



**APLIKASI TURUNAN KALIKS[4]ARENA (22,17-
bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena)
UNTUK ELEKTRODA SELEKTIF ION TEMBAGA II (Cu^{2+})
BERBASIS POTENSIOMETRI**

SKRIPSI

Oleh

**Mohammad Bahrn Ni'am
NIM 041810301025**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2012**



**APLIKASI TURUNAN KALIKS[4]ARENA (22,17-
bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena)
UNTUK ELEKTRODA SELEKTIF ION TEMBAGA II (Cu^{2+})
BERBASIS POTENSIOMETRI**

SKRIPSI

diajukan guna melengkapi tugas akhir dan memenuhi salah satu syarat
untuk menyelesaikan Program Studi Kimia (S1)
dan mencapai gelar Sarjana Sains

Oleh

**Mohammad Bahrin Ni'am
NIM 041810301025**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2012**

PERSEMBAHAN



Segala puji hanya bagi-Mu ya Allah atas segala rahmat, nikmat, taufik, hidayah, inayah, ridho, kasih dan sayang-Mu yang telah Engkau anugerahkan kepada kami.

Sholawat serta salam semoga senantiasa tercurahkan kepada Nabi Muhammad SAW yang menjadi suri tauladan yang indah dalam menggapai kebahagiaan kami yang hakiki.

Saya persembahkan karya ini untuk:

1. Abah Achmad Rifa'i dan Ummi Siti Mushlihah yang tercinta atas semua jasa dan kebaikan yang tak terhitung jumlahnya, atas ketulusan cinta, kasih sayang, cucuran keringat, tetesan air mata pengorbanan, dan atas segalanya yang telah diberikan kepada saya demi kebaikan diri saya. Semoga kasih sayang dan keridoan Tuhan selalu untuk Abah dan Ummi;
2. Adinda Refanda Zulkarnain yang saya cintai, senyumannya menegarkan diri saya dalam perjuangan hidup saya dan kebahagiaannya menjadi kebahagiaan saya;
3. Eyang Suctiningsih Istijab dan Mas Misbakhul Munir yang telah mengasuh, mendidik, membina, membimbing, dan menyayangi saya;
4. Kakak-kakak yang saya hormati dan adik-adik yang saya sayangi;
5. Guru-guru saya sejak taman kanak-kanak sampai dengan perguruan tinggi;
6. Almamater Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

MOTO

Hai orang-orang yang beriman, jadikanlah sabar dan shalat sebagai penolongmu,
sesungguhnya Allah beserta orang-orang yang sabar.

(Al-Baqarah: 153)

Jujur – jujur, sabar – subur, syukur – makmur, cinta – suka – bahagia – sejahtera.

(Anonim)

PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

nama : Mohammad Bahrn Ni'am

NIM : 041810301025

menyatakan dengan sesungguhnya bahwa karya ilmiah yang berjudul "Aplikasi Turunan Kaliks[4]arena (22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena) untuk Elektroda Selektif Ion Tembaga II (Cu^{2+}) Berbasis Potensiometri" adalah benar-benar hasil karya sendiri, kecuali jika dalam pengutipan substansi disebutkan sumbernya, dan belum pernah diajukan pada institusi manapun, serta bukan karya jiplakan. Saya bertanggung jawab atas keabsahan dan kebenaran isinya sesuai dengan sikap ilmiah yang harus dijunjung tinggi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya, tanpa adanya tekanan dan paksaan dari pihak mana pun serta bersedia mendapat sanksi akademik jika ternyata di kemudian hari pernyataan ini tidak benar.

Jember, 13 Januari 2012

Yang menyatakan,

Mohammad Bahrn Ni'am
NIM 041810301025

SKRIPSI

**APLIKASI TURUNAN KALIKS[4]ARENA (22,17-
bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena)
UNTUK ELEKTRODA SELEKTIF ION TEMBAGA II (Cu²⁺)
BERBASIS POTENSIOMETRI**

Oleh

Mohammad Bahrn Ni'am
NIM. 041810301025

Pembimbing

Dosen Pembimbing Utama : Tri Mulyono, S.Si., M.Si.

Dosen Pembimbing Anggota : Drs. Zulfikar, Ph.D.

PENGESAHAN

Skripsi berjudul “**Aplikasi Turunan Kaliks[4]arena (22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-p-nitrokalik[4]arena) untuk Elektroda Selektif Ion Tembaga II (Cu²⁺) Berbasis Potensiometri**” telah diuji dan disahkan oleh Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember pada:

hari : Jum'at

tanggal : 13 Januari 2012

tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember

Tim Penguji

Ketua (DPU),

Sekretaris (DPA),

Tri Mulyono, S.Si., M.Si.
NIP. 196810201998021002

Drs. Zulfikar, Ph.D.
NIP. 196310121987021001

Anggota Tim Penguji

Anggota I,

Anggota II,

Drs. Mukh. Mintadi
NIP. 196410261991031001

Asnawati, S.Si., M.Si.
NIP. 196808141999032001

Mengesahkan

Dekan,

Prof. Drs. Kusno, DEA., Ph.D.
NIP. 196101081986021001

RINGKASAN

Aplikasi Turunan Kaliks[4]arena (22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-p-nitrokaliks[4]arena) untuk Elektroda Selektif Ion Tembaga II (Cu^{2+}) Berbasis Potensiometri; Mohammad Bahrin Ni'am, 041810301025; 2012: 40 halaman; Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Upaya pencegahan pencemaran logam berat ke dalam lingkungan sehingga proses pengontrolan dan analisa limbah menjadi kegiatan rutin saat ini. Karena kehadiran logam berat seperti tembaga, timbal, merkuri, kadmium, dan kromium dalam air yang melebihi ambang batas menimbulkan beberapa masalah kesehatan dan menyebabkan timbulnya penyakit akibat keracunan tembaga seperti penyakit Wilson dan Menkes. Analisis keberadaan logam berat dengan menggunakan AAS (Absorption Analysis Spectrometry) dan ICP (Inductively Coupled Plasma) sudah banyak dilakukan namun memerlukan biaya yang cukup besar. Sehingga perlu adanya penelitian yang mengarah pada penyederhanaan teknik dan instrumen analisis dengan biaya analisis yang lebih murah.

Senyawa 22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-p-nitrokaliks[4]arena adalah salah satu senyawa turunan kaliks[4]arena yang mampu membentuk ikatan koordinasi dengan ion logam transisi. Hal ini disebabkan karena senyawa turunan kaliks[4]arena tersebut memiliki 2 gugus siano yang masing-masing memiliki satu pasang elektron bebas sehingga senyawa tersebut dapat berfungsi sebagai ligan bidentat (*chelating agent*). Adapun reaksi pembentukan ikatan koordinasi bersifat reversibel sehingga hal ini digunakan sebagai acuan untuk menggunakan metode analisis potensiometri dalam penelitian

Tujuan penelitian aplikasi senyawa turunan kaliks[4]arena (22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-p-nitrokaliks[4]arena) untuk elektroda selektif ion tembaga II (Cu^{2+}) berbasis potensiometri adalah untuk mengetahui apakah senyawa turunan kaliks[4]arena dapat digunakan sebagai bahan aktif dalam elektroda

selektif ion dan untuk mengetahui bagaimana karakteristik (*linier range*, waktu respon, limit deteksi, repeatabilitas dan *life time*) elektroda selektif ion (ESI) tersebut.

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember. Peralatan yang digunakan meliputi peralatan gelas, non gelas, dan instrumen. Peralatan gelas sebagian besar dibuat oleh Pyrex Iwaki Glass dan Duran Schott. Instrumen yang digunakan meliputi neraca analitik *O-HAUS Pioneer*, stirer magnetik, dan pH meter Jenway 3320. Bahan-bahan yang digunakan antara lain $\text{AgNO}_{3(s)}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{(s)}$, grafit pensil 2B, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$, epoksi, aquadimen, senyawa turunan kaliks[4]arena, dan kristal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Penelitian terbagi dalam tiga tahap yaitu tahap preparasi, optimasi, dan karakterisasi. Tahap preparasi meliputi preparasi bahan, pembuatan elektroda pembanding grafit, dan pembuatan elektroda selektif ion yang diujungnya terdapat membran epoksi-kaliksaren. Membran epoksi-kaliksaren dibuat dengan perbandingan massa epoksi : massa senyawa turunan kaliks[4]arena = 3:1. Optimasi pH dilakukan dengan menggunakan buffer fosfat 5×10^{-4} M dengan rentang pH 6,5 – 8,5. Sedangkan tahap karakterisasi meliputi uji *linier range*, repeatabilitas, limit deteksi, selektivitas, dan *life time* elektroda selektif ion.

Hasil yang diperoleh dari penelitian ini adalah elektroda selektif ion grafit-epoksi-kaliksaren dapat mendeteksi keberadaan ion Cu^{2+} dalam sampel secara potensiometri dengan pH optimum pada pH 8, *linier range* konsentrasi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ antara 20 ppm - 60 ppm, koefisien korelasi 0,9778, limit deteksi 14,12 ppm, nilai sensitivitas -102,24 mV/decade. Pengukuran tergolong valid dan *repeatable* dengan nilai $K_v = 2,87\%$. Respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap ion Cu^{2+} tidak terpengaruh secara signifikan oleh adanya ion Pb^{2+} dalam sampel dengan nilai $K_{\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}} = 0,96$ tetapi terpengaruh secara signifikan oleh keberadaan ion Ag^+ dalam sampel dengan nilai $K_{\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+} = 3292,6$, dan *life time* lebih dari tiga bulan. Elektroda selektif ion grafit-epoksi-kaliksaren responnya lebih selektif terhadap ion Ag^+ .

PRAKATA

Puji syukur ke hadirat Allah SWT atas segala rahmat, nikmat, kasih-sayang dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul *Aplikasi Turunan Kaliks[4]arena (22,17 bis(sianopropiloksi)-26,28 dihidroksi-p-nitrokalik[4]arena) untuk Elektroda Selektif Ion Tembaga II (Cu²⁺) Berbasis Potensiometri*. Skripsi ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat dalam menyelesaikan pendidikan strata satu (S1) pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Penyusunan skripsi ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak, oleh karena itu penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Prof. Drs. Kusno, DEA., Ph.D. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember;
2. Drs. Busroni, M.Si. dan Tri Mulyono, S.Si, M.Si. selaku Dosen Pembimbing Utama, Drs Zulfikar, Ph.D. selaku Dosen Pembimbing Anggota, Drs. Mukh. Mintadi selaku Dosen Penguji I, dan Asnawati, S.Si, M.Si. selaku Dosen Penguji II yang telah meluangkan waktu dan pikiran serta perhatiannya guna memberikan bimbingan dan pengarahan demi terselesaikannya penulisan skripsi ini;
3. Drs. Siswoyo, M.Si., Ph.D. selaku Dosen Pembimbing Akademik yang telah memberikan bimbingan selama penulis menjadi mahasiswa;
4. semua Dosen Fakultas MIPA Universitas Jember;
5. Bapak/Ibu Achmad Rifa'i sekeluarga dan Eyang Suctiningsih Istijab sekeluarga yang telah memberikan dorongan dan doanya demi terselesaikannya skripsi ini;
6. Bapak Agung, Mas Budi, Mas Edi, Ibu Artik dan seluruh karyawan dan teknisi laboratorium di Fakultas MIPA Universitas Jember serta semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian skripsi ini.
7. teman-teman angkatan 2004, kakak angkatan khususnya Mas Sumardiyono, dan adik-adik angkatan yang telah memberikan bantuan dan motivasinya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian ini.

8. semua pihak yang tidak dapat saya sebutkan satu-persatu yang telah membantu baik secara moral maupun material selama saya menjalani kuliah di Fakultas MIPA Universitas Jember.

Penulis juga menerima segala kritik dan saran dari semua pihak demi kesempurnaan skripsi ini. Akhirnya penulis berharap, semoga skripsi ini dapat bermanfaat.

Jember, 13 Januari 2012

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
JUDUL	i
PERSEMBAHAN	ii
MOTO	iii
PERNYATAAN	iv
PEMBIMBINGAN	v
PENGESAHAN	vi
RINGKASAN	vii
PRAKATA	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Batasan Masalah	5
1.5 Manfaat Penelitian	5
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Potensiometri	7
2.1.1 Elektroda Pembanding	8
2.1.2 Elektroda Kerja	9
2.2 Elektroda Selektif Ion	10
2.3 Bahan Aktif Elektroda Selektif Ion	12
2.4 Senyawa Kaliksarena	12
2.5 Kaliksaren sebagai bahan aktif dalam ESI	14
2.6 Logam Berat	16
2.6.1 Tembaga	17

2.7 Senyawa Koordinasi (Keseimbangan Reaksi Pembentukan Kompleks)	19
BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN	22
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	22
3.2 Diagram Alir Penelitian.....	22
3.3 Alat dan Bahan	23
3.3.1 Alat	23
3.3.2 Bahan.....	23
3.4 Prosedur Penelitian	23
3.4.1 Preparasi Bahan	23
3.4.2 Pembuatan Elektroda Pembanding Ag/AgCl.....	24
3.4.3 Pembuatan Elektroda Grafik Epoksi – Kaliksaren	24
3.4.4 Desain Elektroda Grafit Epoksi-Kaliksaren	24
3.4.5 Optimasi pH Buffer	25
3.4.6 Karakterisasi Elektroda Selektif Ion.....	25
BAB 4. HASIL PEMBAHASAN.....	27
4.1 Desain Elektroda Grafit-Epoksi-Kaliksaren	27
4.2. Profil dan Respon Elektroda Grafit-Epoksi-Kaliksaren	28
4.3 Optimasi pH Larutan Buffer Fosfat	30
4.4 Karakteristik Elektroda Kerja Grafit-Epoksi-Kaliksaren	31
4.4.1 <i>Linier Range</i>	31
4.4.2 Sensitifitas	31
4.4.3 Limit deteksi	32
4.4.4 Repeatibilitas	32
4.4.5 Selektifitas	32
4.4.6 <i>Life time</i>	34
BAB 5. PENUTUP.....	36
5.1 Kesimpulan.....	36
5.2 Saran	36
DAFTAR PUSTAKA	
LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

	Halaman
A.6 Data optimasi pH buffer fosfat 5×10^{-4} M.....	42
B.8 Data kalibrasi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam buffer fosfat pH 8	45
D.4 Tabel pengukuran repeatibilitas elektroda epoksi kaliksaren	47
E.1 Repeatibilitas elektroda kerja hari pertama hingga hari ketiga.....	48
F.1 Data uji selektivitas elektroda kerja dalam larutan campuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	49
F.2 Data uji selektivitas elektroda kerja dalam larutan campuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dan AgNO_3	49
G.1 Pengukuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 ppm selama penelitian.....	51

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
2.1 Diagram pengukuran potensial (Wang, 2000)	10
2.2 Bentuk konformasi kaliks[4]arena tersubstitusi.....	12
2.3 Sistem penomoran kaliksarena.....	12
2.4 Senyawa target hasil proses eterifikasi p- <i>tert</i> -butilkaliksarena (Sumardiyono, 2008).	13
3.1 Diagram alir penelitian.....	21
3.2 Susunan peralatan dalam analisis potensiometri sistem batch.....	23
3.3 Desain elektroda kerja grafit-epoksi-kaliksaren.....	24
4.1 Desain elektroda grafit-epoksi-kaliksaren.....	27
4.2 Kurva perubahan potensial antara larutan buffer fosfat pH 8 (<i>blanko</i>) dan larutan Cu(NO ₃) ₂ 50 ppm.....	28
4.3 Kurva uji trend Nerstian dari elektroda grafit-epoksi-kaliksaren	29
4.4 Grafik optimasi pH buffer fosfat.....	30
4.5 Kurva dan grafik kalibrasi larutan Cu(NO ₃) ₂ dengan variasi konsentrasi 1,07x10 ⁻⁴ ; 1,60x10 ⁻⁴ , 2,13x10 ⁻⁴ , 2,67x10 ⁻⁴ , 3,20x10 ⁻⁴ , dan 3,73x10 ⁻⁴ M.....	31
4.6 Grafik uji selektivitas larutan Cu(NO ₃) ₂ + Pb(NO ₃) ₂	33
4.7 Grafik uji selektivitas larutan Cu(NO ₃) ₂ + AgNO ₃	34
4.8 (a) Sebelum penyimpanan dalam larutan CuSO ₄ dan (b) elektroda setelah penyimpanan dalam larutan CuSO ₄ selama dua hari.....	34
4.9 Grafik uji life time elektroda grafik-epoksi-kaliksaren.....	35
A.1 Kurva pengukuran Cu(NO ₃) ₂ 50 ppm dalam buffer fosfat pH 6,5	41
A.2 Kurva pengukuran Cu(NO ₃) ₂ dalam buffer fosfat pH 7.....	41
A.3 Kurva pengukuran Cu(NO ₃) ₂ dalam buffer fosfat pH 7,5.....	41
A.4 Kurva pengukuran Cu(NO ₃) ₂ dalam buffer fosfat pH 8.....	42
A.5 Kurva pengukuran Cu(NO ₃) ₂ dalam buffer fosfat pH 8,5.....	42
B.1 Kurva pengukuran Cu(NO ₃) ₂ konsentrasi 10 ppm	43
B.2 Kurva pengukuran Cu(NO ₃) ₂ konsentrasi 20 ppm	43
B.3 Kurva pengukuran Cu(NO ₃) ₂ konsentrasi 30 ppm	43

B.4	Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 40 ppm	44
B.5	Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 50 ppm	44
B.6	Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 60 ppm	44
B.7	Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 70 ppm	44
D.1	Kurva pengukuran repeatibilitas hari pertama	47
D.2	Kurva pengukuran repeatibilitas hari kedua	47
D.3	Kurva pengukuran repeatibilitas hari ketiga	47
F.3	Grafik selektivitas elektroda grafit-epoksi-kaliksaren dalam larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	49
F.4	Grafik selektivitas elektroda grafit-epoksi-kaliksaren dalam larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dan AgNO_3	49
F.5	Kurva dan data hasil pengulangan pengukuran larutan AgNO_3 50 ppm	50

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
A Optimasi pH buffer	41
B Grafik dan data kalibrasi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam buffer fosfat pH8.....	43
C Perhitungan limit deteksi.....	46
D Repeatibilitas elektroda grafit-epoksi-kaliksaren.....	47
E Data uji repeatibilitas elektroda kerja grafit-epoksi-kaliksaren.	48
F Perhitungan selektivitas elektroda kerja grafit-epoksi-kaliksaren .	49
G <i>Life time</i> elektroda kerja grafit-epoksi-kaliksaren.....	51

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran air dan udara adalah masuk atau dimasukkannya komponen makhluk hidup, zat, energi atau komponen lain ke dalam air/udara atau bertambahnya tatanan (komposisi) air/udara oleh kegiatan manusia atau proses alam, sehingga kualitas air/udara turun sampai pada tingkat tertentu yang menyebabkan air/udara menjadi kurang atau tidak lagi berfungsi sesuai dengan peruntukannya (Kepmen KLH No. 02/MENKLH/I/1988).

Pemanfaatan ilmu pengetahuan dan teknologi akan mempermudah kehidupan manusia dan tidak akan menimbulkan masalah pencemaran lingkungan, jika tata kelola limbah buang industri dan sampah rumah tangga mengikuti aturan yang telah ditetapkan. Di dalam konteks pencemaran air, banyak teknologi yang sudah dikembangkan misalnya: pengolahan air minum; pengolahan air buangan; pengolahan sampah yang merupakan upaya menanggulangi dan mencegah permasalahan yang ada.

Upaya pencegahan yang dilakukan oleh seluruh pihak, khususnya untuk industri merupakan bagian penting dan saat ini sudah menjadi bagian dari proses produksi, pengontrolan dan analisa limbah sudah menjadi kegiatan rutin. Limbah yang mendapat perhatian dan menimbulkan masalah adalah logam berat yang terlarut dalam air. Kehadiran logam seperti merkuri, kadmium, timbal, tembaga, dan kromium dalam air melebihi batas ambang menimbulkan beberapa masalah kesehatan.

Tembaga bersifat toksik bagi manusia, keberadaan dalam tubuh diatas batas ambang 0,1 ppm dapat menyebabkan penyakit Wilson dan Menkes, ke duanya dapat mengganggu proses metabolisme liver, otak dan ginjal (Roundhill, 2004). Beberapa gejala keracunan tembaga adalah adalah hawa mulut berbau, kerongkongan dan perut kering, rasa ingin muntah dan diare terus menerus selama sehari-hari, terdapat darah pada kotoran (feses), pusing-pusing dan demam (Darmono, 1995 dalam Kuswandi, 2002).

Logam timbal (Pb) dalam darah dengan konsentrasi mencapai 10 µg/mL, menyebabkan gangguan kesehatan (Roundhill, 2004). Hal ini disebabkan karena logam Pb dapat bereaksi dengan gugus SH dalam protein, enzim, maupun di dalam darah. Pb dapat menghambat aktifitas enzim yang terlibat dalam pembentukan hemoglobin yang dapat menyebabkan penyakit anemia. Timbal dapat juga menyerang susunan saraf dan mengganggu sistem reproduksi, kelainan ginjal, dan kelainan jiwa (Iqbal, 1990; Pallar, 1994 dalam Marganof, 2003). Hal ini diindikasikan dengan beberapa gejala seperti kurangnya nafsu makan, kejang, kolik khusus, muntah dan pusing-pusing.

Limbah merkuri, cadmium, kromium juga telah memberikan dampak yang luar biasa seperti kasus minamata di Jepang, kasus kromium heksa dimana keracunan tubuh manusia terhadap kromium (Cr), dapat berakibat buruk terhadap saluran pernafasan, kulit, pembuluh darah dan ginjal (Sudarmaji dkk 2006). Santoso (2004) dalam Suara Merdeka 2004, mengatakan bahwa kromium (Cr) dari industri pelapisan, misalnya, bisa menjadikan kulit gatal. Bahkan jika terjadi *borok* (luka) tidak cepat sembuh. Kalau masuk tubuh lewat pernapasan, bisa membuat iritasi bahkan kanker paru-paru. Atau bisa juga melubangi tulang hidung dan cadmium dapat menyebabkan gejala mual, muntah, diare, kram, otot, anemia, dermatitis, pertumbuhan lambat, kerusakan ginjal dan hati, gangguan kardiovaskuler, empisema dan degenerasi testikular (Ragan & Mast, 1990 dalam Sudarmaji dkk, 2006).

Analisis keberadaan logam berat saat ini menggunakan AAS (*Absorption Analysis Spectrometry*) dan ICP (*Inductively Coupled Plasma*) yang merupakan instrument yang cukup canggih. Analisis logam berat dengan metode AAS sudah banyak dilakukan diantaranya analisis kandungan timbal (Pb) pada ikan bandeng (*Chanos chanos* Forsk.) di tambak Kecamatan Gresik (Tarzan Purnomo M., 2007). Penggunaan metode ICP juga telah dilaporkan oleh Rinawati dkk (2008), yaitu pada penentuan logam berat Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb dan Zn dalam sampel air, sedimen dan remis (*Eremopyrgus eganensis*) di perairan sungai Kuripan. Penentuan logam berat dilakukan dengan menggunakan metode analisis

secara simultan dengan *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrofluorimetry (ICP-OES)*.

Secara umum kedua teknik ini cukup sederhana namun memerlukan biaya yang cukup besar untuk melakukannya. Penelitian ke arah penyederhanaan teknik analisis maupun penyederhanaan instrument analisa dengan biaya analisa yang lebih murah merupakan fokus penelitian yang sedang berkembang saat ini. Teknik yang berkembang cukup pesat adalah penggunaan elektroda selektif ion.

Abbas dan Mostafa (2002) melakukan penelitian tentang modifikasi elektroda pasta karbon tetrazolium–triiodomercurat yang sensitif dan selektif dalam penentuan raksa. Elektroda memperlihatkan respon near-Nernstian yang stabil pada 1×10^{-3} sampai 6×10^{-6} M $[\text{HgI}_3]^-$ pada temperatur 25 °C pada rentang pH 4,0–9,0 dengan slope $55,5 \pm 0,4$ mV. Limit deteksi terendah adalah 4×10^{-6} M dengan waktu respon tercepat 30–50 s. Penentuan 1–200 µg/mL merkuri dalam larutan air memperlihatkan recovery rata-rata 98.5% dan simpangan baku relatif 1,6% pada 50,0 µg/mL.

Diureidokaliks[4]arena telah diterapkan sebagai ionopor baru dalam elektroda membran cair yang sensitif terhadap asam benzoat tak terdissosiasi. Elektroda ini menunjukkan respon terhadap asam benzoat dengan limit deteksi $2,0 \times 10^{-4}$ M dan dapat digunakan untuk penentuan asam benzoat sebagai pengawet dalam produk makanan. Pengukuran dilakukan dalam kondisi $1,0 \times 10^{-2}$ M NaHSO_4 pH 3,0 untuk mengurangi pengaruh OH^- .

Penggunaan elektroda grafit-epoksi diawali oleh Anderson dkk (1976) yang dimodifikasi dengan mendepositkan merkuri dan memberikan respon terhadap logam-logam berat yang diuji dengan teknik *anodic stripping voltametry*. Joseph Wang (1981) mengembangkan *graphite epoxy microelectrode* yang mampu mendeteksi analit dalam sampel serum seperti asam askorbat dan dopamine. Falat dan Cheng (1982) melaporkan respons yang stabil dari *graphite epoxy microelectrode* yang digunakan pada *in vivo* monitoring senyawa asam askorbat dan dopamin.

Elektroda grafit-epoksi selanjutnya dikaji oleh Engstrom dkk (1985), dan dilaporkan bahwa permukaan elektroda ini memiliki variasi aktifitas elektrokimia.

Bagian permukaan meningkat aktifitasnya dari 80 sampai 150 μm . Joseph Wang dkk (1989) kembali mendemonstrasikan fleksibilitas penggunaan elektroda grafit-epoksi dengan mengkombinasikannya dengan *cation exchanger* serta mediator redoks. Penggunaan *graphite modified electrode* juga telah dikembangkan dengan mengimobilisasi secara fisik peroksidase dalam grafit (Zulfikar dkk, 1993, 1995), elektroda ini selanjutnya dapat dikombinasikan dengan alkohol oksidase dan glukosa oksidase untuk mengukur alkohol dan gula dalam darah.

Penggunaan elektroda grafit-epoksi diatas telah menunjukkan fleksibilitas elektroda ini yang dapat dimodifikasi dengan senyawa kimia, enzim, mediator *cation exchanger* dan lainnya. Penggunaan elektroda grafit epoksi juga menunjukkan kemudahan dalam mengkonstruksi. Selain itu, elektroda grafit epoksi juga mudah diperbaharui dan memiliki tingkat kesuksesan dalam mengembangkan elektroda yang selektif dan sensitif baik dengan mode pengukuran potensiometri maupun voltammetri.

Keberhasilan Sumardiyono (2008) dalam melakukan sistesis senyawa kaliks[4]arena-(22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-p-nitrokaliks[4]arena) yang memiliki karakteristik yang menarik. Gugus $-\text{C}\equiv\text{N}$ yang memiliki kemampuan untuk berinteraksi dengan logam, melalui ikatan kovalen koordinasi. Hal ini membuka peluang untuk mengembangkan ion selektif elektroda untuk logam tertentu menggunakan senyawa tersebut.

Atas dasar ini maka dilakukan studi kelayakan penggunaan bahan aktif senyawa turunan kaliks[4]arena-(22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-p-nitrokaliks[4]arena) yang diperangkap dalam membran epoksi, sebagai bahan aktif pendeteksi logam yang bekerja berdasarkan reaksi pembentukan kompleks.

1.2 Perumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini dapat diuraikan sebagai berikut :

- a) Apakah bahan turunan kaliks[4]arena (22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-p-nitrokaliks[4]arena) yang terimobilisasi dalam membran (epoksi) dapat berinteraksi dengan ion Cu^{2+} ?
- b) Elektroda grafit-epoksi-kaliksaren bekerja optimum pada pH berapa?

- c) Bagaimana karakteristik respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap analit?

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk:

- a) Mempelajari kelayakan bahan turunan kaliks[4]arena (22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena) untuk digunakan sebagai bahan aktif dalam elektroda selektif ion.
- b) Mengetahui karakteristik (*linier range*, waktu respon, limit deteksi, *reproducibility* dan *life time*) elektroda selektif ion (ESI).

1.4 Batasan masalah

Batasan masalah dari penelitian ini adalah:

- a) Senyawa turunan kaliks[4]arena (22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena) yang digunakan adalah senyawa target hasil sintesis tanpa proses pemurnian (Sumardiyono, 2008).
- b) Metode potensiometri dengan grafit pensil 2B sebagai elektroda pembanding (*reference electrode*).
- c) Elektroda didesain dengan komposisi epoksi : senyawa turunan kaliks[4]arena sebesar 3:1.
- d) Pengujian dilakukan dalam sistem *batch*.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan memberikan manfaat sebagai berikut:

- a) Menambah pengetahuan dan wawasan bagi mahasiswa mengenai elektroda selektif ion (ESI) dengan menggunakan senyawa aktif turunan kaliks(4)arena.
- b) Menghasilkan elektroda kerja yang selektif terhadap ion tertentu (Cu^{2+}).
- c) Memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, khususnya di bidang analisa kimia.

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Potensiometri

Potensiometri merupakan bagian dari teknik analisis elektrokimia, dimana beda potensial dua elektroda yang tidak terpolarisasi diukur pada kondisi arus mendekati nol (Khopkar, 1990). Pengukuran perbedaan potensial antara dua elektroda (elektroda kerja dan elektroda pembanding) pada kondisi arus mendekati nol bertujuan untuk mendapatkan informasi analitik tentang komposisi kimia dari larutan. Dalam potensiometri sensor kimianya adalah elektroda indikator (Kellner dkk., 1998).

Potensial sel elektrokimia merupakan hasil dari perubahan energi bebas yang terjadi jika reaksi kimia diteruskan sampai kondisi seimbang.

$$\Delta G_{reaksi} = -nFE_{reaksi} \dots\dots\dots(2.1)$$

Dimana:

ΔG = perubahan energi bebas reaksi

n = jumlah elektron yang digunakan dalam reaksi

F = bilangan Faraday

E_{reaksi} = potensial sel reaksi

Jika reaksi terjadi pada kondisi standar maka potensial sel standarnya merupakan perbedaan potensial antara katoda dan anoda.

$$E^0_{sel} = E^0_{katoda} - E^0_{anoda} \dots\dots\dots(2.2)$$

Dimana:

E^0_{sel} = potensial sel standar

E^0_{katoda} = potensial katoda

E^0_{anoda} = potensial anoda

Ketika reaksi terjadi pada kondisi tidak standar maka potensial selnya ditentukan dengan menggunakan persamaan Nernst (Anderson dan Tissue, 1997).

$$E_{sel} = E^0_{sel} - \frac{RT}{nF} \ln(K_{eq}) = E^0_{sel} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a]_{oksidasi}}{[a]_{reduksi}} \dots\dots\dots(2.3)$$

Dimana:

E_{sel} = potensial sel,

R = tetapan gas ideal

K_{eq} = konstanta keseimbangan

T = temperatur (K)

Ada dua tipe utama dalam potensiometri, pertama disebut sebagai potensiometri langsung yaitu ketika potensial sel ditentukan dan dikorelasikan dengan aktifitas atau konsentrasi spesies kimia. Tipe yang kedua adalah potensiometri tidak langsung atau yang biasa disebut dengan titrasi potensiometri, yaitu ketika variasi potensial dimonitor sebagai fungsi penambahan reagen pada sampel (Kellner dkk,1998).

2.1.1 Elektroda Pembanding (*reference*)

Elektroda pembanding (*reference*) adalah sebuah elektoda tunggal yang potensialnya diketahui dengan tepat dan dapat digunakan sebagai *reference* untuk potensial elektroda lain (Day dan Underwood,1999). Elektroda pembanding yang ideal mempunyai potensial yang konstan dan tidak sensitif terhadap komposisi larutan analit (Skoog dkk, 1992). Besarnya potensial elektroda pembanding ditentukan terhadap elektroda hidrogen standar (EHS, standar primer) (Kellner dkk, 1998). Elektroda pembanding yang biasa digunakan dalam potensiometri adalah elektroda kalomel dan elektroda perak atau perak klorida.

Saturated Calomel Electrode (SCE) digunakan sebagai standar karena konsentrasi klorida tidak mempengaruhi harga potensial elektroda, dimana harga potensial SCE relatif konstan pada 25 °C yaitu 0,244 V terhadap elektroda hidrogen standar (SHE). Elektroda perak klorida biasanya terbuat dari suatu larutan jenuh atau 3,5 M KCl yang harga potensialnya adalah 0,199 V (jenuh) dan 0,205 V (3,5 M) pada 25 °C. Elektroda perak klorida dapat digunakan pada suhu yang lebih tinggi dibanding elektroda kalomel. Setelah digunakan, elektroda pembanding harus direndam dalam KCl kembali agar kembali seperti awal (Hendayana, 1994).

2.1.2 Elektroda Kerja

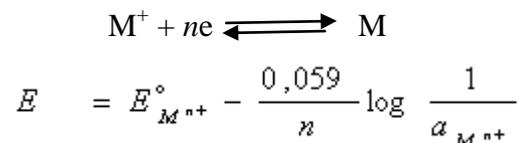
Elektroda kerja suatu sel adalah elektroda yang potensialnya tergantung pada aktivitas spesi ion tertentu yang konsentrasinya akan ditentukan (Bassett dkk, 1994). Potensial elektroda indikator dapat digambarkan dalam persamaan Nernst (Kellner dkk, 1998). Ada dua macam elektroda indikator, yaitu elektroda logam dan elektroda membran.

A. Elektroda logam

Ada empat tipe elektroda logam yang dikenal, yaitu elektroda jenis pertama, elektroda jenis kedua, elektroda jenis ketiga dan elektroda redoks.

1. Elektroda jenis pertama

Elektroda jenis pertama digunakan untuk penentuan aktifitas kation elektroda logam (Skoog dan Leary, 1992). Elektroda jenis pertama adalah sepotong logam murni yang secara langsung membentuk kesetimbangan dengan kation logam, contohnya (Ag/Ag^+)



dimana E_{sel} adalah potensial elektroda dari elektroda logam dan $\alpha_{\text{M}^{n+}}$ adalah aktifitas ion (Skoog dkk, 1992).

2. Elektroda Jenis Kedua

Elektroda jenis kedua dibuat responsif terhadap aktifitas sebuah anion yang membentuk endapan atau ion kompleks yang stabil. Contoh perak dapat berguna sebagai elektroda jenis kedua untuk ion-ion halida, misal Cl^- atau sejenisnya. Potensial elektroda perak berhubungan dengan konsentrasi ion klorida dalam larutan jenuh perak klorida. Reaksi elektrodanya dapat dituliskan sebagai



(Skoog dan Leary, 1992)

Dalam elektroda jenis kedua ini ion-ion dalam larutan, dalam hal ini Cl^- tidak bertukar elektron secara langsung dengan elektroda logam. Sebagai gantinya, ion-ion Cl^- ini mengatur konsentrasi ion perak yang bertukar elektron dengan permukaan logam (Day dan Underwood, 1999).

3. Elektroda Jenis Ketiga

Elektroda logam jenis ketiga ini dapat dibuat untuk merespon kation yang berbeda, sebagai contoh elektroda merkuri digunakan untuk penentuan pCa dari larutan yang mengandung ion kalsium (Skoog and Leary, 1992). Suatu elektroda jenis ketiga yang meluas pemakaiannya adalah elektroda merkuri-EDTA (Day dan Underwood, 1999).

4. Elektroda Redoks

Elektroda logam ini digunakan untuk mengalirkan elektron kepada spesies tereduksi atau teroksidasi dalam larutan, dan elektroda ini bersifat inert (tidak mudah bereaksi). Beberapa logam yang dapat dipergunakan seperti Platinum (Pt), emas (Au), palladium (Pd) dan karbon (C). Nilai potensial elektroda indikator Pt ditentukan oleh aktifitas oksidator ($\alpha_{\text{oksidator}}$) dan aktifitas reduktor (α_{reduktor}) dari larutan.

B. Elektroda Membran

1. Elektroda Selektif Ion

- a. Membran Kristal; kristal tunggal (contoh: LiF_3 untuk F^-), polikristalin atau kristal campuran (contoh: Ag_2S untuk S^{2-} dan Ag^+)
- b. Membran Nonkristal; gelas (contoh: gelas silikat untuk Na^+ dan H^+), cairan (contoh: cairan penukar ion untuk Ca^{2+} dan pembawa netral untuk K^+), cairan polimer (contoh: polivinil klorida atau PVC untuk Ca^{2+} dan NO^-).

2. Elektroda Selektif Molekul

- a. Pendeteksi peka gas, contoh: membran hidrofob untuk CO_2 dan NH_3 .
- b. Elektroda bersubstrat enzim, contoh: membran urease untuk urea darah.

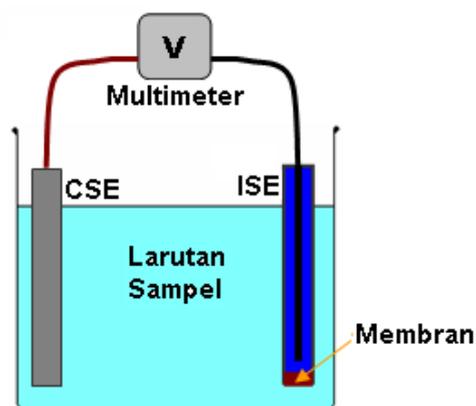
2.2 Elektroda Selektif Ion

Elektroda selektif-ion (ESI) merupakan suatu alat yang digunakan untuk menentukan secara kuantitatif dari ion-ion, molekul-molekul atau spesi-spesi tertentu, karena elektroda tersebut merupakan elektrokimia yang akan berubah secara reversibel terhadap perubahan keaktifan dari spesi-spesi yang diukur (Buchari, 1983). Elektroda selektif ion (ESI) adalah suatu elektroda tipe membran

atau zat padat yang potensialnya secara selektif berespon terhadap aktivitas suatu ion tertentu (Day dan Underwood, 1989). Pada dasarnya cara analisis dengan menggunakan elektroda selektif ion adalah menentukan potensial dari larutan yang akan diukur sehingga penentuan dengan cara ini termasuk di dalam metode potensiometri (Morf, 1981).

ESI pertama sekali dibuat dan membran kaca yang telah digunakan untuk mengukur *pH* larutan (Bailey, 1976). Dari penemuan ini dikembangkan ESI untuk penentuan konsentrasi dari berbagai logam seperti Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} (Moss, dkk, 1975; Evans, 1987) dan logam-logam berat seperti Cu^{2+} , Pb^{2+} , dan Cd^{2+} (Cobben dkk, 1992).

Telah banyak dilaporkan pembuatan ESI yang peka terhadap ion Cu(II) dengan menggunakan membran dari berbagai bahan polimer, semikonduktor dan campuran logam diantaranya: $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$ yang dibuat dengan metode pengendapan (Edmonds, 1987). Campuran logam ini mudah teroksidasi di udara dan ion Ag(I) sangat mengganggu dalam analisis ion Cu(II) . Membran gelas kalkogenida Cu-Ag-As-Se telah digunakan untuk menentukan ion Cu(II) dalam air alam, limbah pabrik dan dalam proses kontrol produksi hidrometalik. Namun hasil analisis sangat terganggu bila ada ion Fe(III) dalam contoh (Vlasov, dkk., 1994). Senyawa Kaliks[4]arena yang memiliki empat gugus tiokarbamoil bermatriks polivinilklorida (PVC) adalah peka terhadap ion Cu(II) , tetapi ion klorida sangat mengganggu dalam analisis. Hal ini disebabkan karena partisi ion klorida lebih tinggi terhadap membran dibanding ion Cu(II) (Cobben dkk, 1992).



Gambar 2.1 Diagram pengukuran potensial (Wang, 2000)

2.3 Bahan Aktif Elektroda Selektif Ion

Bahan aktif elektroda selektif ion bisa berupa membran, garam, kristal, molekul organik (*ion exchanger*), dan enzim. Bahan aktif membran kaca akan selektif terhadap ion tertentu tergantung pada komposisi campuran kaca tersebut. Misalnya membran kaca “Corning 015” dengan komposisi 22% berat Na₂O, 6 % CaO, dan 72 % SiO₂. Membran kaca ini sensitive terhadap pH. Sedangkan membran kaca NAS 11-18 yang selektif terhadap ion Natrium (Na⁺) memiliki komposisi berat 11% Na₂O, 18 % Al₂O₃, dan 71 % SiO₂.

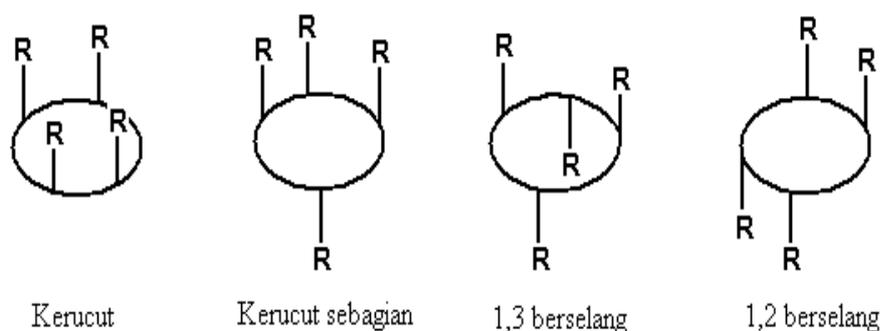
Salah satu bahan aktif elektroda selektif ion yang berupa garam adalah etidium tetrafenilborat, Et⁺(C₆H₅)₄B⁻ yang dilarutkan dalam 3-nitro-o-silena sebagai membrane cair dengan konsentrasi 0,5 % berat yang dapat digunakan untuk mendeteksi kation etidium, dengan nilai hubungan antara E sel dan a_{Eth}⁺ mendekati Nernst hingga [Eth⁺] ≈ 10⁻⁶ M.

Lanthanum fluorida, LaF, merupakan bahan aktif elektroda selektif ion yang berupa kristal pada elektroda selektif F⁻ yang elektrodanya dilapisi garam europium. Kristal ion ini cenderung mengadsorb ion-ion dari larutan pada permukannya dan sering kali sebuah ion yang lazim bagi kisi-kisi kristal, yakni F⁻, diadsorb lebih dahulu (Day dan Underwood, 1999).

2.4 Senyawa Kaliksarena

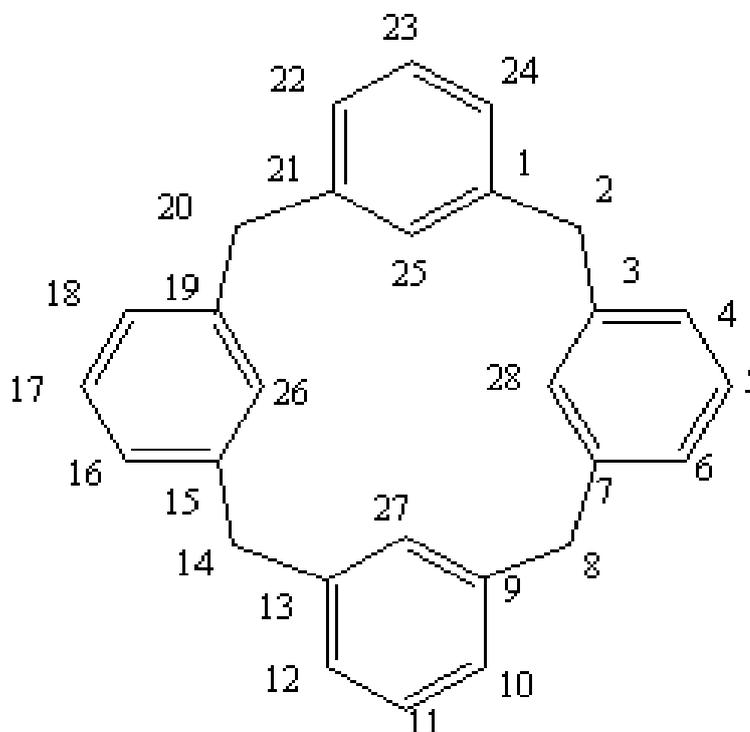
Kaliksaren adalah senyawa makrosiklis yang terdiri dari unit-unit fenolik yang dihubungkan oleh jembatan metilen, membentuk rongga hidrofobik yang mampu membentuk kompleks dengan molekul ataupun kation (Gutsche, 1989). Struktur kaliksarena berbentuk rongga silindris dan tajam, dimana sisi rongga yang lebar pada bagian atas dan sisi rongga yang sempit pada bagian bawah. Kaliksarena dapat diderivatisasi dalam hal ukuran rongga dan gugus fungsi untuk menghasilkan senyawa yang secara analitis selektif membentuk kompleks (Hamilton, 1995). Struktur kaliksaren yang banyak diderivatisasi adalah kaliks(4)arena, kaliks(6)arena, dan kaliks(8)arena. Dengan ukuran rongga berturut-turut adalah 0,8Å , 2,0 – 2,9Å , dan 4,5Å (Gutsche, 1989).

Jembatan metilen diantara cincin fenol dapat berotasi sehingga kaliksarena memiliki bentuk konformasi yang berbeda-beda. Seperti pada *p*-tert-butil kaliks[4]arena lebih sering diasumsikan memiliki konformasi kerucut, kerucut sebagian, 1,2 berselang atau 1,3 berselang seperti pada gambar 2.1 (Shinkai, 1997). Proton NMR beberapa kaliksarena dalam larutan menunjukkan bahwa kebanyakan kaliksarena berada dalam konformasi kerucut, tetapi konformasi tersebut berubah-ubah dalam temperatur kamar.



Gambar 2.2 Bentuk konformasi kaliks[4]arena tersubstitusi

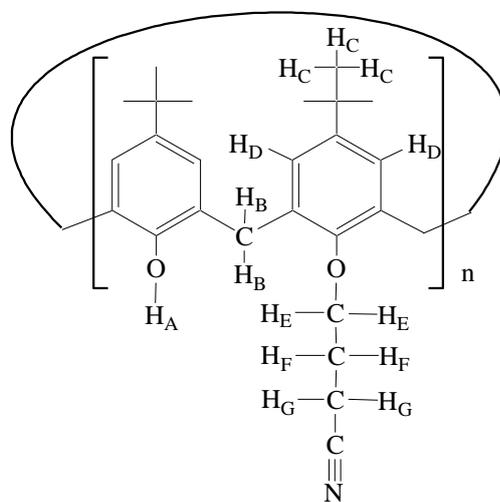
Sistem penomoran senyawa kaliksarena adalah sebagai berikut:



Gambar 2.3 Sistem penomoran kaliksarena

Menurut Bohmer, 1995, kaliksarena pada umumnya memiliki titik leleh diatas 300 °C bahkan beberapa diatas 400 °C. Jenis substituen yang terikat pada posisi *p*- dari cincin kaliksarena memiliki pengaruh yang besar terhadap titik leleh kaliksarena, seperti kaliks[6]arena yang memiliki gugus *p*-(*n* oktil) sampai *p*-(*n* dodekil) memiliki titik leleh 110 °C atau lebih rendah (Gutsche, 1989). Variasi struktur kaliksarena melalui proses derivatisasi juga memiliki pengaruh yang besar terhadap titik leleh, misalnya kaliksarena yang memiliki gugus ester dan eter umumnya meleleh pada suhu yang lebih rendah dari senyawa asalnya.

Senyawa 22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokalik[4]arena merupakan salah satu senyawa derivat kalik(4)arena. Senyawa ini merupakan senyawa target sisntesis dari proses eterifikasi senyawa *p*-*tert*-butilkaliksarena dengan klorobutironitril pada penelitian yang telah dilakukan oleh Sumardiyono (2008). Berdasarkan hasil NMR dan hasil spektrokopi IR (Simadzhu FT IR-8400 S) dalam pelet KBr, disimpulkan bahwa senyawa target sisntesis mengandung gugus –OH, alkohol, –CH₃, –CH₂–, –C=C–, dan gugus –C≡N (Sumardiyono,2008).



Gambar 2.4 Senyawa target hasil proses eterifikasi *p*-*tert*-butilkaliksarena (Sumardiyono, 2008).

2.5 Kaliksaren sebagai bahan aktif dalam ESI.

Banyak sekali ionophor siklik dan asiklik dengan sisi yang dapat membentuk ikatan koordinasi karena adanya oksigen, nitrogen, atau sulfur dalam ionophor tersebut. Ionophor-ionophor itu telah disintesis dan diuji untuk beberapa manfaat. Dalam beberapa tahun terakhir, sebagian dari senyawa-senyawa

ionophor sintetik itu diketahui sebagai kaliksaren, oligomer siklik fenol formaldehid. 4 hingga 8 unit fenol dalam senyawa kaliksaren merupakan gugus fungsi yang sangat stabil dan mampu membentuk ikatan koordinasi dengan ion atau molekul (You Ra Kang, dkk, 1997).

Tahun 1985 beberapa turunan ester mulai banyak digunakan sebagai material elektrokimia oleh Gyula-Svehla dalam Roundhill (2004), dengan target program riset sebagai sensor potensiometrik ion berbasis ionopor membran matrik. Permulaan skrening percobaan segera ditunjukkan perilaku ideal dari senyawa tetraester kaliks sebagai sensor natrium. McKervey dan Diamond, 1996, dalam Gillian, dkk, 2003, melakukan skrening kaliksaren baru sebagai ionopor di dalam membran PVC sebagai elektrode selektif ion (ESI).

Yoon Duc Kim, dkk (2000) meneliti lipofilik triester dari kalik[4]aren dan kalik[4]quinon sebagai ionophor selektif natrium dalam elektroda membran polivinilklorida. Linier respon untuk elektroda selektif ion Na^+ dengan bahan kalik[4]aren triester I adalah 1×10^{-35} M hingga 1×10^{-1} M. Limit deteksi elektroda membran polimer yang mengandung kalik[4]aren triester I adalah ($\log K_{\text{Na}^+} = -4,50$) dan koefisien selektifitasnya ($\log K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}^{\text{pot}} = -1,96$).

R. K. Mahajan, dkk (2002) melaporkan bahwa membran PVC yang mangandung derivat kalik[4] sebagai ionopor yang mempunyai selektifitas yang tinggi terhadap ion perak dan linier respon range konsentrasi AgNO_3 $1,0 \times 10^{-1}$ hingga $1,0 \times 10^{-5}$ M. Limit deteksi elektroda $6,31 \times 10^{-6}$ M. Selektivitasnya tinggi untuk ion perak bersama kation-kation. Respon elektroda stabil pada range pH 1,0-6,0. Waktu respon sensor 30 detik dan membran elektroda dapat digunakan lebih dari 6 bulan tanpa pengamatan beberapa perbedaan pada respon elektroda.

Karakteristik respon potensiometri elektroda membran PVC yang selektif terhadap ion cesium dengan menggunakan kalik[4]krown eter-ester sebagai ionophor menghasilkan respon yang bagus untuk ion cesium pada range konsentrasi $5,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M dengan gradient Nerstian 59 mV per decade. Waktu respon kurang dari 20 detik dan dapat digunakan lebih dari 4 bulan tanpa pengamatan beberapa perbedaan pada respon potensiometri (R. K. Mahajan, dkk, 2001).

2.6 Logam Berat

Disebut logam berat berbahaya karena umumnya memiliki rapat massa tinggi (5 gr/cm^3) dan sejumlah konsentrasi kecil dapat bersifat racun dan berbahaya. Di antara semua unsur logam berat, Hg menduduki urutan pertama dalam hal sifat racunnya, kemudian diikuti oleh logam berat antara lain Cd, Ag, Ni, Pb, As, Cr, Sn, Zn dan Cu.

Logam berat merupakan komponen alami tanah. Elemen ini tidak dapat didegradasi maupun dihancurkan. Logam berat dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui makanan, air minum, atau udara. Logam berat seperti tembaga, selenium, atau seng dibutuhkan tubuh manusia untuk membantu kinerja metabolisme tubuh. Akan tetapi, dapat berpotensi menjadi racun jika konsentrasi yang terakumulasi dalam tubuh melebihi ambang batas. Logam berat menjadi berbahaya disebabkan sistem bioakumulasi, yaitu peningkatan konsentrasi unsur kimia di dalam tubuh makhluk hidup.

Agen Lingkungan Amerika Serikat (EPA) melaporkan, terdapat 13 elemen logam berat yang diketahui berbahaya bagi lingkungan. Di antaranya arsenik (As), timbal (Pb), merkuri (Hg), kadmium (Cd) dan tembaga (Cu). Logam berat sendiri sebenarnya merupakan unsur esensial yang sangat dibutuhkan setiap makhluk hidup, namun beberapa di antaranya (dalam kadar tertentu) bersifat racun. Di alam, unsur ini biasanya terdapat dalam bentuk terlarut atau tersuspensi (terikat dengan zat padat) serta terdapat sebagai bentuk ionik (Mursyidin, 2006).

Timbal (Pb) adalah logam yang berwarna abu-abu kebiruan, dengan rapatan yang tinggi ($11,48 \text{ gr ml}^{-1}$ pada suhu kamar). Ia mudah melarut dalam asam nitrat yang sedang pekatnya (8M). dengan asam nitrat pekat, terbentuk lapisan pelindung berupa timbal nitrat pada permukaan logam, yang mencegah pelarutan lebih lanjut. Asam klorida encer atau asam sulfat encer mempunyai pengaruh yang hanya sedikit, karena terbentuk timbal klorida atau timbel sulfat yang tak larut pada permukaan logam itu.

Timbal (Pb) mempunyai arti penting dalam dunia kesehatan bukan karena penggunaan terapinya, melainkan lebih disebabkan karena sifat toksisitasnya. Absorpsi timbal di dalam tubuh sangat lambat, sehingga terjadi akumulasi dan

menjadi dasar keracunan yang progresif. Keracunan timbal ini menyebabkan kadar timbal yang tinggi dalam aorta, hati, ginjal, pankreas, paru-paru, tulang, limpa, testis, jantung dan otak. Hal ini diperoleh dari kasus yang terjadi di Amerika pada 9 kota besar yang pernah diteliti (Sulistia Gun, 1980).

Perak, Ag (Ar: 107,868 gr mol⁻¹) adalah logam yang putih, dapat ditempa dan liat. Rapatannya tinggi (10,5 gr ml⁻¹) dan ia melebur pada 960,5 °C. Ia tak larut dalam asam klorida, asam sulfat encer (1M) atau asam nitrat encer (2M). Perak membentuk ion monovalen dalam larutan yang tidak berwarna. Perak nitrat mudah larut dalam air; perak asetat, perak nitrit dan perak sulfat kurang larut, sedang semua senyawa-senyawa perak lainnya praktis tidak larut. Tetapi kompleks-kompleks perak larut dalam air.

2.6.1 Tembaga (Cu)

Tembaga sering disebut salah satu jenis logam “mata uang” karena menurut sejarahnya logam tersebut merupakan salah satu bahan utama membuat mata uang karena banyak langsung sebagai logamnya, dapat ditempa, tidak reaktif secara kimia, dan sangat berharga. Kelimpahan tembaga dalam kerak bumi adalah ~ 68 ppm (Kristian H.S., dkk. 2010).

Tembaga adalah logam merah muda, yang lunak, dapat ditempa, dan liat. Ia melebur pada 1.038 °C. Karena potensial elektroda standarnya positif, (+0,34 V untuk pasangan Cu/Cu²⁺), ia tak larut dalam asam klorida dan asam sulfat encer, meskipun dengan adanya oksigen ia bisa larut sedikit. Tembaga mudah larut dalam asam nitrat 6 M (Vogel, 1990). Konfigurasi electron 29Cu adalah [Ar] 3d¹⁰ 4s¹, jari-jari metaliknya 128 pm, jari-jari ioniknya 73 pm untuk Cu²⁺ dan 77 pm untuk Cu⁺, energi ionisasi pertama Cu adalah 745,3 kJ.mol⁻¹, dengan densitas pada suhu 20°C sebesar 8,95 g.cm⁻³, dan nilai keelektronegativitasnya 1,9 (Kristian H.S., dkk. 2010).

Tembaga terdapat terutama sebagai sulfida, oksida atau karbonat, seperti bijih tembaga pirit, kalkopirit (CuFeS₂), tembaga glance kalkosit (Cu₂S), kuprit (Cu₂O) dan malasit (CuCO₃(OH)₂). Mineral yang lebih jarang adalah turkuis atau batu permata biru (CuAl₆(PO₄)₄(OH)₈·4H₂O) (Kristian H.S., dkk. 2010).

Dalam keadaan normal, jumlah tembaga (Cu) yang diperlukan untuk proses enzimatik biasanya sangat sedikit. Di lingkungan yang tercemar, kadar Cu ditemukan pada jaringan beberapa spesies hewan air yang mempunyai regulasi sangat buruk terhadap logam. Pada binatang lunak (moluska) sel leukositi sangat berperan dalam system translokasi dan detoksikasi logam. Contoh pada kerang kecil (oyster) yang hidup dalam air yang terkontaminasi tembaga (Cu) yang terikat oleh sel leukositi, sehingga menyebabkan kerang tersebut berwarna kehijau-hijauan (Palar, 1994).

a. Tembaga (I)

Tembaga (I) dapat diserang oleh asam-asam pekat. Secara khusus, tembaga bereaksi dengan asam hidroklorida p-ekat-mendidih dengan menghasilkan larutan tak berwarna dan gas hydrogen. Ion tembaga (I) yang terjadi segera bereaksi dengan ion klorida membentuk ion kompleks tak berwarna diklorokuprat(I), $[\text{CuCl}_2]^-$.

Pada umumnya, senyawa tembaga (I) tidak berwarna atau putih, karena ion ini mempunyai konfigurasi9 elektronik penuh, $3d^{10}$. dalam air , ion tembaga(I) terhidrat tidak stabil dan mengalami disproporsionasi menjadi ion tembaga (II) sesuai dengan ramalan diagram potensial reduksi.

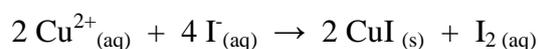


(Kristian H.S., dkk. 2010).

b. Tembaga (II)

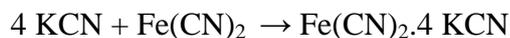
Tembaga membentuk senyawa dengan tingkat oksidasi +1 dan +2, namun hanya tembaga (II) yang stabil dan mendominasi dalam larutannya. Dalam air, hamper semua garam tembaga (II) berwarna biru oleh karena warna ion kompleks koordinasi enam, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Suatu perkecualian yang terkenal adalah tembaga (II) klorida yang berwarna kehijauan oleh karena ion kompleks koordinasi empat $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (Kristian H.S., dkk. 2010).

Larutan tembaga (II) dengan berbagai ligan sangat stabil secara termodinamik, tetapi ligan pereduksi seperti iodide akan mereduksi tembaga (II) menjadi endapan tembaga (I):



2.7 Senyawa Koordinasi (Keseimbangan Reaksi Pembentukan Kompleks)

Senyawa-senyawa koordinasi molekul-molekulnya tersusun dari gabungan dua atau lebih molekul yang sudah jenuh, misalnya:



(Sukardjo, 1992).

Ion atau molekul kompleks terdiri dari atom (ion) pusat dan sejumlah ligan yang terikat erat dengan atom pusat tersebut (Vogel, 1990). Sedangkan anion atau molekul gugus netral yang mengelilingi dan membentuk ikatan koordinasi dengan atom pusat disebut ligan (Cotton dkk, 1989).

Menurut Effendy, 2005, bahwa ligan merupakan basa Lewis yang :

- (i) memiliki pasangan elektron bebas (PEB) seperti ligan NH_3 ; H_2O ; CO
- (ii) memiliki pasangan elektron ikatan Π seperti ligan asetilena; etilena; azo
- (iii) memiliki pasangan elektron Π dan elektron yang tidak berpasangan seperti ligan siklopentadienil (C_5H_5); NO

Kebanyakan ligan adalah anion atau molekul netral yang merupakan donor elektron. Beberapa yang umum adalah F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NH_3 , H_2O , CH_3OH , dan OH^- . Ligan seperti ini bila menyumbangkan sepasang elektronnya kepada sebuah atom logam, disebut ligan monodentat. Ligan bidentat merupakan ligan yang paling terkenal diantara ligan polidentat. Ligan bidentat yang netral termasuk diantaranya anion diamin, difosfin, dieter, dan β -ketoenolat (Cotton dkk, 1989).

Ligan yang mengandung dua atau lebih atom, yang masing-masing secara serempak membentuk ikatan dua donor elektron kepada ion logam yang sama, disebut ligan polidentat. Ligan ini juga disebut ligan kelat karena ligan ini tampaknya mencengkeram kation diantara dua atau lebih atom donor. Ligan polidentat, yang termasuk ligan ini adalah ligan tri-, kuadri-, penta-, dan heksadentat. Contoh ligan tridentat adalah dietilen triamin, dien dan terpiridil, terpi. Ligan kuadridentat dapat berupa jenis cincin terbuka, seperti basa Schiff yang diturunkan dari asetilaseton, namun yang lebih penting adalah ligan makrosiklik, seperti porfirin dan turunannya, flatosianin, dan molekul sejenis yang

dapat disintesis dengan mudah, misalnya kaliks(4)aren dan turunannya (Cotton dkk, 1989).

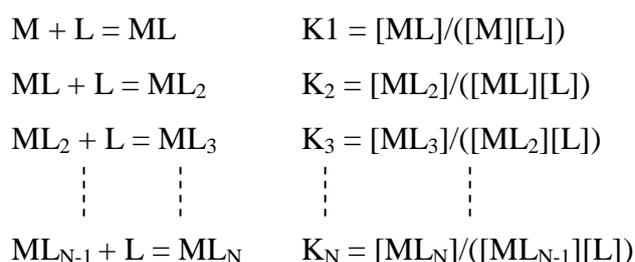
Bilangan koordinasi menyatakan jumlah ruangan yang tersedia sekitar atom pusat yang masing-masing dapat dihuni satu ligan (monodentat) (Vogel, 1990). Bilangan koordinasi digunakan untuk mengetahui tatanan ruang senyawa koordinasi, yaitu geometri koordinasi yang terbentuk (Cotton dkk, 1989).

Bilangan koordinasi dua umumnya ditemui pada ion +1 dari Cu, Ag, dan Au serta Hg^{2+} , bentuk geometrinya linier. Bentuk geometri bilangan koordinasi tiga adalah planar dan piramidal. Bilangan koordinasi dua relatif sangat jarang. Contohnya adalah ion HgI_3^- planar dan ion SnCl_3^- piramidal (Cotton dkk, 1989).

Bilangan koordinasi empat memberikan dua geometri yang utama, tetrahedral dan bujur sangkar. Kompleks segi empat khususnya dikenal bagi Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ , dan Ir^+ . Ion-ion yang secara khas membentuk kompleks bujur sangkar adalah kation yang mempunyai delapan electron-*d*. kedelapan elektron ini membentuk empat pasang elektron yang mengisi semua orbital *d* kecuali $d_{x^2-y^2}$. Orbital ini bersama dengan orbital *s*, p_x , dan p_y membentuk set hibrida, dsp^2 yang mengarah ke sudut-sudut bujur sangkar (Cotton dkk, 1989).

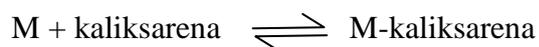
Bilangan koordinasi lima memiliki dua bentuk geometri simetris, yaitu bipiramidal trigonal (*tbp*) dan bipiramidal bujur sangkar (*sp*). Sedangkan bilangan koordinasi enam mempunyai sebuah bentuk geometri, yaitu oktahedran. Bilangan koordinasi yang lebih tinggi seperti bilangan koordinasi 7, 8, dan 9 jarang ditemui untuk beberapa kation yang lebih besar. (Cotton dkk, 1989)

Apabila ada ion logam M, dan suatu ligan monodentat L bersama-sama dalam larutan dan tidak terbentuk produk yang tidak larut atau spesies yang tidak mengandung lebih dari satu ion logam, pernyataan kesetimbangannya seperti berikut:



Dimana N adalah bilangan koordinasi maksimum ion logam M bagi ligan L dan N dapat beragam dari satu ligan ke ligan lain. Misalnya Al^{3+} membentuk AlCl_4^- dan AlF_6^{3-} .

Ketika elektroda pasta grafit dengan senyawa turunan kaliksarena sebagai bahan aktifnya dicelupkan kedalam larutan sampel yang mengandung analit kation logam, maka terjadi reaksi kesetimbangan pembentukan kompleks pada permukaan elektroda.



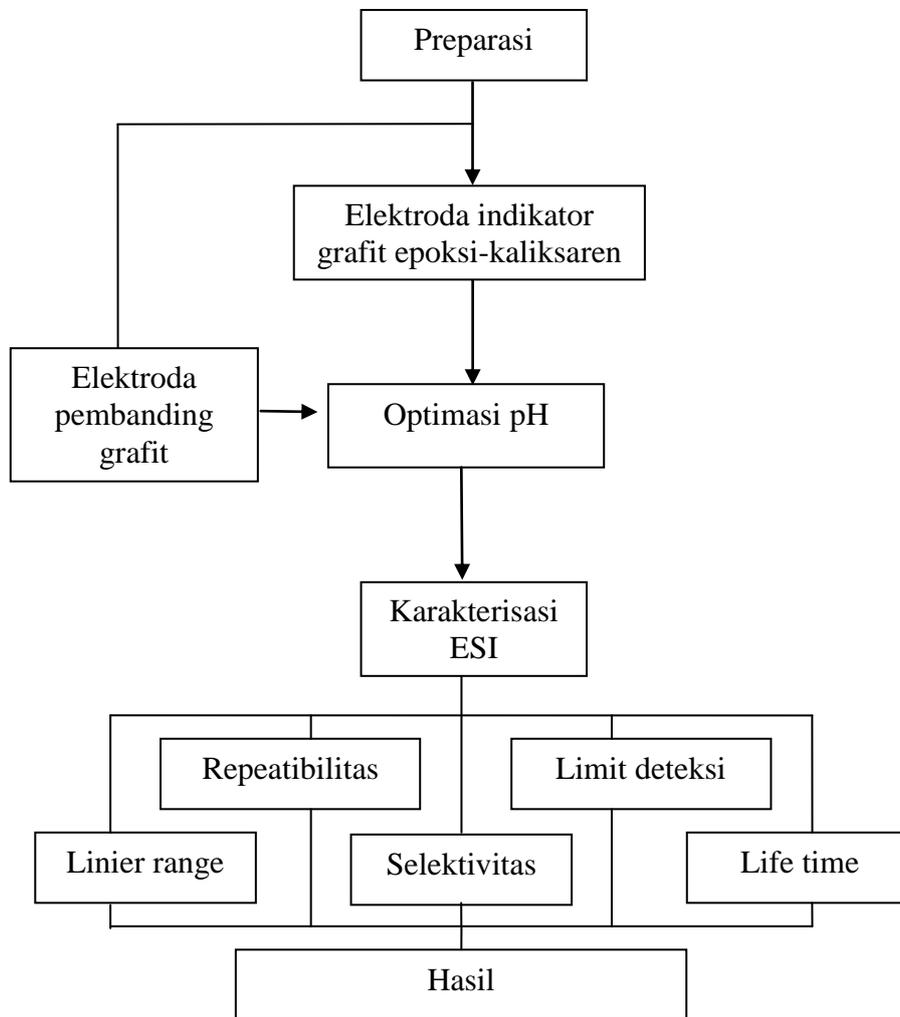
Reaksi pembentukan kompleks yang terjadi mulai saat dicelupkan hingga kondisi setimbang mengakibatkan perubahan potensial yang terukur oleh potensiometri dimana besar perubahan potensial tergantung pada konsentrasi analit (kation logam) dalam larutan sampel.

BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik dan Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember pada bulan Juni 2010 sampai Juli 2011.

3.2 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

3.3 Alat dan Bahan

3.3.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian meliputi peralatan gelas, non gelas dan instrumen. Peralatan gelas sebagian besar dibuat oleh Pyrex Iwaki Glass dan Duran Schott, yang meliputi gelas beaker, pipet Mohr, labu ukur, pipet tetes, pengaduk, dan corong. Sedangkan peralatan non gelas meliputi spatula logam, anak stirer, ball pipet, saluran plastik, dan botol semprot. Instrumen yang digunakan meliputi neraca analitik *O-HAUS Pioneer*, hot plate dan stirer magnetik, dan pH meter Jenway 3320.

3.3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi AgNO_3 padatan (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ padatan (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ padatan (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), grafit pensil 2B lumograph, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ padatan (merck Sigma-Aldrich®), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ padatan (merck Sigma-Aldrich®), epoksi (araldit), aquadimen, senyawa turunan kaliks(4)arena hasil penelitian Sumardiyono, dan kristal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck KGaA, Darmstadt, Germany).

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi Bahan

a. Larutan buffer fosfat

Larutan buffer fosfat dibuat dengan mencampurkan Na_2HPO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M dan NaH_2PO_4 $5 \cdot 10^{-4}$ M sehingga didapatkan pH 6,5; 7; 7,5; 8; dan 8,5 yang diukur dengan pH-meter.

b. Larutan Standar AgNO_3

Membuat larutan induk AgNO_3 1000 ppm dengan melarutkan 1 gram AgNO_3 dalam aquademin sebanyak 1 L yang kemudian diencerkan menjadi 30 ppm ; 40 ppm ; dan 50 ppm.

c. Larutan Standar $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Membuat larutan induk $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1000 ppm dengan melarutkan 1,288 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam aquademin sebanyak 1 L kemudian diencerkan dengan

menggunakan aquademin menjadi 10 ppm ; 20 ppm ; 30 ppm ; 40 ppm; 50 ppm; 60 ppm; 70 ppm; dan 80 ppm.

d. Larutan Standar $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Membuat larutan induk $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1000 ppm dengan melarutkan 1 gram $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dalam aquademin sebanyak 1 L kemudian diencerkan menggunakan aquademin menjadi 30 ppm ; 40 ppm ; dan 50 ppm.

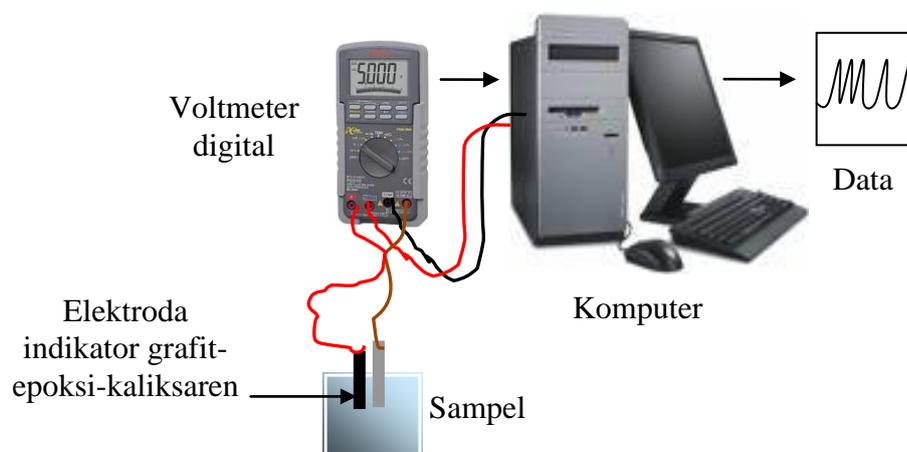
3.4.2 Pembuatan Elektroda Pembanding Grafit Pensil 2B

Elektroda grafit 2B dibuat dengan cara mengambil batang grafit dari pensil 2B sebagai elektroda pembanding.

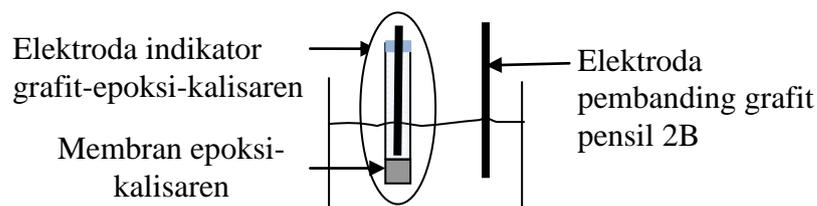
3.4.3 Pembuatan Elektroda Grafit-Epoksi-Kaliksaren

Pembuatan elektroda grafit-epoksi-kaliksaren dilakukan dengan mencampur kaliksaren dan epoksi dengan perbandingan komposisi epoksi : kaliksaren = 3 : 1, diaduk sampai campuran epoksi-kaliksaren homogen. Campuran tersebut dicetak pada plat kaca dengan ketebalan sekitar 1 mm, kemudian didiamkan selama 24 jam. Lempeng membran epoksi-kaliksaren dipasang pada ujung tabung elektroda kerja dan direkatkan dengan menggunakan lem kaca (*silicon fiber*). Larutan CuSO_4 jenuh dimasukkan dan batang grafit pensil 2B dimasukkan ke dalam tabung elektroda dan ujung bagian atas ditutup dengan lem kaca (*silicon fiber*).

3.4.4 Desain Elektroda Grafit-Epoksi-Kaliksaren



Gambar 3.2 Susunan peralatan dalam analisis potensiometri sistem batch



Gambar 3.3 Desain elektroda kerja grafit-epoksi-kaliksaren.

3.4.5 Optimasi pH Buffer

Optimasi pH buffer yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh pH buffer dilakukan dengan mengukur potensial larutan sampel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ yang konsentrasinya konstan yaitu 50 ppm dan pH larutan buffer divariasikan pada pH 6,5 ; 7; 7,5; 8; dan 8,5 dengan konsentrasi larutan sampel tetap. pH optimum diperoleh dengan membuat grafik antara variasi pH terhadap potensial (mVolt).

3.4.6 Karakterisasi Elektroda Selektif Ion

Karakterisasi dilakukan dengan mengukur beda potensial secara triplo antara larutan blanko dengan larutan sampel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dengan variasi konsentrasi larutan sampel 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, dan 80 ppm pada pH optimum. Dibuat kurva kurva kalibrasi dengan beda potensial yang terukur sebagai sumbu y dan variasi konsentrasi larutan sampel dalam satuan molar sebagai sumbu x. Dari kurva kalibrasi ini dapat ditentukan beberapa karakter elektroda selektif ion tersebut.

3.4.6.1 Linearitas (*Linear Range*)

Berdasarkan kurva kalibrasi diperoleh persamaan linier dengan koefisien korelasinya (r) kemudian penentuan linier merupakan daerah (range) dimana kurva respon yang linier terhadap slope yang diperoleh. Linier range dapat digambarkan dari kurva kalibrasi dengan memplotkan antara sumbu x dan y, dari persamaan garis berikut:

$$y = a + bx \dots\dots\dots(3.1)$$

Dimana: a = Intersep

b = Slope kurva kalibrasi

y = Beda potensial (Volt)

x = Log konsentrasi analit.

3.4.6.2 Limit Deteksi

Limit deteksi adalah konsentrasi terkecil yang memberikan sinyal pada sensor, dapat dirumuskan sebagai berikut (Miller dan Miller, 1991):

$$Y_{LOD} = a + 3 \cdot SD_B \dots\dots\dots (3.2)$$

Dimana: Y_{LOD} = limit deteksi

a = intersep kurva kalibrasi (beda potensial blanko)

SD_B = standard deviasi blanko

Untuk menghitung nilai SD, digunakan rumus:

$$SD_B = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N_x - 1}} \dots\dots\dots (3.3)$$

Dimana X_i = data ke 1,2,3,...,dan seterusnya,

\bar{X} = rata-rata (*mean*)

N_x = jumlah pengukuran/ banyaknya ulangan

(Miller dkk, 1993).

3.4.6.3 Repeatibilitas

Repeatibilitas adalah suatu metode pengulangan percobaan yang dilakukan agar dihasilkan limit antar percobaan sekecil mungkin, dengan metode ini diharapkan memberikan nilai 95% setiap pendekatan untuk satu kali pengulangan atau lebih yang berbeda (Caulcutt and Boddy, 1986). Repeatabilitas diuji dengan melakukan tiga pengulangan pengukuran (triplo) untuk sampel dengan konsentrasi sama dan dengan elektroda yang sama. Hasil pengulangan disebut presisi jika derajat pengulangan yang dinyatakan sebagai koefisien variasi dari simpangan induk kurang dari 5%.

$$K_v = \left(\frac{SD}{x} \right) 100\% \dots\dots\dots (3.4)$$

dimana SD = standar deviasi,

x = sinyal rata-rata sampel

K_v = koefisien variasi (Miller and Miller, 1991).

3.4.6.4 Sensitivitas

Sensitivitas dinyatakan sebagai slope dari kurva yang diperoleh dengan range tertentu (Miller dkk, 1991). Nilai sensitivitas yang tinggi artinya bahwa

perubahan konsentrasi kecil dari analit dapat memberikan respon atau sinyal analitis yang berarti pada sensor. Sensitivitas sensor elektroda kerja epoksi-kaliksaren pada penelitian ini diperoleh berdasarkan slope kurva kalibrasi.

3.4.6.5 Selektivitas

Selektivitas merupakan salah satu karakter yang penting untuk suatu elektroda seperti pada pengukuran yang realistis untuk hasil analisis suatu sampel adalah mungkin atau tidak mungkin. Koefisien selektivitas (K_{xy}) merujuk pada persamaan Nikolski Eisenmen.

$$E = K + s \cdot \log a_x + K_{x,y} \cdot a_y^{z_i/z_j} \dots\dots\dots (3.5)$$

$$K_{x,y} = \frac{10^{\left(\frac{E-K}{s \cdot \log a_x}\right)}}{a_y^{z_i/z_j}} \dots\dots\dots (3.6)$$

- | | |
|--|----------------------------------|
| Dimana: $K_{x,y}$ = koefisien selektivitas | a_x = aktivitas ion primer |
| E = potensial sel | a_y = aktivitas ion pengganggu |
| K = konstanta persamaan Nerst | z_x = muatan ion primer |
| s = slope | z_y = muatan ion pengganggu |

Kebanyakan perilaku logaritma K_{xy} mempunyai nilai negatif ($K_{xy} < 1$), memberikan arti bahwa elektroda lebih merespon ion target (ion utama) dan apabila perilaku logaritma K_{xy} memberikan nilai positif ($K_{xy} > 1$), memberikan arti bahwa elektroda lebih merespon ion pengganggu/ion kedua (Buchori, dkk, 2002). Uji selektivitas ini dilakukan dengan metode larutan tercampur (FIM) dimana pengukuran dilakukan pada larutan campuran $Cu^{2+} + Pb^{2+}$ dan larutan campuran $Cu^{2+} + Ag^+$ dengan konsentrasi $Cu(NO_3)_2$ konstan yaitu 50 ppm sedangkan konsentrasi $Pb(NO_3)_2$ dan $Ag(NO_3)$ divariasikan dengan variasi 30, 40, dan 50 ppm.

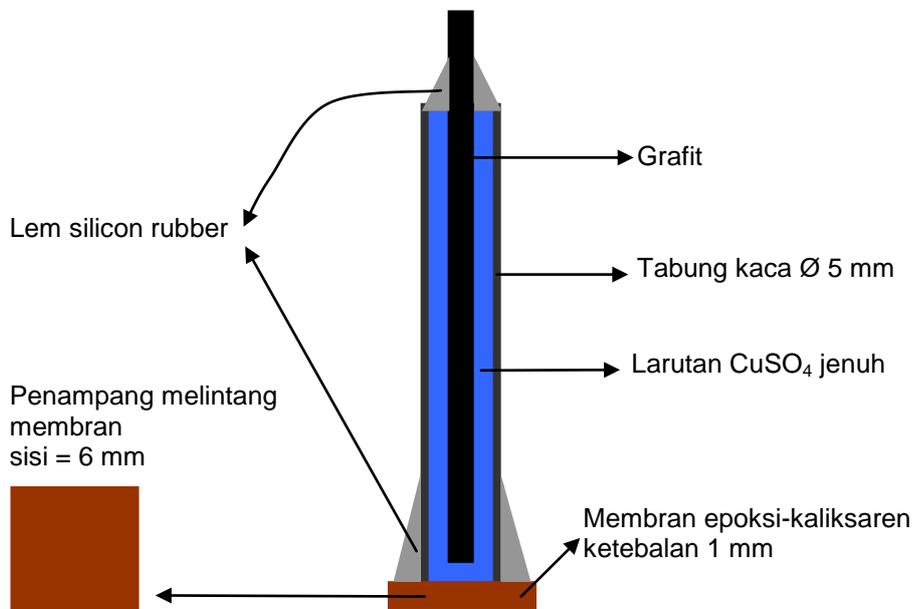
3.4.6.6 Life time

Uji *life time* elektroda kerja selektif ion dilakukan dengan menggunakan lagi elektroda tersebut untuk mengukur larutan $Cu(NO_3)_2$ dengan konsentrasi yang sama yaitu 50 ppm setelah 3 bulan dari penggunaan yang pertama.

BAB 4. HASIL PEMBAHASAN

4.1 Desain Elektroda Grafit-Epoksi-Kaliksaren

Elektroda dibuat dengan desain seperti pada gambar 4.1. Membran sensor terdiri atas epoksi sebagai matrik pendukung dan senyawa kaliks[4]arena(22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena) sebagai bahan aktif sensor tersebut dengan komposisi massa epoksi : massa senyawa kaliks[4]arena(22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena) = 3 : 1. Komposisi tersebut dipilih karena membran yang terbentuk memiliki tidak mudah pecah dan zat aktif tetap berperan sebagai *chelating agent*.



Gambar 4.1 Desain elektroda grafit-epoksi-kaliksaren.

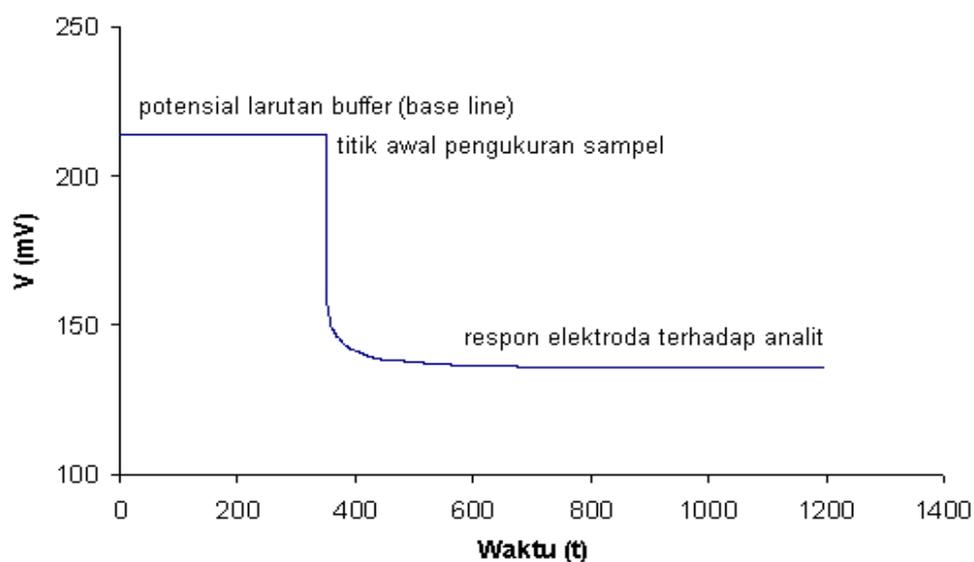
Elektroda grafit-epoksi kaliksaren digunakan sebagai elektroda kerja untuk mengukur potensial larutan sampel dengan cara menghubungkan elektroda grafit-epoksi-kaliksaren dengan kutub positif (kabel merah) dan elektroda grafit dengan kutub negatif (kabel hitam) dan mencelupkan elektroda grafit-epoksi-kaliksaren bersama-sama elektroda grafit sebagai elektroda pembanding terlebih dahulu ke dalam larutan blanko yaitu larutan buffer fosfat 5×10^{-4} M pH 8. Pencelupan kedua elektroda dilakukan hingga didapatkan nilai potensial yang stabil kemudian

diangkat dan dikeringkan dengan tisu. Setelah itu, kedua elektroda dicelupkan ke dalam larutan sampel dalam media buffer hingga didapatkan potensial yang stabil. Setiap selesai pengukuran potensial larutan sampel, kedua elektroda dicuci dengan aquademin dan dikeringkan dengan tisu.

Setelah selesai digunakan, elektroda grafit-epoksi-kaliksaren disimpan di tempat tertutup yang kering dan sejuk yang bertujuan untuk mengurangi proses penguapan larutan dalam membran elektroda grafit-epoksi-kaliksaren.

4.2. Profil dan Respon Elektroda Grafit-Epoksi-Kaliksaren

Elektroda grafit-epoksi-kaliksaren merespons ion Cu^{2+} . Hal ini diketahui dengan melakukan eksperimen yang diawali dengan mencelupkan elektroda kedalam larutan buffer, kemudian elektroda tersebut dipindahkan ke dalam larutan sampel dalam media buffer. Pengukuran beda potensial dilakukan menggunakan elektroda pembanding grafit. Hasil eksperimen menunjukkan adanya beda potensial antara larutan buffer dengan larutan yang mengandung analit, besarnya beda potensial terbaca sebagai selisih *base line* sampai dengan respon elektroda terhadap analit. Profil respons elektroda disajikan pada gambar berikut.

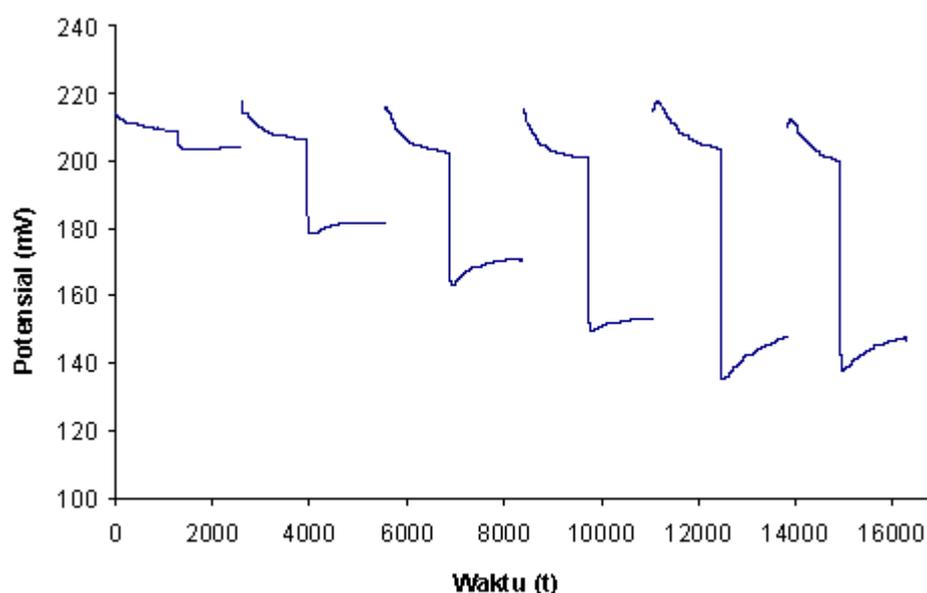


Gambar 4.2 Kurva perubahan potensial antara larutan buffer fosfat pH 8 (*blanko*) dan larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 ppm.

Pengukuran menggunakan elektroda grafit-epoksi-kaliksaren sebagai elektroda selektif ion Cu^{2+} dengan grafit sebagai elektroda pembanding (*reference electrode*). Respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren yang berupa perubahan potensial terjadi karena adanya proses pergeseran kesetimbangan kompleks (Cu-kaliksaren) dan mengakibatkan terjadinya perbedaan konsentrasi ion Cu^{2+} yang ada dalam *inner solution* elektroda kerja dan *outer solution* elektroda kerja (larutan sampel yang diuji). Perubahan potensial secara eksperimental didapatkan dengan membandingkan potensial larutan buffer (*blanko*) dengan potensial larutan sampel dan mengikuti persamaan 4.1.

$$E - E_o = -\frac{0,059}{n} \log \frac{\text{Cu}^{2+} (\text{outer solution of working electrode})}{\text{Cu}^{2+} (\text{inner solution of working electrode})} \dots (4.1)$$

Hasil ini menunjukkan adanya hubungan kuantitas respon elektroda dengan analit, yaitu peningkatan beda potensial berbanding lurus dengan peningkatan log konsentrasi analit. Uji secara potensiometrik dilakukan dengan melihat hubungan antara respon beda potensial dengan log konsentrasi analit. Peningkatan jumlah analit dimulai dari 20 ppm sampai dengan 60 ppm memberikan peningkatan beda potensial yang linier mengikuti persamaan Nerstian dengan nilai slope sebesar -102,24 mV/dekade. Hasil eksperimen ditunjukkan pada gambar 4.3.

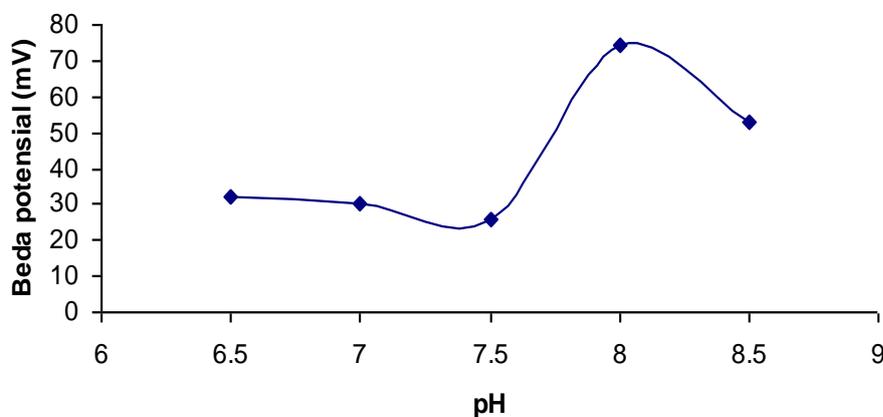


Gambar 4.3 Kurva uji trend Nerstian dari elektroda grafit-epoksi-kaliksaren.

Secara umum, hasil ini menunjukkan bahwa kaliks[4]arena (22,17-bis(sianopropiloksi)-26,28-dihidroksi-*p*-nitrokaliks[4]arena) layak untuk dikembangkan sebagai bahan aktif elektroda selektif ion, khususnya untuk mendeteksi logam.

4.3 Optimasi pH Larutan Buffer Fosfat

Optimasi pH larutan buffer dilakukan menggunakan buffer jenis fosfat dengan konsentrasi 5×10^{-4} M. Pengujian dilakukan dengan menguji sampel dengan konsentrasi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 ppm dalam berbagai pH. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa respons fluktuatif dengan karakteristik yaitu relatif konstan dalam range pH 6,5-7,5 dan meningkat pada pH 8, selanjutnya menurun kembali seperti ditunjukkan pada gambar 4.4. Hasil ini menunjukkan bahwa pH mempengaruhi besar respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap analit dalam pengukuran.



Gambar 4.4 Grafik optimasi pH buffer fosfat

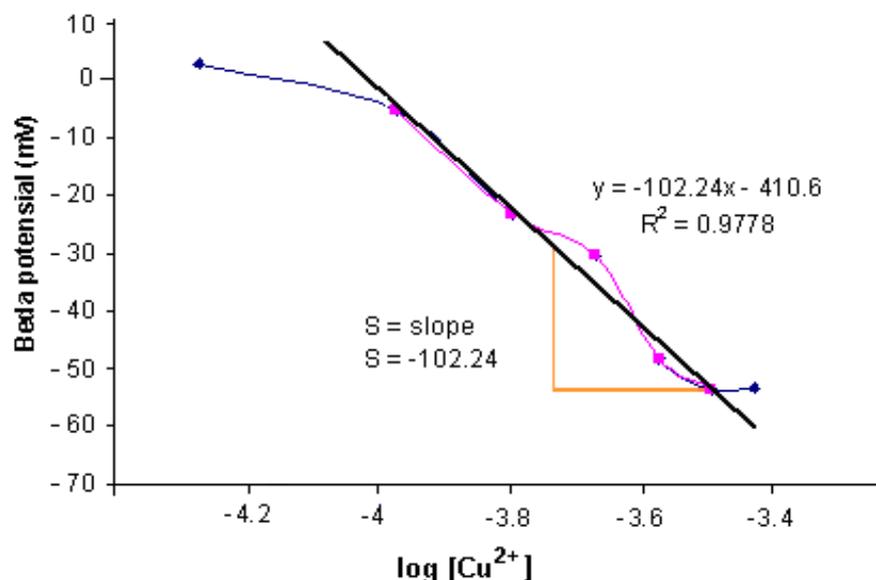
Kondisi optimum untuk pengukuran analit Cu^{2+} , adalah pada kondisi buffer fosfat dengan pH 8. Pengukuran triplo dari larutan Cu^{2+} menghasilkan akurasi pengukuran dengan beda potensial sebesar $74,3 \pm 0,58$ mV. Pengukuran cukup dengan kepresisian tinggi yang ditunjukkan dengan nilai Kv sebesar 0,78%. Sehingga, eksperimen berikutnya menggunakan buffer fosfat konsentrasi 5×10^{-4} dengan pH 8.

4.4 Karakteristik Elektroda Kerja Grafit-Epoksi-Kaliksaren

Karakteristik sensor pada penelitian ini meliputi *linier range*, limit deteksi, sensitivitas, reproduisibilitas, dan selektivitas. Kajian dan analisis didasari pada hasil kalibrasi larutan standar dalam range konsentrasi dari 10 ppm sampai dengan 70 ppm.

4.4.1 Linier Range

Linier range elektroda grafit-epoksi-kaliksaren mulai dari 20 ppm sampai dengan 60 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa elektroda grafit-epoksi-kaliksaren tidak dapat bekerja pada konsentrasi di bawah 20 ppm dan di atas konsentrasi 60 ppm. Elektroda grafit-epoksi-kaliksaren mengalami *dropping response* ketika digunakan untuk mengukur sampel yang konsentrasinya di atas 60 ppm karena terbentuk endapan dalam sampel tersebut.



Gambar 4.5 Kurva dan grafik kalibrasi larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dengan variasi konsentrasi $1,07 \times 10^{-4}$; $1,60 \times 10^{-4}$; $2,13 \times 10^{-4}$; $2,67 \times 10^{-4}$; $3,20 \times 10^{-4}$; dan $3,73 \times 10^{-4}$ M.

4.4.2 Sensitivitas

Sensitivitas dinyatakan sebagai slope dari kurva kalibrasi yang diperoleh dengan range tertentu konsentrasi analit (Miller dkk, 1991). Nilai sensitivitas yang tinggi menunjukkan bahwa sensor dapat menghasilkan respon yang berarti pada perubahan konsentrasi analit yang kecil. Sensitivitas sensor elektroda grafit-

epoksi-kaliksaren terhadap analit Cu^{2+} pada penelitian ini sebesar -102,24 mV/dekade (gambar 4.5).

4.4.3 Limit deteksi

Kinerja suatu sensor juga ditentukan oleh kemampuan sensor tersebut mendeteksi konsentrasi analit, semakin kecil konsentrasi yang dapat dideteksi semakin baik kinerja sensor tersebut. Limit deteksi adalah kuantitas konsentrasi terkecil dari suatu analit yang dapat dideteksi oleh suatu sensor (Svehla, 1979). Limit deteksi elektroda grafit-epoksi-kaliksaren yang digunakan dalam penelitian ini sebesar 14,12 ppm atau $7,53 \times 10^{-5}$ M (perhitungan di lampiran C).

4.4.4 Repeatibilitas

Repeatibilitas adalah suatu metode penetapan kepresisian yang ditentukan dari satu series pengukuran dengan memperhatikan nilai error terhadap rata-ratanya. Ukuran repeatibilitas dinyatakan dalam satuan koefisien varian (Kv) atau *relative standart devastation* (RSD).

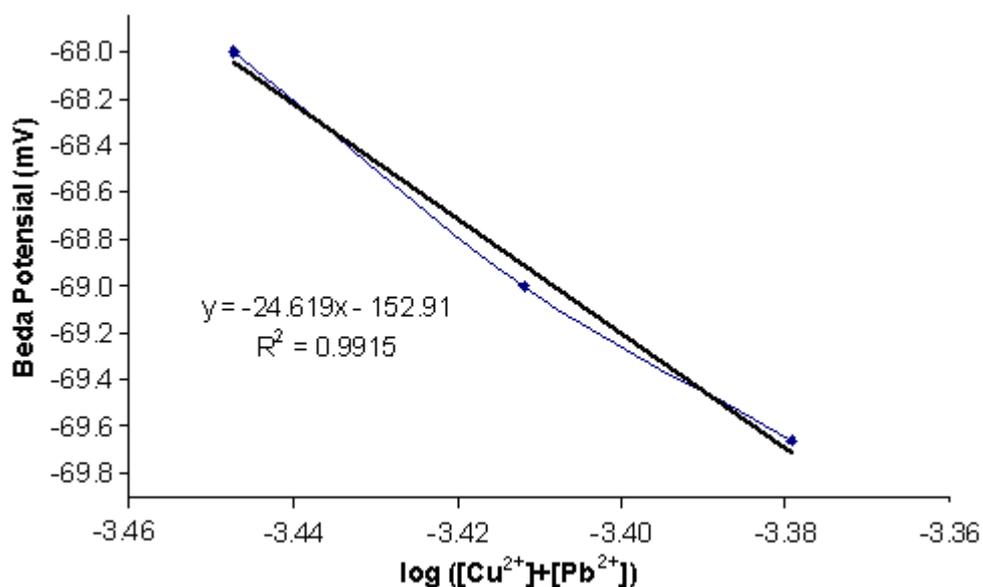
Repeatibilitas ditetapkan pada pengukuran analit dengan konsentrasi standar 50 ppm. Hasil pengukuran untuk beberapa waktu yang berbeda menunjukkan bahwa nilai Kv pengukuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 ppm pada hari pertama sebesar 0,78%, nilai Kv pengukuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ yang sama pada hari kedua sebesar 0,73% nilai Kv pengukuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ yang sama pada hari ketiga sebesar 0%. Begitu juga nilai Kv untuk semua pengukuran dari hari pertama, kedua, dan ketiga sebesar 2,87% (lampiran E). Semua nilai Kv pengukuran pada uji repeatabilitas nilainya di bawah 5% yang artinya hasil pengukuran dalam penelitian cukup valid.

4.4.5 Selektivitas

Koefisien selektivitas merupakan kuantitas yang menunjukkan kemampuan elektroda grafit-epoksi-kaliksaren untuk membedakan partikel ion utama dengan ion pengganggu (*interference*). Koefisien selektivitas (K_{xy}) untuk pengukuran beda potensial larutan sampel yang mengandung ion primer dan ion pengganggu yang divariasi konsentrasinya ditentukan dengan persamaan Nikolski Einsenmen (persamaan 3.5 dan 3.6).

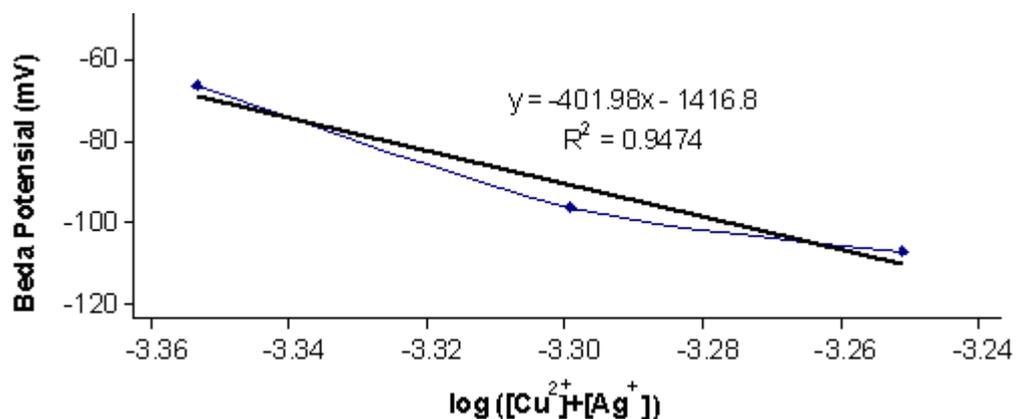
Selektivitas elektroda grafit-epoksi-kaliksaren diuji dengan metode larutan bercampur yaitu dengan membuat 2 larutan, yang pertama larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sedangkan yang kedua adalah larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$ dengan komposisi campuran seperti pada lampiran F.

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap ion Cu^{2+} dalam campuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tidak begitu dipengaruhi oleh adanya respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap ion Pb^{2+} yang ada dalam sampel. Hal ini ditunjukkan dengan nilai $K_{\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}}$ sebesar 0,96 atau $K_{\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}} < 1$.



Gambar 4.6 Grafik uji selektivitas larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

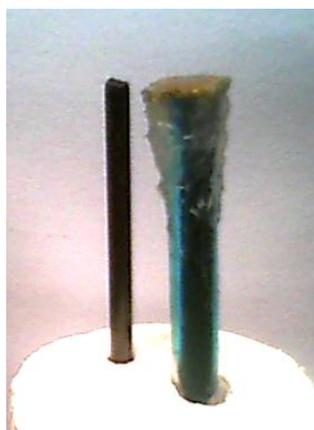
Respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap ion Cu^{2+} dalam campuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$ sangat dipengaruhi oleh respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap ion Ag^+ karena $K_{\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+} = 3292,06$ atau lebih besar dari 1 (lampiran F). Meskipun respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap ion Ag^+ tinggi namun reproduibilitas pengukurannya rendah dengan nilai K_v -nya sebesar 11,32% atau lebih dari 5% (lampiran F).



Gambar 4.7 Grafik uji selektivitas larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$.

4.4.6 Life time

Selama penelitian, proses penyimpanan elektroda kerja dilakukan dengan menyimpan elektroda ditempat kering dan sejuk. Hal ini dilakukan karena setelah disimpan dengan cara direndam dalam larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, membran mengalami pengembangan karena senyawa kaliksaren yang ada pada membran elektroda bersifat polar (hidrofilik) dan menurunkan respon elektroda epoksi kaliksaren sehingga proses penyimpanan elektroda sangat berpengaruh pada *life time* elektroda tersebut (gambar 4.8).

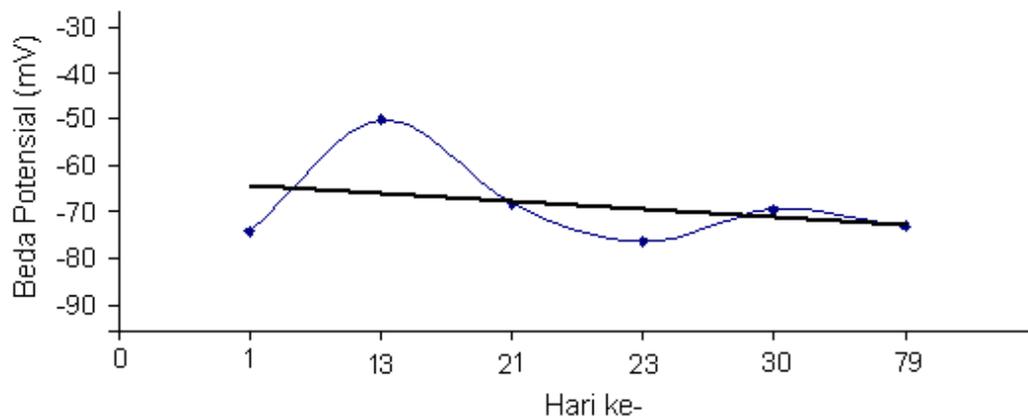


(a)



(b)

Gambar 4.8 (a) Sebelum penyimpanan dalam larutan CuSO_4 dan (b) elektroda setelah penyimpanan dalam larutan CuSO_4 selama dua hari.



Gambar 4.9 Grafik uji life time elektroda grafik-epoksi-kaliksaren

Penentuan *life time* elektroda grafit-epoksi-kaliksaren dilakukan dengan menguji besar respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren selama digunakan untuk mengukur larutan sampel yang konsentrasinya sama yaitu 50 ppm hingga 3 bulan dari pengukuran yang pertama. Nilai rata-rata hasil pengukuran beda potensial larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 ppm dalam media buffer fosfat pH 8 selama tiga bulan sebesar $-68,61 \pm 9,46$ mVolt. Data menunjukkan bahwa pengukuran pada hari ke 13, respons elektroda turun drastis. Hal ini disebabkan karena elektroda dipergunakan secara terus-menerus dan menyebabkan terjadi kejenuhan pada kompleksnya. Hasil ini juga mengindikasikan bahwa penggunaan elektroda tidak dapat digunakan secara terus-menerus dan memerlukan waktu untuk mengembalikan dari kondisi kejenuhan dengan cara membersihkan dengan aquademin, dikeringkan dan disimpan dalam beberapa hari.

BAB 5. PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Senyawa turunan kaliksaren yang terimobilisasi dalam membran epoksi dapat berinteraksi dengan ion Cu^{2+} .
2. Elektroda grafit-epoksi-kaliksaren bekerja optimum pada pH 8.
3. Respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren memiliki *linier range* pada konsentrasi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ antara 20 ppm sampai 60 ppm dengan koefisien korelasi 0,9778; nilai limit deteksi 14,12 ppm; nilai sensitivitas -102,24 mV/decade; pengukuran cukup valid dan presisi (*reproducible*); respon elektroda grafit-epoksi-kaliksaren terhadap ion Cu^{2+} tidak terpengaruh secara signifikan oleh adanya ion Pb^{2+} tetapi terpengaruh secara signifikan oleh keberadaan ion Ag^+ dalam sampel; dan *life time* lebih dari tiga bulan.

5.2 Saran

1. Diperlukan penelitian lebih lanjut penggunaan elektroda grafit-epoksi-kaliksaren dalam sistem *flow continuous analysis* (FCA).
2. Diperlukan penelitian lebih lanjut untuk optimasi jenis dan konsentrasi pH buffer.
3. Diperlukan penelitian lebih lanjut untuk penggunaan elektroda grafit-epoksi-kaliksaren sebagai elektroda kerja yang merespon analit yang berupa kation-kation logam transisi yang memiliki bilangan koordinasi 2.

DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, M.R. and Tissue, B.M. 1997. *SCIMEDIA "Potensiometry"* [on line].
<http://www.chem.ed/echem/potensiometry.htm>
- Bucari, Atikah dan Indrawati, 2002, Koefisien Selektifitas Potensiometrik Elektroda Selektif Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis, *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, ISBN:979-95513-1-5, Bandung
- Benco, J. S., 2003, The Rational Design and Synthesis of Ionophores and Fluoroionophores for Selective Detection of Monovalent Cations, *Dessertation*, Woecester Polytechnic Intitute, pp.1-257
- Budiana, I.G.M.N., 2004, Sintesis Senyawa 4,10,16,22,-tetra-O-asetat-kaliks(4)arena dan p-tert.butil-kaliks(6)arena, sebagai Penjebak ion Pb(II), *Teses*, FMIPA-UGM, Yogyakarta
- Brown R. B. dan Steven. M. Martin, 2003, Micropotentiometric Sensors, *Proceedings of the IEEE*, vol.91. no.6, pp. 870 – 880
- Buchori, Atikah dan Irdhawati, 2002, Koefisien Selektifitas Potensiometrik Elektrode Selektife Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis. *Prosiding*, FMIPA-UPI, Bandung, hal. 230-238
- Caulcut, R. Dan Boddy., 1983, *Statistic for Analytical Chemistry*, Chapman and Hill, London.
- Chen HoTung dan Hai Ji Feng, 1997, A Novel Host Molecule [p-1-(4-hydroxi phenol)-1-methyl ethyl]-Calix(8)arene. Synthesis and Complexation Propertis in non-aqueous Polar Solution, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, vol.2, pp. 185-188
- Cotton dkk, 1989, *Kimia Anorganik Dasar*, Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press), Jakarta.
- Cowd, M.A., 1991, *Kimia Polimer*, Bandung, Penerbit ITB
- Dilip, V., Khasmis, Lattman, M. Dan Gutsche, C.D., 1990, Putting “ Bottom on Baskets” The first Main Groups Element Single Atom Bridge of Calixarene, *J. Am. Chem. Soc.*, vol, 112, pp. 9422.
- Darmono, 1995, *Logam dan Sistem Biologi Mahluk Hidup*, Jakarta-Universitas Indonesia Press.
- Effendy, 2005, *Kimia Koordinasi I*, PPS- Universitas Negeri Malang, hal. 19

- Gutsche, C. D., 1989, *Calixarene in Monograph in Supramolecular Chemistry*, Cambridge, 1-9
- Gutsche C,D dan Pagoria P,F 1985, Calixarena 16; Functionalized Calixarenes: The Direct Substitution Route, *J.Org. Chem.*, vol 50, 5795-5802.
- Gutsche C,D dan Iqbal M., 1993, p-tert-Butylcalix(4)arene, *Organic Syntheses*, Coll.Vol.8, p. 75
- Gutsche, C.D., 1998, *Calixarene Revisited*, The Royal Society of Chemistry, V.K, 10 – 13
- Gupta, V. K., Rajendra Prasad dan Azad Kumar, 2002, Dibenzocyclam Nickel(II) as Ionophore in PVC-Matrix for Ni(2+)-Selective Sensor, *Sensors*, vol.2., pp. 384-396
- Hamilton K, 2003 , Synthesis Characterization and aplication of water Soluble Chiral Calix(4)arene Derivatives in Spectroscopy and Capillary electrokinetic chromatography, *Dissertation*, BS, Southern University and A&M College(1995)
- Hendayana, S. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Edisi pertama. Semarang: IKIP Semarang Press.
- Hyo Jin Jung, Myong Eny Lee, Chae Yun Lim, K-Jung Paeng, 2005, Calix(6)arenes Bearing of Various Functional Groups in dislike some as on anion-selective Ionophores, *Bull Korean Chem. Soc.*, vol.26, no. 1, pp. 57-62
- Hyo Kyoung Lee, Yeo H., Park D. H., dan Jeon S., 2003, Synthesis of Azo-Functionalized-Calix(4) arene and Its Application to Chloride-Selective Electrode as Ionophores, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol 24, no: 12, pp. 1737-1741
- Isa, A. K., 2001, Studi Bentuk-bentuk Polianilin Dalam Elektropolimerisasi Secara Galvanostatik, *Skripsi*, FMIPA-Universitas Jember, hal. 18-19
- Jain A. K., Gupta V. K., dan Raisini J. R., 2004, Strontium – Selective Potentiometric Sensor Based on Derivative of 4-tert.-butyl calix(8)arene in PVC-Matrix, *Sensors*, vol 4, pp. 115-124
- Jeon Duck Kim, Jeong H., Kang S.O., Nam K.C., dan Jeon S., 2001, Polymeric Membrane Sodium Ion Selective Electrodes Based on calix(4)arene Triesters, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 4, pp. 405-408
- Kellner, R., Mermet, J.M. Otto, M. And Widner, H.M. 1998. *Analytical Chemistry*. Weinheim: Willey-VCH.

- Khan, Tanveer Ahmad, Kok Khiang Peh and Hung Seng Ching, 2002, Reprting degree of Deacetylation Values of Chitosan: The Influence of analytical Methods, *J. Pharm. Sc.*, vol.5, no.3, pp. 205-212
- Khopkar, S.M. 1990. *Konsep-Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI-Press.
- Krajewska, A., Pavel L., and Hanna R., 2007, Potentiometric Responses of Ion-Selective Electrodes Doped with Diureidocalix(4)arene towards Undissociated Benzoic Acid, *Sensors*, vol. 7, pp 1655 – 1666
- Kristian H.S., dkk, 2010, *Kimia Anorganik Logam*. Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Kumar S., chawla H.M, dan Varadanajan, R, 2002, A one-step, one-pot Synthesis of p-acyl Calix(n) arenes, *tetrahedron*, *vr 43*, hal.2495-2498.
- Miller and Miller, 1991, *Statistik untuk Kimia Analitik*, edisi kedua, Penerbit ITB, Bandung.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principle of Membrane Technology*, 2nd edition, Dordrecht; Kluwer Academic Publisher.
- Mahajan R.K., KaurInderpreet, Sharma V., dan Kumar M., 2002, Sensor for Silver (I) Ion Based on Schiff-base-p-tert.-butyl- calix(4)arene, *Sensor*, vol. 2, pp.417-423
- Odions, George, 1991, *Principles of Polymerization*, Third Edition, New York, John Wiley and Sons, Inc.
- Roundhill, D. M., 2004, Strategies for The Removal of Toxic Metal from Soils and Waters, *J. Chem. Ed.*, vol.81, no.2, pp. 275-282
- Shen X., 2006, Synthesis of Novel Proton-Ionizable-Calix(4)arenes, *Dissertation*, Faculty of Texas Tech University.
- Skoog, D.A. and Leary, J.J. 1992. *Principle of Instrumental Analysis*. New York: Sounders Collage Publishing.
- Stevens, Malcolm, P., 2001, *Kimia Polimer*. Terjemahan Lis Sopyan dari Polymer Chemistry: An Introduction, Jakarta, Pradnya Paramita.
- Sukardjo, 1992, *Kimia Koordinasi*, cetakan kedua, PT Rineka Cipta, Jakarta.
- Sumardiyono, 2009, Esterifikasi Senyawa p-tert-butilkaliksarena dengan Klorobtironitril. Jember.
- Suyanta, Susanto I.R, Buchori dan Indra Noviandri, 2004, Kinerja Elektroda Ion Lantanum Dengan Ionophore 1,10-Diaza-4,7,13,16-Tetraoxacyclo

Octadecane-N,N'-Diacetic Acid, *Prosiding Seminar Nasional ISBN:979-96880-4-3*, Yogyakarta

Svehla, G. 1985. *Vogels Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro edisi kelima*. Jakarta: PT. Kalman Media Pustaka.

Tuzlakoglu, Kadriye, Catarina, M., Alves, Joano F., Mano and Rui, L., 2004, Production and Characyerization of Chitosan Fibers and 3-D Fiber Mesh Scaffolds for Tissue Engineering Application, *J. Macro. Bio.*, Vol.4, pp. 811-819

Underwood, A.L., dan Day, R.A. 1999. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga.

Vogel, 1990, *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*, PT. Kalman Media Pusaka, Jakarta.

Wang J., 2000, *Analytical Electrochemistry*, second edition, Wiley-VCH, pp. 140-165.

Wojciech W. *Prepared, Ion Selective Electrodes, Chemical Sensors Research Group* (sensor%20kimia%201.htm) (<http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutotial/solid>)

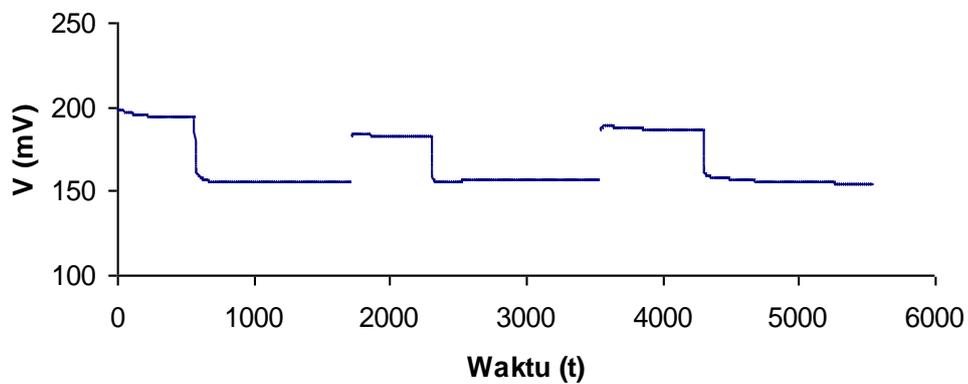
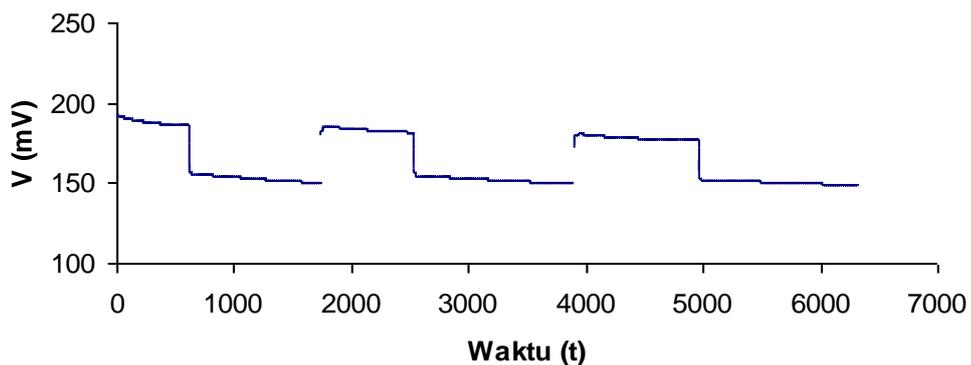
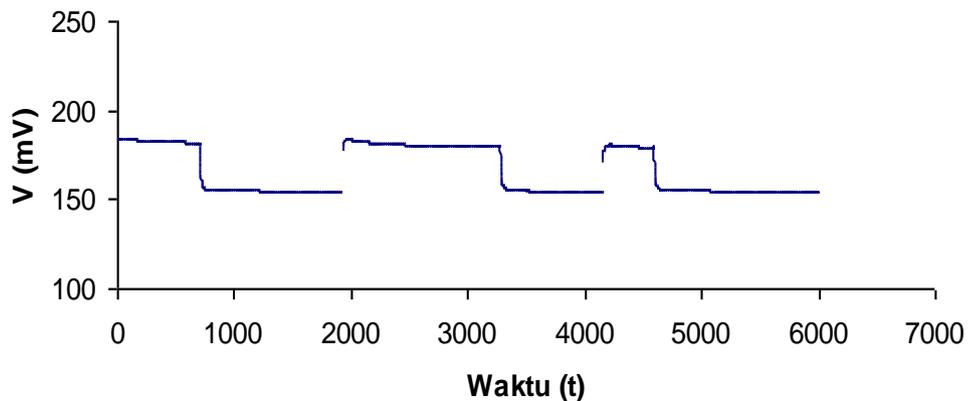
Wenten, I. G., 1999, *Teknologi Membran Industrial. Kumpulan Makalah*, Bandung, Institut Teknologi Bandung.

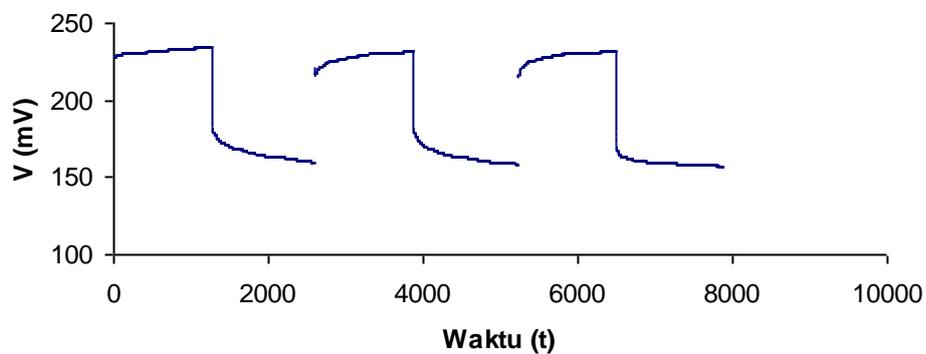
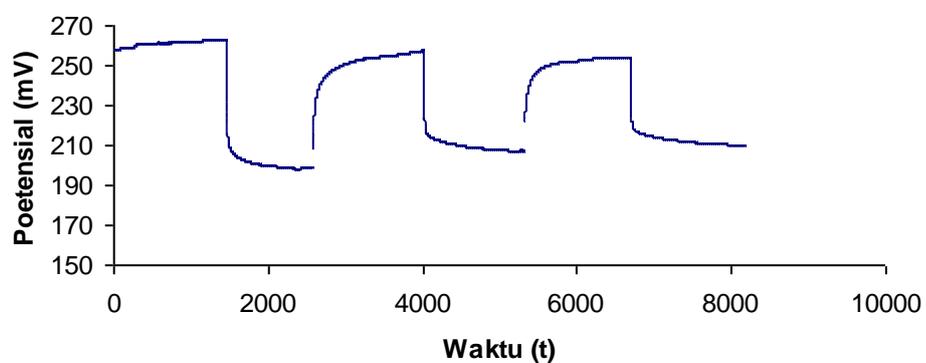
Yu Liu, Hao Wong, Li Hua Wang dan Heng-Yi Zhang, 2004, Complexation Thermodynamics of Water Soluble Calix(4)arene Derivative with Lantanida (III) Nitrates in acidic aqueous Solution, *Thermodynamica Acta*, vol.414, pp. 65-70

Yoon Duck Kim, Haesang Jeong, Sung Ok Kang, Kye Chun Nam dan Seung Won Jeon, 2000, Polymeric Membrane Sodium Ion Selective Electrodes Based on Calix(4)arene triesters, *Bull Korean Chem. Soc.*, vol.22, no.4., pp. 405-408

You Ra Kang, Hyun Joon Oh, Kyung Moon Lee, Geun Sig Cha, Hakhyun Nam, Kyungsoo Paek, dan Hyejae Ihm, 1998, Potentiometric Characteristics of Ion-Selektive Electrodes Based on Upper-Rim Calix[4]crown Neutral Carrier, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 19 no. 2., pp. 207

Lampiran A. Optimasi pH buffer

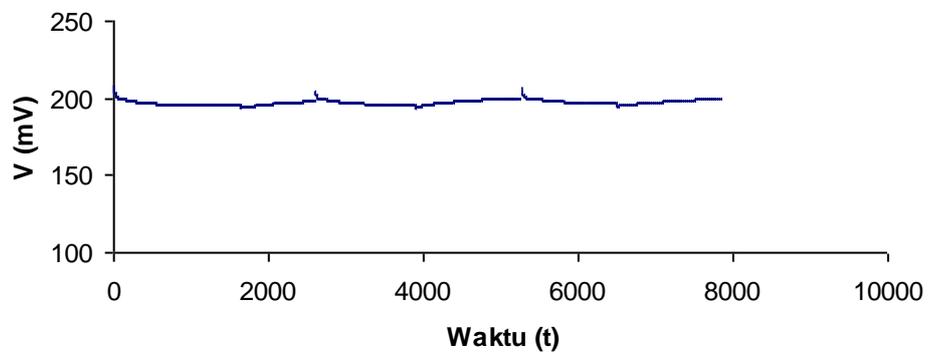
A.1 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 ppm dalam buffer fosfat pH 6,5A.2 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam buffer fosfat pH 7A.3 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam buffer fosfat pH 7,5

A.4 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam buffer fosfat pH 8A.5 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam buffer fosfat pH 8,5A.6 Data optimasi pH buffer fosfat 5×10^{-4} M

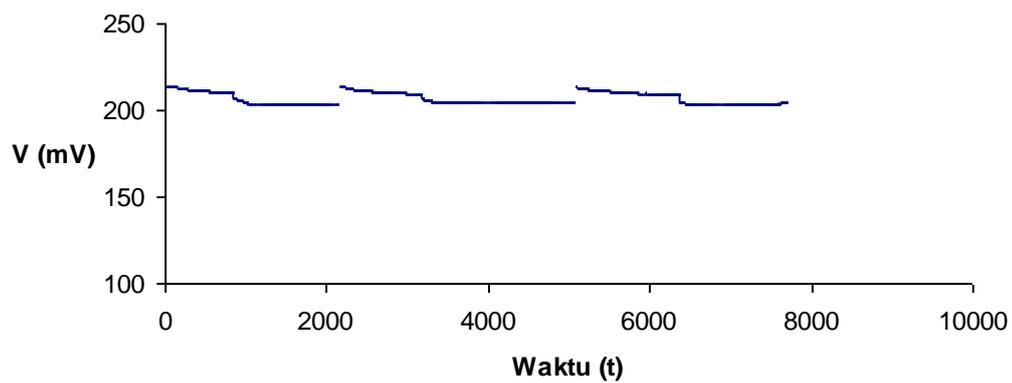
pH	Beda potensial (mVolt)			$\overline{\Delta V}$ (mVolt)	$ \overline{\Delta V} $ (Volt)	Kv (%)
	1	2	3			
6,5	-37,0	-26,0	-33,0	-32,0	32,0	17,40
7	-35,8	-31,6	-24,2	-30,5	30,5	1787
7,5	-26,1	-25,7	-25,9	-25,9	25,9	0,77
8	-74,0	-74,0	-75,0	-74,3	74,3	0,78
8,5	-65,0	-51,0	-44,0	-53,0	53,0	20,05

Lampiran B. Grafik dan data kalibrasi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam buffer fosfat pH8

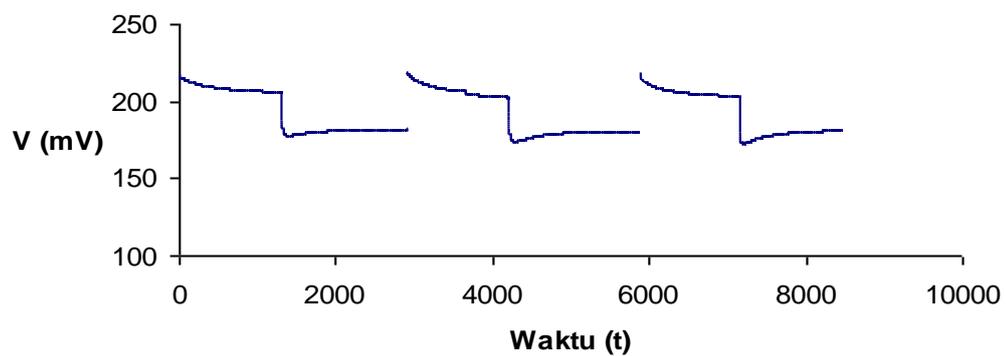
B.1 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 10 ppm

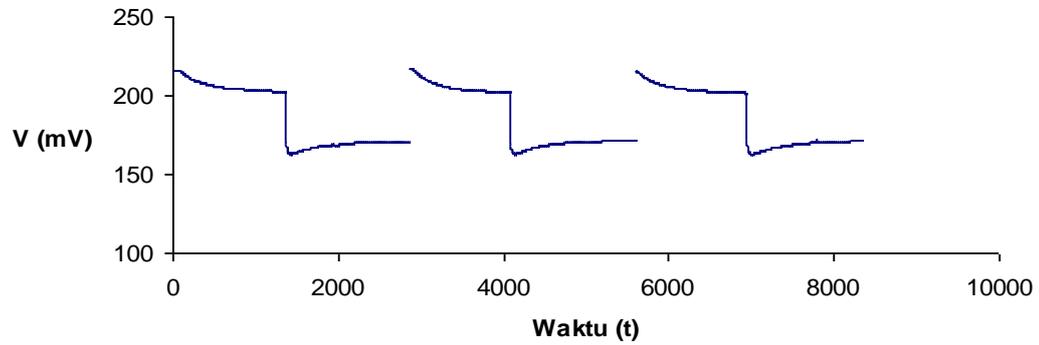
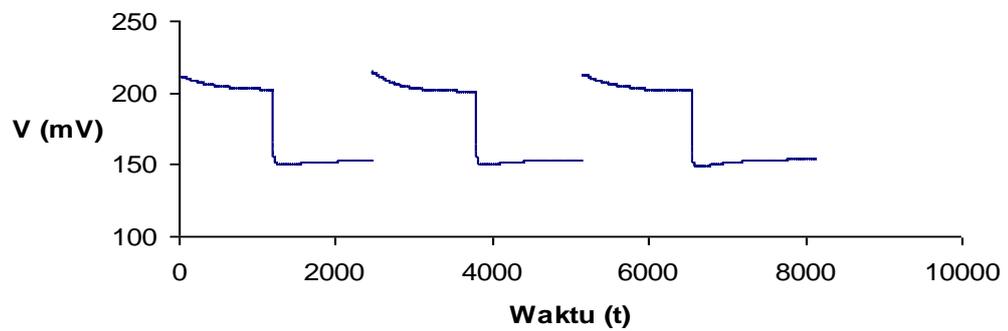
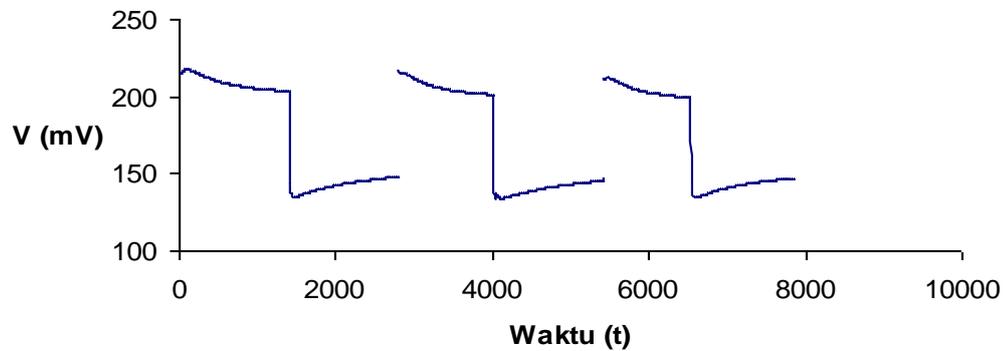
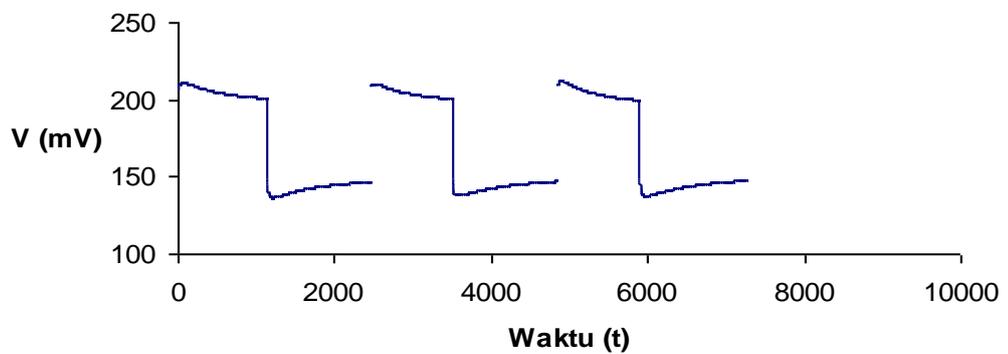


B.2 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 20 ppm



B.3 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 30 ppm



B.4 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 40 ppmB.5 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 50 ppmB.6 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 60 ppmB.7 Kurva pengukuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsentrasi 70 ppm

B.8 Data kalibrasi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dalam buffer fosfat pH8

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (ppm)	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ (M)	ΔV (mV)			$\overline{\Delta V}$ (mV)	SD
		1	2	3		
10	$5,33 \cdot 10^{-5}$	-2,0	-3,0	-3,0	-2,7	$\pm 0,57735$
20	$1,07 \cdot 10^{-4}$	-7,1	-4,6	-4,6	-5,43	$\pm 1,44337$
30	$1,60 \cdot 10^{-4}$	-24,1	-22,3	-22,8	-23,1	$\pm 0,92916$
40	$2,13 \cdot 10^{-4}$	-31,7	-29,3	-30,4	-30,5	$\pm 1,20214$
50	$2,67 \cdot 10^{-4}$	-49,6	-47,5	-47,6	-48,2	$\pm 1,18462$
60	$3,20 \cdot 10^{-4}$	-54,8	-53,9	-52,0	-53,6	$\pm 1,42945$
70	$3,73 \cdot 10^{-4}$	-54,1	-53,3	-52,3	-53,2	$\pm 0,90185$

Lampiran C. Perhitungan limit deteksi

$$Y_{\text{LOD}} = a + 3SD$$

Y_{LOD} = beda potensial limit deteksi

a = beda potensial rata-rata blanko = 0 mV

SD = standard deviasi blanko = 3,650558

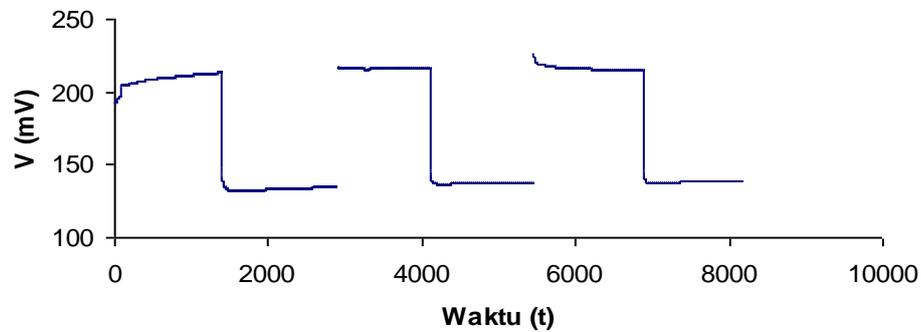
$$\begin{aligned} Y_{\text{LOD}} &= 0 + 3(3,650558) \\ &= 10,95167 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x &= (Y_{\text{LOD}} + 413,6)/-102,94 \\ &= (10,95167 + 41302)/-0,10294 \\ &= -4,12316 \end{aligned}$$

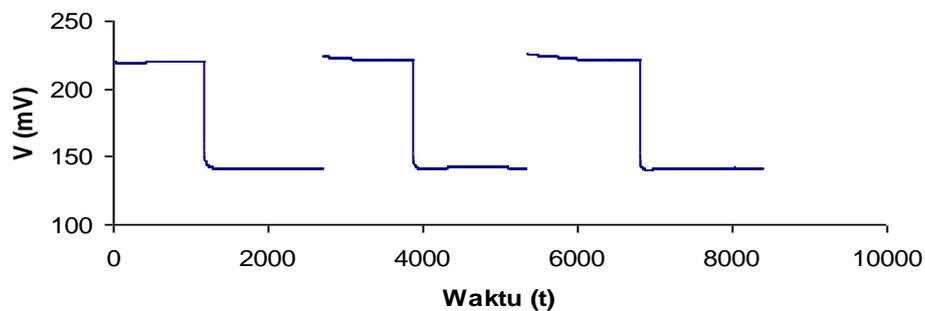
$$\begin{aligned} [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] &= \text{arc log } (-4,12316) \text{ M} \\ &= 7,5307 \times 10^{-5} \text{ M} \\ &= 14,12 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Lampiran D. Repeatibilitas elektroda grafit-epoksi-kaliksaren

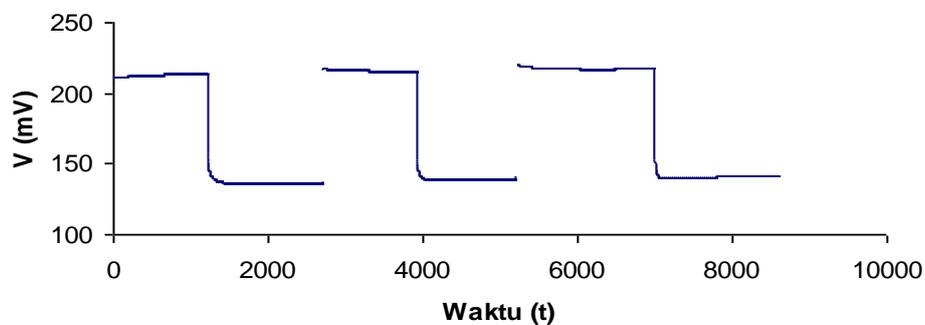
D.1 Kurva pengukuran repeatibilitas hari pertama



D.2 Kurva pengukuran repeatibilitas hari kedua



D.3 Kurva pengukuran repeatibilitas hari ketiga



D.4 Pengukuran repeatibilitas elektroda epoksi kaliksaren

Hari ke-	[Cu(NO ₃) ₂] (ppm)	ΔV (mVolt)			$\overline{\Delta V}$ (mV)	Standar Deviasi	Kv (%)
		1	2	3			
I	50	-74,0	-74,0	-75,0	-74,3	$\pm 0,57735$	0,78
II	50	-79,0	-80,0	-79,0	-79,3	$\pm 0,57735$	0,73
III	50	-77,0	-77,0	77,0	-77,0	0	0

Lampiran E. Data uji repeatibilitas elektroda kerja grafit-epoksi-kaliksaren.

E.1 Repeatibilitas elektroda kerja hari pertama hingga hari ketiga.

[Cu(NO ₃) ₂] (ppm)	$\overline{\Delta V}$ (mV)			$\overline{\Delta V}$ tot (mV)	Standar Deviasi	Kv (%)
	Hari I	Hari II	Hari III			
$\overline{\Delta V}$ (mV)	-74,3	-79,3	-77,0	-76,9	$\pm 2,503$	3.26

E.2 Repeatibilitas elektroda kerja dengan perhitungan rata-rata dari total semua pengukuran hari pertama hingga hari ketiga.

[Cu(NO ₃) ₂] (ppm)	Beda Potensial (mV)	$\overline{\Delta V}$ (mV)	Standar Deviasi	Kv (%)
50	-74,0			
50	-74,0			
50	-75,0			
50	-79,0			
50	-80,0	-76,9	$\pm 2,204793$	2,87
50	-79,0			
50	-77,0			
50	-77,0			
50	-77,0			

$$Kv = \left(\frac{SD}{\mu} \right) \times 100\%$$

dimana

SD = standar deviasi

μ = $\overline{\Delta V}$ = rata-rata beda potensial

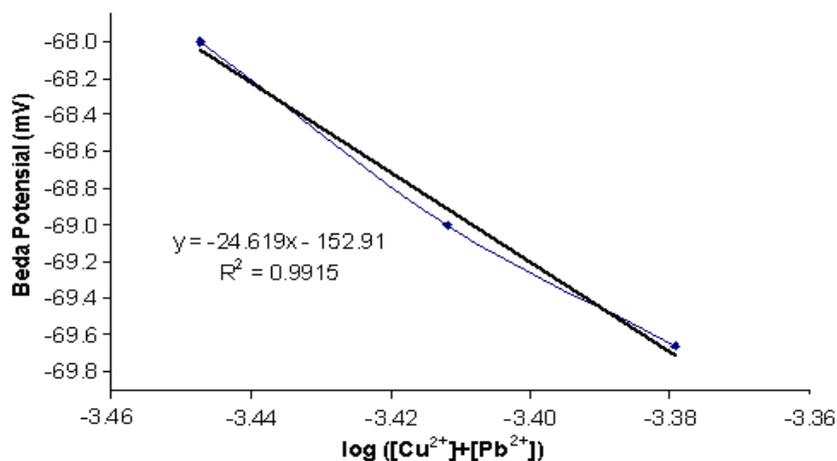
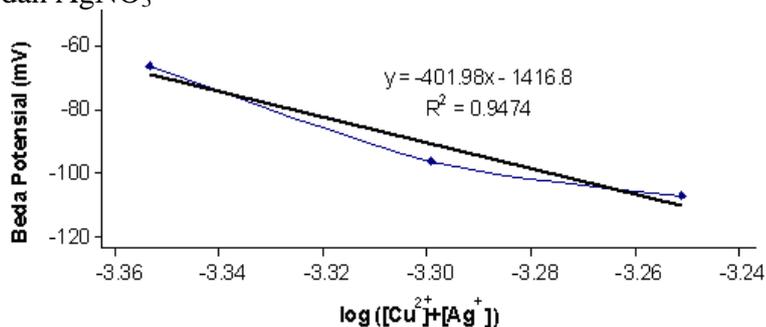
Lampiran F. Perhitungan selektivitas elektroda kerja grafit-epoksi-kaliksaren

F.1 Data uji selektivitas elektroda kerja dalam larutan campuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ (ppm)	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ M	$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (ppm)	$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ M	Log $([\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] + [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2])$	ΔV (mV)
50	$2.67 \cdot 10^{-4}$	30	$9.06 \cdot 10^{-5}$	1,90309	-68,0
50	$2.67 \cdot 10^{-4}$	40	$1.21 \cdot 10^{-4}$	1,95424	-69,0
50	$2.67 \cdot 10^{-4}$	50	$1.51 \cdot 10^{-4}$	2,00000	-69,7

F.2 Data uji selektivitas elektroda kerja dalam larutan campuran $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dan AgNO_3

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ (ppm)	$[\text{Cu}^{2+}]$ M	$[\text{AgNO}_3]$ (ppm)	$[\text{Ag}^+]$ M	Log $([\text{Cu}^{2+}] + [\text{Ag}^+])$	ΔV (mV)
50	$2.67 \cdot 10^{-4}$	30	$1,77 \cdot 10^{-4}$	-3.35340	-66,2
50	$2.67 \cdot 10^{-4}$	40	$2,35 \cdot 10^{-4}$	-3,29924	-96,2
50	$2.67 \cdot 10^{-4}$	50	$2,94 \cdot 10^{-4}$	-3,25108	-107,0

F.3 Grafik selektivitas elektroda grafit-epoksi-kaliksaren dalam larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ F.4 Grafik selektivitas elektroda grafit-epoksi-kaliksaren dalam larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dan AgNO_3 

F.4 Perhitungan nilai Kxy

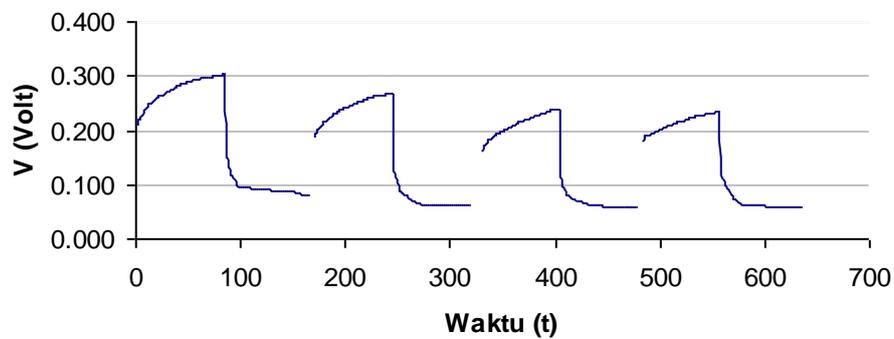
$$K_{xy} = \frac{10^{\left(\frac{E-K}{S}\right)} - a_x}{a_y^{(z_x/z_y)}}$$

$$K_{Cu^{2+}, Pb^{2+}} = \frac{10^{\left(\frac{(-69,7)-(-152,9)}{-24,62}\right)} - 2,67 \times 10^{-4}}{(1,51 \times 10^{-4})^{(2/2)}}$$

$$K_{Cu^{2+}, Pb^{2+}} = 0,96$$

$$K_{Cu^{2+}, Ag^+} = \frac{10^{\left(\frac{(-107,0)-(-1416,8)}{-401,98}\right)} - 2,67 \times 10^{-4}}{(2,94 \times 10^{-4})^{(2/1)}}$$

$$K_{Cu^{2+}, Ag^+} = 3292,06$$

F.5 Kurva dan data hasil pengulangan pengukuran larutan AgNO₃ 50 ppm

Lampiran G. *Life time* elektroda kerja epoksi-kaliksarenG.1 Pengukuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 ppm selama penelitian

Hari ke-	ΔV (mV)	$\overline{\Delta V}$ (mV)	Standar deviasi	Kv (%)
1	-74,33	-68613	$\pm 9,457$	13,78
13	-50,33			
21	-68,00			
23	-76,33			
30	69,67			
79	-73,00			