2+} (*guest*) dengan amida humat (*host*).

Sisi *cavity* pada ligan mengandung gugus-gugus polar dari atom-atom elektronegatif dalam hal ini nitrogen yang digunakan dalam interaksinya dengan ion logam Ni^{2+} . Pada senyawa asam humat, oleh adanya atom O menyebabkan kecenderungan terjadinya interaksi (kompleks) dengan ion-ion logam yang memiliki tingkat oksidasi lebih tinggi terutama ion logam alkali dan tanah maupun ion-ion logam transisi yang tergolong asam Lewis kuat. Adanya atom

N (sebagai ligan) pada senyawa amida humat memberikan kontribusi yang berbeda dalam interaksinya dengan ion-ion logam.

Dalam larutannya, ion logam Ni^{2+} membentuk kompleks yang kuat dengan molekul air, tetapi molekul air dalam ion akuo dapat dengan mudah digantikan oleh ligan yang lebih kuat dari molekul air, dalam hal ini, yang mengandung atom N sebagai ligan. Atom N (tersier > sekunder > primer > ammonia) memiliki kemungkinan sebagai atom donor yang lebih baik dari atom O.

• Optimum Membran Elektroda Selektif Ion

Selektivitas elektroda selektif ion

Optimasi terhadap selektivitas membran terhadap logam target dilakukan dengan mengukur potensial beberapa logam dengan menggunakan larutan dalam KCl 1 M. Potensial yang dihasilkan digunakan dalam penentuan koefisien selektivitas ESI dengan metode larutan terpisah (SSM) sesuai dengan rekomendasi IUPAC (Buck dan Lindner, 1994). Hasil perhitungan nilai koefisien selektivitas log $K_{i,j}^{\text{pot}}$, dapat dilihat pada

Tabel 3.1 dan Tabel 3.2

Tabel 3.1 Nilai koefisien selektivitas ESI Ni²⁺ terhadap K⁺ sebagai larutan dalam Ag I AgCl I 3M KCl II Larutan Uji I Membran I 1 M KCl I AgCl I Ag

Logam	log K Membran ke-					
	I	II	III	IV	V	VI
K ⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Li ⁺	0,02	-0,06	0,04	0,03	0,03	0,04
Na ⁺	0,02	0,01	-0,01	0,00	0,00	0,08
Ag ⁺	0,05	0,15	-0,08	-0,06	-0,06	0,03
Ca ²⁺	-0,30	-0,16	-0,05	-0,10	0,06	-0,12
Pb ²⁺	-0,15	-0,09	0,06	0,00	0,16	-0,09
Cu ²⁺	-0,13	-0,03	0,12	0,11	0,27	0,02
Ni ²⁺	0,08	0,22	0,29	0,17	0,35	0,09
Zn ²⁺	-0,16	-0,25	-0,08	-0,16	-0,03	-0,16
Al ³⁺	-0,38	-0,28	-0,14	-0,20	-0,10	-0,31
La ³⁺	-0,23	-0,28	-0,19	-0,21	-0,03	-0,26
Cr ³⁺	-0,24	-0,15	-0,10	-0,16	-0,04	-0,13
Fe ³⁺	-0,18	-0,09	-0,04	-0,10	0,01	-0,08

Larutan dalam berupa KCl digunakan dalam optimasi selektivitas ion logam didasarkan pada besarnya faktor Nernst untuk ion monovalen paling besar daripada ion-ion divalen maupun trivalent, dan juga ion K⁺ dibandingkan dengan ion logam se golongannya seperti Li dan Na memiliki radius ion yang lebih besar sehingga potensial emf yang ditimbulkan juga lebih besar daripada ion-ion tersebut.

Tabel 3.2 Nilai koefisien selektivitas ESI Ni²⁺ terhadap Ni (larutan dalam) Ag I AgCl I 3M KCl II Larutan Uji I Membran I 0,1 M NiSO₄ I AgCl I Ag

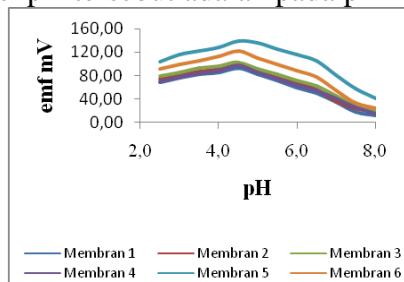
Logam	log K Membran ke-					
	I	II	III	IV	V	VI
Ni ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ⁺	-0,24	-0,22	-0,37	-0,26	-0,63	-0,57
Li ⁺	-0,18	-0,08	-0,39	-0,22	-0,59	-0,53
Na ⁺	-0,18	-0,18	-0,46	-0,30	-0,67	-0,78
Ag ⁺	-0,05	-0,09	-0,95	-0,67	-1,14	-1,82
Ca ²⁺	-0,81	-0,40	-0,54	-0,47	-0,84	-0,78
Pb ²⁺	-0,48	-0,28	-0,33	-0,28	-0,65	-0,59
Cu ²⁺	-0,47	-0,16	-0,19	-0,17	-0,43	-0,31
Zn ²⁺	-0,34	-0,33	-0,58	-0,47	-0,81	-0,95
Al ³⁺	-0,59	-0,18	-0,72	-0,67	-1,51	-1,43
La ³⁺	-0,73	-0,23	-0,86	-0,80	-1,68	-1,56
Cr ³⁺	-0,55	-0,15	-0,66	-0,62	-1,29	-1,25
Fe ³⁺	-0,48	-0,15	-0,66	-0,52	-1,08	-1,00

Besarnya potensial untuk ion Ni²⁺ pada masing-masing membran meningkat dengan interferensi terbesar oleh ion logam Cu²⁺, Li⁺ dan K⁺. Hal ini dapat dilihat dari besarnya nilai koefesien selektivitas dari masing-masing ion logam pada tabel di atas. Interaksi antara ion

logam Ni²⁺ dengan senyawa amida humat lebih kuat dibandingkan dengan ion logam lain. Sesuai dengan karakteristik logam Ni menurut prinsip HSAB bahwa logam Ni termasuk dalam kategori *borderline*.

Optimasi pH pada membran ESI Ni²⁺

Optimasi pH pada elektroda dilakukan untuk memperoleh potensial terbesar yang dihasilkan yang mengindikasikan kondisi pH yang paling efisien digunakan dalam analisis ion logam Ni^{2+} . PH larutan yang digunakan dengan kisaran 2,5-8,0. Nilai potensial (emf) terbesar yang dihasilkan pada variasi pH tersebut adalah pada pH 4,5.



Gambar 3.4 pH Optimum larutan sampel pada elektroda selektif ion Ni^{2+}

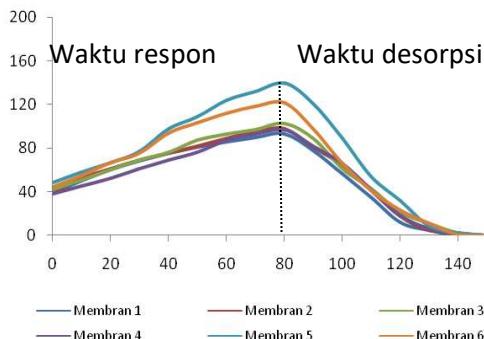
Potensial yang dihasilkan pada pH di bawah 4,5 relatif lebih rendah, hal ini disebabkan karena kemungkinan terjadinya protonasi membentuk ion hidronium pada gugus karbonil pada senyawa amida humat sehingga kemampuan untuk memberikan respon terhadap ion logam Ni^{2+} berkurang. Menurut Stum dan Morgan (1981) pada pH rendah, dengan jumlah H^+ yang besar, ligan permukaan cenderung berada dalam keadaan terprotonasi, kation logam juga berkompetisi dengan H^+ untuk mengikat ligan permukaan. Kompetisi antara ligan-logam dengan proton-ligan menyebabkan respon potensial dari elektroda membran rendah pada kisaran pH sangat asam. Ligan akan lebih menyukai proton dari pada ion logam apalagi pada pH rendah larutan uji kaya proton. Ligan yang mengembang muatan negatif parsial lebih menyukai ion yang lebih positif parsial seperti proton. Pada pH tinggi dimana jumlah OH^- yang besar, ligan permukaan cenderung mengalami deprotonasi, tetapi

pada saat yang sama, ligan permukaan berkompetisi dengan OH^- dalam mengikat kation logam. Potensial potensiometri yang dihasilkan pada pH di atas 4,5 juga lebih rendah yang disebabkan karena kemungkinan logam Ni^{2+} membentuk kompleks dengan ion hidroksida yang teramat melalui pembentukan endapan pada kisaran pH tersebut. Kondisi basa menimbulkan kompetisi antara ligan-logam dan hidroksida-logam. Sifat kebasaan hidroksida lebih besar dari pada kebasaan pada ligan dalam senyawa amida humat sehingga kecenderungan logam Ni^{2+} yang dianalisis oleh membran elektroda selektif ion membentuk kompleks.

Waktu respon dan waktu pencucian membran ESI Ni^{2+}

Waktu respon menyatakan waktu yang dipelukan oleh suatu membran pada elektroda selektif ion untuk mencapai respon potensial yang konstan. Pengukuran waktu respon bertujuan untuk mengetahui kemampuan membran dalam mengenali atau merespon ion logam utama (logam target). Semakin rendah waktu respon membran dalam memberikan respon potensial yang konstan terhadap ion logam maka semakin baik membran tersebut digunakan sebagai komponen dalam elektroda selektif ion. Menurut Morf dan Simon (1981) bahwa waktu respon yang cepat menunjukkan efisiensi suatu ESI.

Hasil pengukuran potensial emf waktu respon dan waktu pencucian dapat dilihat pada Gambar 5, yang menunjukkan optimum waktu respon elektroda selektif ion Ni^{2+} adalah ± 80 detik, sedangkan waktu pencucian elektroda selektif ion Ni^{2+} adalah ± 70 detik.



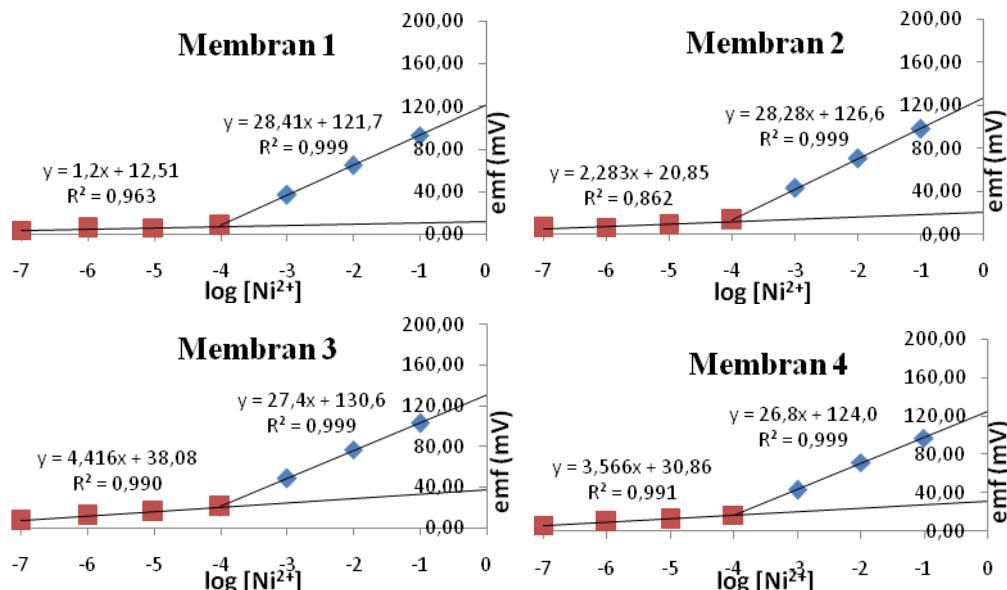
Gambar 3.5 Waktu Respon dan Waktu Pencucian Membran Elektroda Selektif Ion Ni^{2+}

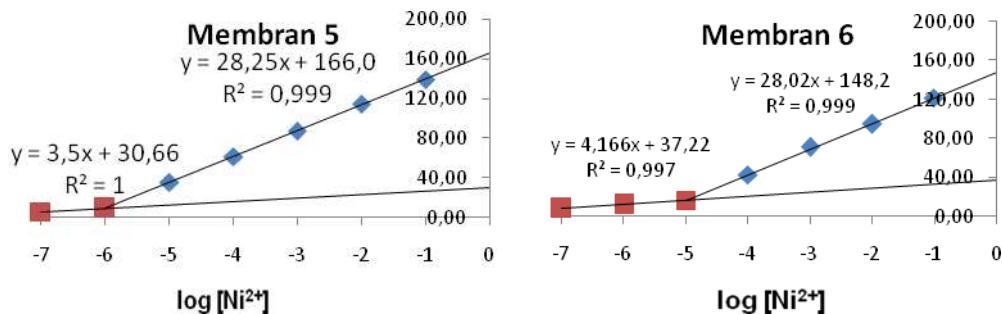
Waktu respon dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain resistensi membran, kinetika reaksi transfer ion, dan proses difusi dalam membran. Waktu respon juga dipengaruhi oleh konsentrasi analit, konsentrasi ion pengganggu dan kecepatan pengadukan. Konsentrasi ion analit yang tinggi, dan konsentrasi ion pengganggu yang rendah serta kecepatan pengadukan yang rendah akan menghasilkan potensial yang besar dalam waktu yang lebih singkat dan sebaliknya.

• Karaterisasi ESI

Kalibrasi (trayek pengukuran) ESI

Kisaran linier dari sebuah elektroda sebagai bagian dari kurva kalibrasi dengan meninjau regresi liniernya yang mendefinisikan titik-titik data tidak menyimpang dari linieritas lebih dari 2 mV (Faridbod, 2007). Pengukuran potensial emf dilakukan dengan memvariasi konsentrasi larutan sampel ion logam Ni^{2+} . Konsentrasi larutan Ni^{2+} yang digunakan antara lain 1×10^{-7} – 1×10^{-1} M. Hasil pengukuran potensial emf setiap konsentrasi larutan sampel ion Ni^{2+} dari masing-masing membran dapat dilihat pada Gambar 3.4.1.



**Gambar 3.6** Kurva kalibrasi elektroda selektif ion Ni²⁺

Gambar 3.6 menunjukkan bahwa kurva kalibrasi elektroda selektif ion Ni²⁺ untuk masing-masing membran linier pada konsentrasi ion Ni²⁺ $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1}$ M. Grafik potensial sel emf terukur terhadap logaritma aktivitas ion (a_i) Ni²⁺ merupakan garis lurus dengan slope mendekati faktor Nernst.

Faktor Nernst atau sensitivitas membran pada ESI

Hasil pengukuran potensial emf pada masing-masing membran terhadap larutan sampel ion Ni²⁺ yang digunakan dapat dilihat pada Gambar 6. Gambar ini menunjukkan slope respon elektroda selektif ion Ni²⁺ yang menggunakan membran I, II, III, IV, V dan VI masing-masing adalah 28,41; 28,28; 27,4; 26,8; 28,25 dan 28,02 mV perdekade. Nilai dari slope pada kurva kalibrasi menentukan kualitas membran dalam elektroda selektif ion. Semakin dekat slope yang dihasilkan dengan nilai dari faktor Nernst maka semakin baik kualitas dari membran elektroda selektif ion tersebut. Menurut Morf dan Simon (1981); Buck dan Lindner (1994) bahwa faktor Nernst merupakan salah satu penentu kualitas ESI yang menunjukkan tingkat sensitivitas elektroda terhadap ion utama (i). Faktor Nernst dapat diketahui dengan membuat kurva potensial sel terukur (emf) terhadap logaritma konsentrasi ion utama, dari kurva tersebut diperoleh slop yang menunjukkan faktor Nernst.

Kurva kalibrasi masing-masing membran pada elektroda selektif ion Ni²⁺

memiliki faktor Nernst yang masih bersesuaian dengan faktor Nernst untuk ion divalent secara teoritis $\pm 29,58$ mV perdekade. Nilai faktor Nernst ini berbanding terbalik dengan jumlah muatan ion analit sehingga sensitivitas ion-ion multivalent lebih rendah daripada ion-ion monovalent akibatnya sensitivitas deteksi untuk ion-ion dicapai dengan keberadaan ion-ion monovalent. Untuk ion monovalent memiliki faktor Nernst sebesar $\pm 59,16$ mV perdekade.

Batas deteksi dari membran pada ESI

Hasil pengukuran konsentrasi larutan Ni²⁺ yang digunakan larutan sampel pada masing-masing membran ini dapat dilihat pada Gambar 10. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa kurva kalibrasi elektroda selektif ion Ni²⁺ pada masing-masing membran didapatkan batas deteksi 1×10^{-4} M untuk membran I, II, III, dan IV; 1×10^{-6} M untuk membran V; dan 1×10^{-5} M untuk membran VI. Perbedaan ini kemungkinan disebabkan karena adanya perbedaan *plasticizer* yang digunakan sebagai pelarut membran. Penggunaan dibenzileter sebagai pelarut membran dapat memberikan kemampuan deteksi membran terhadap ion logam target sampai 1×10^{-6} - 1×10^{-5} M yang relatif lebih baik dari pada dengan menggunakan o-NPOE dan DOP sebagai *plasticizer* dengan batas deteksi hanya sampai 1×10^{-4} M. Tinggi rendahnya range konsentrasi linier pada kurva kalibrasi juga memiliki kemungkinan disebabkan oleh

ketidaktersediaannya ionofor pada membran ESI.

4. KESIMPULAN

Kesimpulan dalam penelitian ini adalah senyawa amida humat dapat membentuk membran homogen dan memiliki kemampuan dalam interaksinya dengan ion logam. Aplikasi senyawa amida humat sebagai ionofor selektif terhadap ion logam Ni^{2+} yang dianalisis pada kondisi optimumnya (pH 4,5 dengan waktu respon ± 80 detik), pada masing-masing membran yang meliputi trayek pengukuran 1×10^{-6} - 1×10^{-1} M dengan faktor Nernst atau sensitivitas $\pm 28,25$ mV perdekade, serta batas deteksi 1×10^{-6} M.

DAFTAR RUJUKAN

- Aiken, G.R., Mc Knight, D.M., Wershaw, R.L., and Mac Carthy, P., 1985, *Humic Substances in Soils, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Alimin, 2000, *Fraksinasi Asam Humat dan Pengaruhnya pada Kelarutan Ion Logam Seng (II), Kadmium (II), Magnesium (II) dan Kalsium (II)*, Tesis S2, UGM, Yogyakarta.
- Andjelkoic, T., Perovic, J., Purenovic, M., Blagojevic, S., Nikolic, R., Andjelkovic, D., Bojic, A., 2006, Acidity of Humic Acid Related to its Oxygen-Containing Functional Groups, *Bulletin of the Chemist and Technologists of Macedonia*, 25 (2), 131-137.
- Andjelkoic, T., Perovic, J., Purenovic, M., Blagojevic, S., Nikolic, R., Andjelkovic, D., Bojic, A., 2006, A Direct Potentiometric Titration Study of the Dissociation of Humic Acid with Selectively Blocked Functional Groups, *Ecletica Quimica*, 31 (3), 39-46.
- Arora, V.; Chawla, H.M.; Francis, T.; Nanda, M.; Singh, S.P., 2003, Synthesis of a new cesium selective calix[4]arene based chromoionophore. *Ind. J. Chem. section a-inorganic bio-inorganic physical theoretical and analytical chemistry*, 42, 3041-3043.
- Buck, P.P., dan Lindner, E., 1994, IUPAC Recommendation for Nomenclature of Ion Slective Electrodes, *Pure and Appl. Chem*, 66, 2527-2536.
- Crespilho, F.N., Zukolotto, V., Siqueira, J.R., Constantino, C.I.L., Nart, F.C., Oliveira, O.N., 2005, Immobilization of Humic Acid in Nanostructured Layer-by- Layer Films for Sensing Applications, *Environ sci technol*, 39, 5385-5389.
- Christl, I., Metzger, A., Heidmann, I., and Kretzschmar, R., 2005, Effect of Humic and Fulvic Acid Concentrations and Ionic Strength on Copper and Lead Binding, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (14), 5319-5326.
- Fessenden, R.J and Fessenden, J.S., 1986, *Kimia Organik Jilid Kedua*, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta.
- Galeska, I., Hickey, T., Moussy, F., Kreutzer, D., Papadimitrakopoulos, F., 2001, Characterization and Biocompatibility Studies of Novel Humic Acids Based Films as Membrane Material for an Implantable Glucose Sensor, *Biomacromolecules*, 2 (4), 1249-1255.
- Gehrig, P., Morf, W.E., Welti, M., Pretsch, E., Simon, W., 1990, Catalysis of Ion Transfer by Tetraphenylborates in Neutral Carrier-Based Ion Selective Electrode, *Helv. Chim. Acta*, 73, 203-212.

- Gupta, V.K.; Jain, A.K.; Singh, L.P.; Khurana, U., 1997, Porphyrins as carrier in PVC based membrane potentiometric sensors for nickel(II). *Anal. Chim. Acta*, 355, 33-41.
- Gyurcsanyi, R.E., Pergel, E., Nagy, R., Kapui, I., Lan, B.T.T., Toth, K., Bitter, I., dan Lidner, E., 2001, Direct Evidence of Ionic Fluxes Across Ion-Selective Membranes: A Scanning Electro-Chemical Microscopic and Potentiometric Study, *Anal. Chem.*, 73, 2104-2111.
- Heng, L.Y., dan Hall, E.A.H., 2000, Producing “Self-Plastizing” Ion Selective Membrans, *Anal. Chem.*, 72, 42-51.
- Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., 1993, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Edition, Harper Collins College Publisher.
- Mahajan, R.K., Kaur, I., Sharma, V., dan Kumar, M., 2002, Sensor of Silver(I) Ion Based on Schiff-Base-p-tert-Butyl-Calix[4]arene, *Sensor*, 2, 417-423.
- Malinski, T.; Ciszewski, A.; Fish, J.R., 1990, Conductive Polymeric Tetrakis(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)porphyrin Film Electrode for Trace Determination of Nickel. *Anal. Chem.*, 62, 909-914.
- Margon, A., Pastrello, A., Arcon, I., Contin, M., and Leita, L., 2008, Humic Acids may Favour the Persistence of Hexavalent Chromium in Soil, *Geophysical Research Abstracts*, EGU Vol. 10, 1-2.
- Shahrokhan, S., Amini, M.K., Kia, R., Tangestaninejad, 2000, Salicylate-Selective Electrodes Based on Calix[4]arene Methyl Ketonic Derivative, *Anal. Sci.*, 17, 889-892.
- Shinohara, T.; Higuchi, H.; Senba, Y.; Ohto, K.; Yoshizuka, K.; Inoue, K., 2001, Silver Ion Selective Electrode Based on Calix[4]arene Methyl Ketonic Derivative. *Anal. Sci.*, 17, 889-892.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morill, T.C., 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compound*, Fifth Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 2000, *Analytical Chemistry, An Introduction*, Sixth Edition, Saunders Colleges Publishing, Philadelphia.