

SEMUNAR NASIONAL
PENINGKATAN MUTU MIPA DAN PENDIDIKAN MIPA
UNTUK MENDUKUNG IMPLEMENTASI KURIKULUM 2013



SEMUNAR NASIONAL
PENINGKATAN MUTU MIPA DAN
PENDIDIKAN MIPA UNTUK MENDUKUNG
IMPLEMENTASI KURIKULUM 2013

Singaraja, 30 November 2013

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS PENDIDIKAN GANESHA
(UNDIKSHA)



SEKRETARIAT PANITIA
FMIPA UNDIKSHA, JL. UDAYANA 11 SINGARAJA BALI
TELP. (0362) 25072 FAX. (0362) 25335
WEBSITE: (semnasmipa.undiksha.ac.id)

PEMBUATAN ELEKTRODA SELEKTIF ION FOSFAT DARI BAHAN KOMPOSIT GRAFIT-EPOKSI-KOBALT KLORIDA DAN KARAKTERISASINYA DALAM PENGUKURAN FOSFAT PADA SAMPEL TANAH MENGGUNAKAN TEKNIK *FLOW INJECTION ANALYSIS*

Siswoyo^{1*}, Nila Andriani¹, Zulfikar¹, Kahar Muzakhar²

Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Jember, Jember^{1*}

Jurusan Biologi FMIPA, Universitas Jember, Jember²

*email: siswoyo@unej.ac.id

Abstrak

Kandungan fosfat dalam tanah pertanian perlu untuk diketahui sebagai dasar untuk melakukan tindakan pemupukan agar tepat dosis dan tepat sasaran. Analisis fosfat umumnya dilakukan secara spektrometri yang memerlukan biaya relatif mahal baik untuk bahan kimia maupun untuk investasi alat, untuk itu perlu dilakukan kajian terhadap metode analisis dan detektor alternatif yang dapat digunakan untuk pengukuran kadar fosfat dalam tanah. Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan detektor potensiometri berbasis bahan komposit grafit-epoksi-kobalt klorida sebagai elektroda yang selektif terhadap ion fosfat. Komposisi ketiga bahan tersebut dioptimasi untuk dapat menghasilkan respon potensial dari elektroda yang proporsional terhadap konsentrasi fosfat dalam larutan. Optimasi lainnya yang dilakukan adalah optimasi pH dan konsentrasi buffer. Elektroda hasil optimasi dengan rasio perbandingan berat grafit dan kobalt klorida 3:1 menunjukkan respon yang linear dengan koefisien korelasi sebesar 0,962 dan limit deteksi sebesar 0,124 ppm serta sensitifitas sebesar 7,890 mV/dekade. Elektroda bekerja optimal pada kondisi larutan buffer dengan pH 3 dan konsentrasi 4×10^{-4} M. Aplikasi pada teknik *flow injection analysis* menunjukkan bahwa elektroda bekerja dengan baik pada laju alir sebesar 0,5 mL/menit.

Kata-kata kunci: elektroda selektif ion, analisis tanah, potensiometri, kobalt klorida, fosfat.

1. Pendahuluan

Penerapan teknologi perlakuan seragam atau Uniform Rate Technology (URT) dalam pemupukan lahan pertanian terbukti telah memperlihatkan beberapa hal yang tidak menguntungkan, misalnya polusi terhadap lingkungan, penurunan kualitas tanah, dan berujung pada penurunan produktivitas. Perlakuan dosis pupuk seragam yang tidak memperhatikan produktivitas lahan menyebabkan respon penerimaan dosis pupuk akan berbeda-beda. Akan terdapat tanaman yang menerima dosis pupuk kurang dari yang dibutuhkan dan terdapat pula tanaman yang akan menerima dosis melebihi dosis yang dibutuhkan. Kedua kondisi tersebut semestinya bisa dihindari jika tersedia cukup informasi dan karakteristik lahan dan tanamannya (Radite, 2001).

Salah satu teknologi yang dapat diterapkan untuk menggantikan teknologi URT adalah teknologi perlakuan tidak seragam atau VRT (Variable Rate Technology) yang merupakan bagian dari konsep pertanian presisi, yaitu suatu konsep penggunaan informasi lahan untuk mengatur input produksi secara tepat, yang dapat digunakan untuk mengetahui karakteristik tanah dan tanaman dan untuk

mengoptimalkan input produksi sampai pada porsi yang terkecil (Searcy, 1997).

Pertanian presisi memerlukan dukungan teknologi informasi, otomatisasi, dan juga teknologi sensor dalam implementasinya. Diperlukan sensor untuk pengukuran parameter fisik (suhu, kelembaban, arah/laju angin) dan juga sensor kimiawi (pH, makro/mikro nutrien, polutan). Dilaporkan bahwa jenis sensor yang telah banyak dibuat dan dikembangkan sebagai aplikasi pertanian presisi adalah temperatur tanah, pH tanah, kelembaban (moisture) tanah sedangkan untuk sensor deteksi unsur hara makro tanah seperti N, P, K belum begitu banyak dibuat. Salah satu yang telah dikembangkan adalah sensor ion nitrat dengan menggunakan teknologi thick film dan teknologi semikonduktor dengan polipirol sebagai bahan aktifnya (Manurung et al., 2011). Dalam upaya implementasi pertanian presisi beberapa peneliti telah melakukan upaya dalam pemantauan tanah pertanian terkait dengan kondisi kandungan unsur hara/nutrien. Salah satu upaya pemantauan kondisi lahan pertanian adalah pengukuran tingkat kadar unsur hara utama (N,P,K) yang terkandung di dalam tanah dengan menggunakan teknologi sensor baik yang

bekerja secara voltametri, potensiometri, kolorimetri, maupun secara biologi (biosensor). Kajian komprehensif terhadap sistem deteksi senyawa N dan P sebagai bagian dari sistem pertanian presisi telah dilaporkan (Sinfield et al., 2010), sementara itu khusus untuk aplikasi sensor potensiometri/ESI juga telah dilaporkan bahwa sifat fisik sampel tanah yang bervariasi merupakan kendala utama yang menimbulkan hasil pengukuran yang kurang reliable terutama untuk nitrat dan natrium yang masih perlu kajian lebih lanjut (Adamchuk et al., 2005).

Tulisan ini ingin melaporkan sebuah upaya pengembangan sensor potensiometri untuk mengukur kadar fosfat dalam tanah pertanian, dan merupakan bagian dari upaya yang lebih besar dalam pengembangan sistem pengukuran untuk mendukung proses identifikasi dan karakterisasi tanah pertanian secara potensiometri dengan menggunakan elektroda selektif ion. Upaya ini diharapkan menjadi langkah awal dalam implementasi sistem pertanian presisi untuk dapat meningkatkan produktifitas pertanian namun juga dapat mengendalikan dampak negatif terhadap lingkungan.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan adalah KCl (EMerck), cobalt(II) klorida heksahidrat (KgaAMerck), epoksi araldite, lykal, kawat tembaga, grafit, kalsium klorida, kalium hidroksida (E-Merck), asam klorida, kalium hidrogen ptalat (Riedel-de Hæn), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (E-Merck), sampel tanah diambil dari lahan Agrotechnopark Universitas Jember di Tegalboto. Semua bahan kimia langsung digunakan sesuai dengan *grade* dari produsennya, tanpa melalui proses pemurnian terlebih dahulu. Alat yang digunakan adalah pH/mV meter portable (Jenway), multimeter digital (Sanwa PC500) yang dilengkapi dengan software PCLink untuk koneksi dengan komputer (PC/Laptop), elektrode referensi Ag/AgCl (Elit), dan *home-made* mini elektroda Ag/AgCl (untuk digunakan dalam sistem *flow*).

2.2 Pembuatan Elektroda

Sejumlah kobalt (II) klorida hexahidrat ditambahkan kedalam sejumlah tertentu grafit dan epoksi araldite. Campuran tersebut kemudian dimasukkan kedalam lykal yang telah didesain sedemikian rupa yang telah dilengkapi dengan kawat tembaga. Komposisi campuran divariasi

dimana jumlah epoksi dibuat konstan yakni 0,40 gram, sedangkan jumlah grafit dan kobalt klorida dibuat dengan perbandingan tertentu (Tabel 1).

Tabel 1: Variasi komposisi epoksi, grafit dan kobalt klorida sebagai komponen penyusun elektroda

No	Massa komponen (gram)			Rasio
	Epoksi araldite	Grafit	Kobalt Klorida	
E11	0,40	0,30	0,30	1/1
E21	0,40	0,40	0,20	2/1
E31	0,40	0,45	0,15	3/1
E41	0,40	0,48	0,12	4/1

2.3 Optimasi Larutan Bufer

Optimasi larutan bufer ptalat dilakukan untuk memperoleh larutan bufer yang menghasilkan respon potensial terbaik ketika digunakan sebagai media elektrolit pada pengukuran fosfat dengan elektroda epoksi-grafit-kobalt klorida pada sistem *batch*. Variasi pH dan konsentrasi ptalat diuji sehingga diperoleh pH dan konsentrasi bufer yang optimum.

2.4 Optimasi Laju Alir

Optimasi laju alir dilakukan dengan melakukan variasi terhadap laju alir larutan bufer pada 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 dan 3,0 mL/min. Konsentrasi dan pH bufer yang digunakan adalah pH dan konsentrasi optimum. Volume sampel yang diinjeksikan sebanyak 100 μL .

2.5 Karakterisasi Metode Pengukuran

Kinerja elektroda yang dibuat dan sistem pengukuran berbasis FIA dievaluasi sensitifitas dan limit deteksinya. Sensitifitas diukur berdasar kemiringan kurva kalibrasi linera hubungan antara log konsentrasi dengan potensial elektroda yang terukur. Sementara itu limit deteksi dievaluasi dengan mengukur larutan blanko sebanyak 10 kali untuk kemudian dihitung standar deviasi dan limit deteksinya ditentukan dengan menggunakan persamaan kurva kalibrasi yang diperoleh dari sederetan larutan standar fosfat.

2.6 Pengukuran Fosfat Sampel Tanah

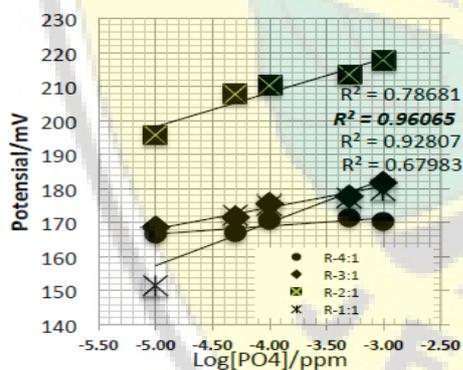
Sebanyak 20 g tanah dimasukan ke dalam gelas kimia, kemudian ditambahkan aquades atau larutan CaCl_2 0,01 M sebanyak 100 mL dan dilakukan pengadukan selama 30 menit. Campuran ini kemudian disaring dengan kertas saring, filtratnya ditampung untuk diukur secara *flow injection analysis* menggunakan elektroda yang telah disiapkan. Sebelum dilakukan pengukuran terhadap sampel tanah ini, kurva kalibrasi elektroda dibuat terlebih dahulu dengan mengalirkan sederetan

larutan standar fosfat pada sistem *flow injection analysis*.

3. Hasil dan Pembahasan

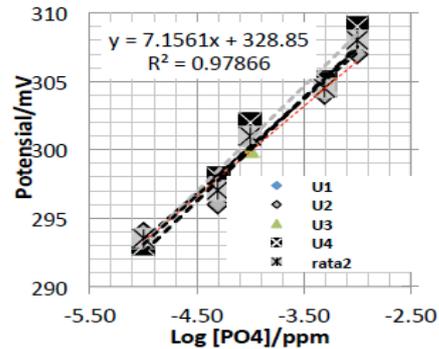
3.1 Optimasi Komposisi Elektroda

Hasil pengujian terhadap setiap komposisi elektroda menunjukkan bahwa elektroda dengan komposisi grafit dan kobalt klorida dengan perbandingan 3:1 memberikan hasil yang terbaik yaitu menghasilkan korelasi terbaik antara potensial yang dihasilkan dengan sederetan konsentrasi fosfat (Gambar 1). Komposisi 3:1 merupakan komposisi optimum yang memiliki derajat kekuatan komposit yang baik namun tetap memiliki kemampuan merespon analit fosfat yang cukup memadai. Dari pengamatan terhadap kondisi fisik elektroda yang dibuat ternyata menunjukkan bahwa semakin tinggi kadar grafit kualitas fisik elektroda tidak kuat, mudah rontok dan larut dalam ciran bufer, sehingga sangat mengganggu kestabilan nilai potensial yang dihasilkan. Sementara itu komposisi yang lebih kaya kobalt kloridanya memberikan respon potensial yang proporsional (korelasinya baik) pada range konsentrasi analit yang sempit, yaitu hanya bekerja baik pada konsentrasi sedang, menjadi kurang baik pada konsentrasi rendah atau tinggi.



Gambar 1. Profil respons potensial elektroda pada berbagai rasio material penyusunnya. (R-4:1; R-3:1; R-2:1; R-1:1)

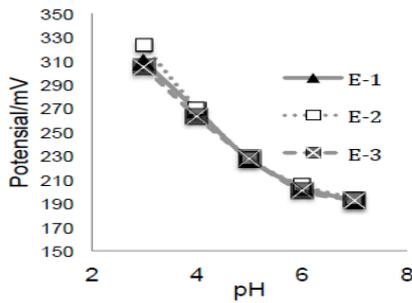
Hasil pengujian stabilitas respon elektroda yang tersusun dari komposisi 3:1 tersebut memberikan hasil yang baik terbukti dari pengujian dengan sederetan larutan standar fosfat yang dilakukan sebanyak empat kali memberikan respon potensial yang relatif stabil. Hasil rata-rata dari keempat kali pengujian menunjukkan respon yang linear antara $\log[\text{konsentrasi fosfat}]$ dengan potensial elektroda (Gambar 2) dengan koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,979.



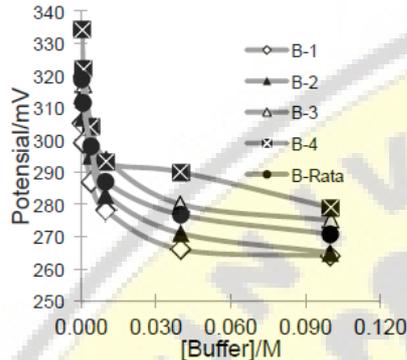
Gambar 2. Hubungan antara pH larutan bufer ptalat sebagai elektrolit dengan respon potensial elektroda yang diuji pada larutan standar fosfat 5×10^{-4} M.

3.2 Optimasi Larutan Bufer

Sebagai salah satu bentuk sel elektrokimia, sistem potensiometri dalam penelitian ini yang terdiri dari elektroda kerja atau elektroda indikator, elektroda referensi, larutan elektrolit dimana didalamnya terlarut analit yang akan diukur, sangat tergantung pada kesesuaian larutan elektrolit baik sebagai media penghantar listrik yang menghubungkan antar bagian (elektroda kerja, elektroda referensi, analit), maupun sebagai media pelarut analit yang ingin diukur. Larutan bufer ptalat digunakan sebagai elektrolit dalam penelitian ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan peneliti sebelumnya (Meruva and Meyerhoff, 1996; Chen et al., 1997). Hasil pengujian terhadap sederetan larutan bufer ptalat pada berbagai konsentrasi dan nilai pH menunjukkan bahwa elektroda selektif ion berbasis grafit-kobalt klorida secara umum bekerja dengan baik pada konsentrasi bufer yang rendah dan pada pH asam, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4. Pada pH yang tinggi (netral) ternyata elektroda respon potensial yang relatif rendah, pH optimum yang diperoleh dalam penelitian ini adalah pH 3. Sementara itu konsentrasi bufer terbaik yang memberikan respon terbaik adalah bufer yang paling rendah konsentrasinya yaitu 4×10^{-4} M, pada konsentrasi yang lebih tinggi ternyata respon elektroda semakin menurun. Hal ini belum diketahui secara pasti apakah terkait dengan kesetimbangan ion fosfat yang terpengaruh dengan pH elektrolit atau terjadi interaksi denganelektroda grafit-kobalt klorida yang pada akhirnya berpengaruh pada kemampuan respon potensialnya.



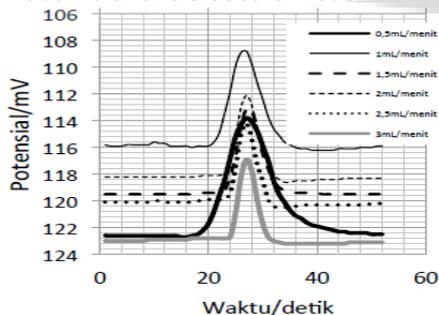
Gambar 3. Hubungan antara konsentrasi larutan buffer pialat sebagai elektrolit dengan respon potensial elektroda yang diuji pada larutan standar fosfat 5×10^{-4} M.



Gambar 4. Hubungan antara konsentrasi larutan buffer pialat sebagai elektrolit dengan respon potensial elektroda yang diuji pada larutan estándar fosfat 5×10^{-4} M.

3.3 Optimasi Laju Alir

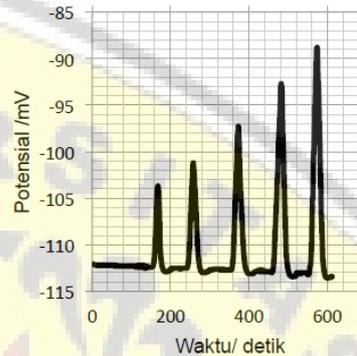
Optimasi laju alir dilakukan dengan mengevaluasi profil respon potensial elektroda pada laju alir sebesar 0,5 mL/menit sampai dengan 3 mL/menit. Hasil evaluasi laju alir tersebut dapat dilihat pada Gambar 5. Dapat dinyatakan bahwa laju alir terendah yang dilakukan dalam penelitian ini yaitu 0,5mL/menit merupakan laju alir optimum, dimana pada laju alir tersebut telah menghasilkan respon potensial yang paling baik. Kriteria terbaik disini berdasar pada besarnya selisih antara potensial *baseline* dengan potensial puncak (Gambar 5), disamping juga profil kualitas kurva (hubungan antara laju alir dengan potensial) yang baik yang mencerminkan bentuk yang mudah dianalisis secara visual.



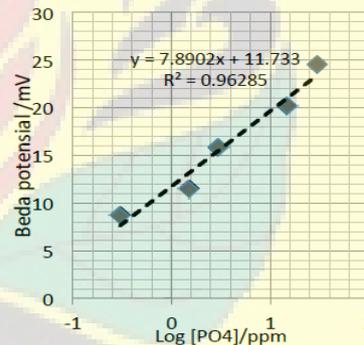
Gambar 5. Variasi laju alir cairan pembawa yang mempengaruhi respon potensial elektroda terhadap konsentrasi fosfat.

3.4 Karakterisasi Kinerja Metode Pengukuran

Pengujian elektroda pada sistem FIA dengan menggunakan beberapa parameter optimum yang telah diperoleh dalam langkah sebelumnya dan mengaplikasikannya pada analisis tiga jenis sampel tanah, telah menunjukkan bahwa elektroda epoksi-grafit-kobalt klorida secara umum mampu dan layak digunakan sebagai metode pengukuran alternatif yang lebih sederhana dibanding metode standar yang umum digunakan.



Gambar 6. Profil kurva FIA dengan elektroda grafit kobalt klorida pada berbagai konsentrasi larutan standar.



Gambar 7. Kurva kalibrasi yang diturunkan dari pengukuran sederet larutan standar fosfat sebagaimana hasil pada Gambar 6.

Pengukuran larutan standar fosfat dalam sistem FIA memberikan kualitas pengukuran yang baik (Gambar 6) yang ditunjukkan dengan profil kurva potensial yang proporsional dengan konsentrasi larutan standar. Sehingga kurva kalibrasi dalam sistem FIA (Gambar 7) relatif tidak menunjukkan perbedaan dengan kurva kalibrasi dalam sistem *batch* (Gambar 2).

Tabel 2: Hasil analisis terhadap 3 jenis tanah yang diekstrak dengan aquades (Aq), CaCl₂ (Ca-x), dan diukur dengan sistem FIA

Ekst	Tanah A		Tanah B		Tanah C	
	ΔV	ppm	ΔV	ppm	ΔV	ppm
Aq	14.20	2.056	22.70	24.568	19.40	9.378
	14.40	2.180	22.60	23.861	18.40	7.004
	14.70	2.379	22.60	23.861	18.90	8.105
Ca-1	9.50	0.522	14.00	1.940	11.90	1.051
	9.70	0.553	14.60	2.311	13.70	1.777
	9.70	0.553	14.30	2.117	12.10	1.114
Ca-2	9.80	0.569	14.80	2.450	15.40	2.918
	10.00	0.604	14.80	2.450	16.00	3.477
	9.80	0.569	15.00	2.597	15.50	3.005
Ca-3	10.00	0.604	14.30	2.117	15.50	3.005
	10.00	0.604	14.50	2.244	15.60	3.094
	9.00	0.451	14.70	2.379	15.40	2.918

Dari hasil tersebut dapat dinyatakan bahwa sistem pengukuran ini memiliki sensitifitas sebesar 7,890 mV/dekade dengan koefisien korelasi sebesar 0,96. Pengukuran limit deteksi dalam sistem FIA ternyata menghasilkan nilai sebesar 0,124 ppm. Memperhatikan nilai sensitifitas elektroda sangat jelas kelihatan bahwa elektroda ini memiliki sifat yang menyimpang dari persamaan Nerst atau dapat dikatakan respon potensialnya bukan Nerstian namun "under Nerstian". Hal ini mungkin disebabkan keberadaan epoksi yang mengganggu sifat elektroda sehingga jauh dari sifat Nerstian. Aplikasi sistem pengukuran pada tiga jenis sampel tanah yang diekstrak dengan aquades dan CaCl₂ menunjukkan hasil yang relatif konsisten dalam setiap ulangan (Tabel 2), meskipun diperoleh kenyataan bahwa ekstraksi dengan aquades menunjukkan hasil yang relatif lebih besar dibandingkan dengan ekstraksi yang menggunakan CaCl₂. Perlu dikaji lebih lanjut apakah hasil analisis yang lebih tinggi dengan ekstrak aquades benar-benar merupakan indikasi bahwa aquades memiliki kemampuan ekstraksi yang lebih baik dari CaCl₂ atau sebaliknya hasil tersebut sebenarnya mengandung sumbu dari komponen dalam tanah yang menjadi interferensi positif bagi pengukuran fosfat. Disamping itu untuk lebih menjamin validitas hasil pengukuran yang menggunakan elektroda epoksi-grafit-kobalt klorida masih diperlukan uji perbandingan dengan metode standar, misalnya spektrofotometri.

4. Simpulan dan Saran

Secara umum elektroda yang dibuat dari epoksi-grafit-elektrode memperlihatkan

kemampuannya untuk digunakan sebagai sensor pengukur ion fosfat secara potensiometri. Sejauh ini diperoleh hasil bahwa komposisi elektroda yang optimum adalah 3:1 untuk grafit dan kobalt klorida. Elektroda memberikan respon potensial optimum ketika digunakan pada larutan bufer dengan pH 3 dan konsentrasi ftalat sebesar 4x10⁻⁴M. Laju alir optimum untuk sistem FIA adalah 0,5mL/menit. Perlu dilakukan kajian lebih mendalam terhadap karakter *under Nerstian* dari elektroda yang dihasilkan, selain itu perlu dicari ekstrakan lain yang sesuai dengan metode analisis potensiometri.

5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ditlitabmas-DIKTI dan Universitas Jember yang telah memberikan dukungan finansial melalui Hibah Desentralisasi Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi tahun 2012- 2013.

6. Pustaka

- Adamchuk, V.I., Lund, E.D., Sethuramasamyraja, B., Morgan, M.T., Dobermann, A., Marx, D.B. (2005). Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion selective electrodes. *Comp. Elect. In Agri.* 48: 272-294.
- Chen, Z., Marco, R.D., and Alexander, P.W. (1997). Flow-injection Potentiometric Detection of Phosphates Using a Metallic Cobalt Wire Ion-selective Electrode. *Analytical Comm.* 34: 93-95.
- Manurung R.V., Debataraja, A., Hiskia. (2011). Rancang bangun rangkaian pengkondisi sinyal untuk sensor deteksi kandungan nitrat. *Makara Teknologi.* 15:1: 39-44.
- Meruva, R.K., Meyerhoff, M.E. (1996). Mixed Potential Response Mechanism of Cobalt Electrodes toward Inorganic Phosphate. *Anal. Chem.* 68: 2022-2026.
- Radite, P.A.S. (2001). Development of Variable Rate Granular Applicator for Paddy Field. Research report on Precision Agriculture Research Project. BRAIN-Kyoto University, Japan.
- Searcy, S.W. (1997). Precision Farming: A New Approach to Crop Management. Texas: Texas Agricultural Extension Service. College Station.
- Sinfield, J.V., Fagerman, D., Colic, O. (2010). Evaluation of sensing technologies for on-the-go detection of macro nutrients in cultivated soils. *Comp. Elect. In Agri.* 70:118.