

# PENENTUAN KONSTANTA KESTABILAN KOMPLEKS ION LOGAM La(III), Ce(III) DAN Cu(II) DENGAN LIGAN N,N'-DIKARBOKSIMETIL-DIAZA-18-CROWN-6 SECARA TITRASI POTENSIOMETRI

By: Suyanta, Sunarto, Lis Permanasari, Ari R, Desi, Nur J.

The aim of this research are to determine the stability constants of complexes La(III), Ce(III) and Cu(II) metal ion with N,N'-dicarboxymethyldiaza-18-crown-6 in different concentration of background electrolyte KNO<sub>3</sub>. The stability constants of complexes La(III), Ce(III) and Cu(II) metal ion with N,N'-dycarboxymethyldiaza-18-crown-6 were used by potentiometric titration. Background electrolyte concentration investigated were 0.0005 M, 0.001 M, and 0.005 M. In the singular system titration a hundred mL of solutions containing 0.0001 M N,N'-dycarboxymethyldiaza-18-crown-6 were added by 0.00813 M HNO<sub>3</sub> to decrease the pH into 3. The solutions were then titrated with 0.00794 M KOH until the pH reached 7. Then in binary system titration a hundred mL of solutions containing 0.0001 M N,N'-dycarboxymethyl diaza-18-crown-6 and 0.0001 M La(III) metal ion were added by 0.00813 M HNO<sub>3</sub> to decrease the pH into 3. The solutions were then titrated with 0.00794 M KOH until the pH reached 7. Each addition of volume(mL) KOH and pH at equilibrium condition were noted. Data of titration are pH and volume KOH plotted relation between pH versus [H<sup>+</sup>] and between pH versus fit was performed by modelling the data using GRFIT reached obtained the best line and exact K value. The results of this research show that hydrolysis constants of N,N'-dycarboxymethyldiaza-18-crow-6 ligand in addition of 0.0005 M, 0.001 M, and 0.005 M KNO<sub>3</sub> are  $10^{1.61}$ ,  $10^{-1.58}$ , dan  $10^{-1.58}$  and stability constants for formation of complexes La(III) ion metal with N,N'-dycarboxymethyl-diaza-18-crown-6 ligand in addition of 0.0005 M, 0.001 M, and 0.005 M KNO<sub>3</sub> are  $10^{1.02}$ ,  $10^{1.12}$ , dan  $10^{1.32}$  for Lantahnum,  $10^{1.123}$ ,  $10^{1.223}$ ,  $10^{1.323}$  for cerium and  $10^{1.294}$ ,  $10^{1.594}$ ,  $10^{1.694}$  for copper.

Key word: stability constants of complexes La(III), Ce(III) and Cu(II), N,N'-dycarboxymethyldiaza-18-crown-6

## A. Pendahuluan

Telah banyak dikembangkan teknik untuk mendeteksi lantanum dengan menggunakan instrumen seperti spektrofotometer UV-VIS, spektrofotometer serapan atom (AAS), *Inductive Coupled Plasma - Mass Spectrophotometer* (ICP-MS) dan *Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrophotometer* (ICP-AES). Metode spektrofotometri UV-VIS kurang selektif untuk penentuan unsur-unsur tanah jarang, karena panjang gelombang unsur-unsur tanah jarang sangat berimpit (Sukarna, 1995). Metode spektrofotometri serapan atom kurang sensitif untuk penentuan lantanum karena batas deteksi yang tinggi, yaitu sekitar 800 – 900 ppm (Anonim, 1998). Metode *Inductive Coupled Plasma - Mass Spectroscopy* dan *Inductive*

*Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*, memerlukan alat yang sangat mahal (Shibata, 1991), sehingga ketersediaannya sangat terbatas, terutama di Indonesia. Karena keterbatasan beberapa metode yang ada, maka diperlukan metode lain untuk penentuan lantanum yang lebih baik. Oleh karena itu, yang menjadi permasalahan adalah mencari metode yang baik untuk penentuan lantanum.

Metode potensiometri dengan penggunaan elektroda selektif ion (ESI) sebagai elektroda kerja, telah banyak dikembangkan hingga akhir abad 20. Metode ini diyakini merupakan metode analisis yang cukup murah dan praktis, namun dapat memberikan sensitivitas dan selektivitas yang cukup baik. Choudhury dkk (1996) membuat elektroda samarium yang

cukup selektif terhadap gangguan ion-ion lain dan diperoleh batas deteksi hingga konsentrasi samarium  $10^{-7}$  M. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dikembangkan elektroda selektif ion lantanum bertipe tabung, dengan sistem larutan dalam (*inner solution*). Tipe ini dipilih karena yang paling banyak dikembangkan dan paling banyak diperjualbelikan. Komponen membran sangat menentukan kemampuan atau kinerja suatu elektroda selektif. Oleh karena itu, pemilihan bahan aktif dan komposisi membran merupakan hal yang penting agar dapat memberikan kemampuan sensor potensial yang terbaik.

Berdasarkan beberapa hasil penelitian akhir secara umum membran elektroda terdiri dari senyawa berpori, yang di dalamnya mengandung ligan/ionofor (sebagai *carrier / pembawa*). Senyawa 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoksaasiklooktadekan-N,N'-diasetat (DACDA) dan N,N'-bis-metoksi metil-1,10-diaza-18-crown-6 (DMDA18C6) merupakan senyawa makrosiklis yang dipakai untuk pengkompleks yang cukup selektif (Chang, 1983), terutama untuk ion logam lantanida. Oleh karena itu, DACDA dan DMDA18C6 akan dipakai sebagai ionofor dalam membran berpori polivinil klorida (PVC). Untuk meningkatkan kemampuan membran PVC perlu ditambahkan zat pemlastis nitrofenil oktil eter (NPOE), anion tanding kalium tetrakis-klorofenil borat (KTCBP) dan pelarut organik tetrahidrofuran (THF) (Choudhury dkk, 1996).

Mekanisme dasar respon potensial dalam elektroda selektif ion ditentukan dari reaksi kompleksasi antara ion logam dan ionofor/bahan aktif membrane. Oleh sebab itu perlu dilihat besaran tetapan kompleksasi ion logam dengan senyawa aktif, dalam hal ini antara ligan N,N'-dicarboxymethyldiaza-18-crown-6 dengan berbagai ion logam, terutama ion logam lantanum.

Beberapa metode yang digunakan untuk menentukan konstanta kestabilan diantaranya adalah analisis radioisotop, spektroskopi dan titrasi potensiometri. Titrasi potensiometri

banyak dipilih karena metode ini relatif mudah dan murah serta dapat digunakan untuk mengukur aktivitas zat. Titrasi potensiometri adalah titrasi yang titik akhirnya ditentukan dengan pengukuran potensial elektroda (Daintith, J., 1990:355).

Metode ini digunakan karena kesetimbangan kompleks yang bersangkutan dipengaruhi oleh pH dimana dalam reaksi tersebut akan terjadi kenaikan atau penurunan aktivitas ion hidrogen. Apabila dibandingkan dengan cara lain, metode titrasi potensiometri memiliki beberapa keuntungan sebagai berikut (Suyono Wiryoatmoko, 1988:248-252)

1. Dapat digunakan untuk larutan-larutan berwarna yang jika dititrasi dengan cara biasa sulit untuk menentukan perubahan warna.
2. Titrasi potensiometri sangat diperlukan bila tidak ditemukan indikator yang cocok.
3. Dapat digunakan untuk titrasi dalam media bebas air.
4. Menghilangkan fakta subjektif dalam menentukan perubahan warna indikator yang cocok dan tidak diperlukan lagi koreksi indikator blangko.
5. Titrasi potensiometri dapat digunakan untuk titrasi asam basa, pengendapan, kompleks dan reduksi-oksidasi.

Data yang terkumpul dari penelitian berupa hubungan antara pH dengan konsentrasi  $[H^+]$  menggunakan metode titrasi potensiometri diselesaikan dengan bantuan *software GRFIT* (Ludwig, 1992) untuk menentukan konstanta kestabilan logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6. Metode **GRFIT** dipilih untuk penentuan konstanta kestabilan dalam penelitian ini karena penggunaannya relatif mudah dan dapat menghasilkan grafik yang halus.

## B. Cara Penelitian

Titrasi dilakukan minimal tiga kali untuk setiap sistem yang diamati agar memperoleh hasil yang lebih valid. Titrasi dilakukan terhadap dua sistem, sistem singular dan biner. Sistem singular hanya berisi larutan tunggal La(III)

atau N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6. Sistem biner terdiri atas kompleks ion logam La(III) dengan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6

**a). Titrasi sistem singular untuk penentuan konstanta hidrolisis N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6**

Titrasi terhadap sistem singular dilakukan dengan menitrasi larutan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 atau La(III) dalam 0,0005 M elektrolit pendukung (KNO<sub>3</sub>). Titrasi ini bertujuan untuk menentukan reaksi dan konstanta hidrolisis N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6. Adapun prosedur titrasinya adalah sebagai berikut:

- Dimasukkan 10 mL larutan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 0,001 M dan 5 mL 0,0005 M KNO<sub>3</sub> ke dalam erlenmeyer
- Larutan tersebut diaduk dengan menggunakan *magnetic stirer* minimal 2 jam kemudian catat pH awalnya.
- pH larutan tersebut diturunkan menggunakan 0,00813 M HNO<sub>3</sub> sampai pH sekitar 3, catat volume HNO<sub>3</sub> yang ditambahkan dan larutan tetap diaduk menggunakan *magnetic stirer*. Sistem dibiarkan setimbang kira-kira 1 jam.
- Larutan dititrasi dengan menggunakan 0,00794 M KOH tetes demi tetes sampai pH mencapai sekitar 7. setiap masing-masing penambahan basa (volume KOH yang ditambahkan), pH dimonitor sampai sistem setimbang. Jika menggunakan alat titrasi otomatis yang dikontrol menggunakan komputer, perubahan tersebut dapat tercapai dalam waktu 20–30 menit. Langkah a sampai d diulang dengan menggunakan elektrolit pendukung 0,001 M dan 0,005 M

Data yang diperoleh dari titrasi ini adalah pH dan volume KOH yang ditambahkan. Untuk keperluan analisis data yang dibutuhkan adalah grafik hubungan pH dengan [H<sup>+</sup>] yang ditambahkan serta hubungan antara pH dengan fit (dimodel dengan **GRFIT**). Data tersebut diolah menggunakan *software GRFIT* untuk memperoleh reaksi hidrolisis N,N'-

dikarboksimetildiaza-18-crown-6 beserta konstanta hidrolisisnya.

**b). Titrasi sistem biner untuk penentuan konstanta kestabilan kompleks**

Sistem ini dititrasi menggunakan cara yang sama dengan titrasi sistem singular. Perbedaan hanya pada komposisi larutan dalam sistem. Sistem biner ini merupakan 100 mL larutan yang terdiri dari 0,0001 M ion logam La<sup>3+</sup> dengan 0,001 M N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6. Larutan tersebut dibuat dengan cara melarutkan 1 mL La<sup>3+</sup> 0,01 M dengan 10 mL N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 0,001 M serta 5 ml KNO<sub>3</sub> 0,0005 M. Titrasi pada sistem biner ini diulang dengan menggunakan KNO<sub>3</sub> 0,001 M dan 0,005 M. Titrasi ini dilaksanakan untuk menentukan kompleks dan konstanta pembentukan kompleks antara N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 dengan ion logam La<sup>3+</sup>.

**c. Teknik Analisis Data**

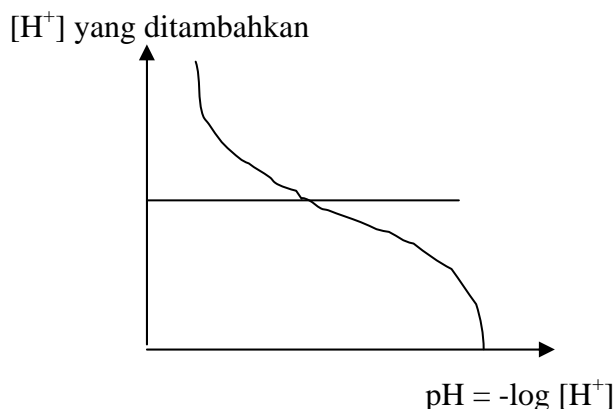
Banyaknya ion H<sup>+</sup> bebas (free) dalam larutan ditunjukkan oleh pH. Apabila [H<sup>+</sup>] yang ditunjukkan oleh pH lebih besar [H<sup>+</sup>] yang ditambahkan berarti ada ion H<sup>+</sup> yang lepas atau terdisosiasi akibat reaksi yang terjadi. Suatu contoh untuk titrasi sistem singular, H<sup>+</sup> tersebut berasal dari disosiasi N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6.

$$[H^+]_{\text{total free}} = [H^+]_{\text{ditambahkan}} + [H^+]_{\text{dissosiasi}}$$

Sebaliknya, bila [H<sup>+</sup>] dari pH lebih kecil dari pada [H<sup>+</sup>] yang ditambahkan berarti ada ion H<sup>+</sup> yang diikat oleh sistem. Untuk sistem singular, sebagai contoh ion H<sup>+</sup> tersebut diikat oleh N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 dan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 menjadi terprotonasi.

$$[H^+]_{\text{total free}} = [H^+]_{\text{ditambahkan}} - [H^+]_{\text{diikat}}$$

Data dari sistem pertama berupa hubungan antar pH dan [H<sup>+</sup>] yang ditambahkan dalam sistem



Gambar 1. Kurva hubungan antara pH dengan  $[H^+]$

Konsentrasi  $[H^+]$  dapat ditentukan sebagai berikut:

1. pH awal larutan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 diasumsikan tanpa penambahan *background elektrolit* (elektrolit medium) dengan mengasumsikan  $[H^+]$  yang ditambahkan adalah 0.
2. Saat penambahan 0,00813 M  $HNO_3$  dengan volume tertentu untuk menurunkan pH sampai sekitar 3, maka jumlah mol  $H^+$  yang ditambahkan diketahui sehingga konsentrasi  $H^+$  yang ditambahkan diketahui.
3. Titrasi dengan KOH menunjukkan bahwa semakin banyak KOH yang ditambahkan  $[H^+]$  dalam larutan semakin menurun.

Data hasil pengamatan yang berupa penambahan volum KOH dan pH yang kemudian di hitung  $[H^+]$  (tabel 1) tersebut kemudian diproses dengan bantuan program komputer **GRFIT** (Ludwig, 1992). Hasil proses terhadap data titrasi sistem singular berupa reaksi protonasi dan deprotonasi N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 serta konstanta kestabilan masing-masing reaksi tersebut.

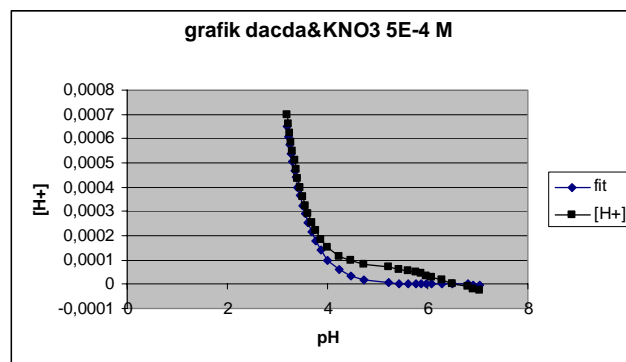
Hasil dari model terhadap titrasi sistem singular ini dijadikan parameter tetap untuk memproses data titrasi sistem biner. Selain itu, untuk memodel titrasi nya reaksi hidrolisis ion logam La(III) serta konstanta kestabilannya juga dijadikan parameter tetap untuk memodel data sistem biner ini. Reaksi pembentukan kompleks

antar masing-masing ion logam dan konstanta kestabilannya dioptimasi sampai didapatkan fit yang baik terhadap data eksperimen titrasi kedua. Hasil optimasi akhir tersebut berupa reaksi pengompleksan dan konsanta kestabilan reaksi-reaksi tersebut.

### C. Hasil Penelitian dan Pembahasan

a. Hasil titrasi sistem singular untuk penentuan konstanta hidrolisis N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6

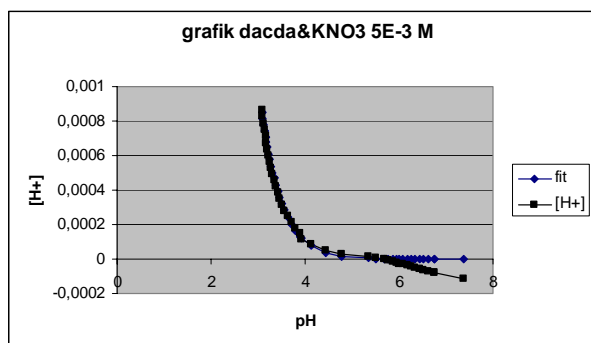
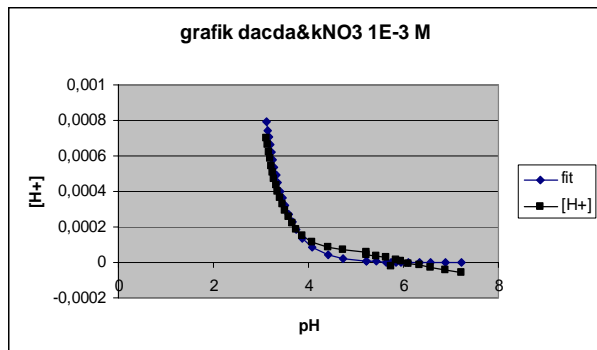
Titrasi terhadap larutan yang berisi 100 mL N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 dan  $KNO_3$  0,0005 M, memiliki pH awal sebesar 6,93. Larutan tersebut ditambahkan dengan 10 mL larutan  $HNO_3$  0,00813 M sehingga pH menjadi 3,09. Kemudian larutan dititrasi dengan menggunakan KOH 0,00794 M. Volume KOH pada setiap penambahan titrasi dan pH saat setimbang pada setiap penambahan KOH dicatat. Kemudian data berupa pH dengan fit yang sudah dimodel dengan **GRFIT** dibuat grafik hubungan antara pH dengan  $[H^+]$  yang ditambahkan dan antara pH dengan fit (dimodel dengan **GRFIT**) untuk sistem singular dengan  $KNO_3$  0,0005 M dapat dilihat pada gambar 2 dan untuk  $KNO_3$  0,001 M dan 0,005 M dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 2. Grafik hubungan antara pH dengan  $[H^+]$  dan antara pH dengan fit (dimodel dengan **GRFIT**) pada N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 0,001 M dalam larutan  $KNO_3$  0,0005 M.

Grafik hubungan antara pH dengan  $[H^+]$  yang ditambahkan dan antara pH dengan fit (dimodel

dengan **GRFIT**) pada titrasi sistem singular yang berisi 0,0001 M N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 dalam 0,001 M, dan 0,005 M diberikan dalam gambar 3 berturut-turut sebagai berikut :



Gambar 3. Grafik hubungan antara pH dengan  $[H^+]$  dan antara pH dengan fit (dimodel dengan **GRFIT**) pada N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 0,001 M dalam larutan  $KNO_3$  0,001 M dan 0,005 M.

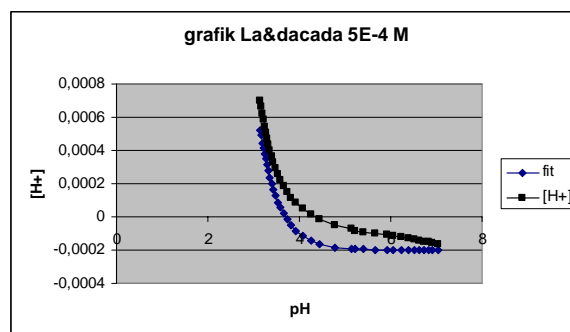
Perhitungan konstanta hidrolisis ( $K_h$ ) dengan **GRFIT** didasarkan pada data Baes&Masmer dimana dalam data tersebut ada tetapan konstanta hidrolisis untuk ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 yaitu  $10^{-1,67}$ , kemudian harga  $K_h$  tersebut dimasukkan ke dalam **GRFIT** sebagai spesiasi (layar 3). Selanjutnya memasukkan data titrasi dan diproses hingga hasil hitung pada layar **GRFIT** yang merupakan harga konstanta hidrolisis ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6. Hasil hitung konstanta hidrolisis ( $K_h$ ) pada ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 pada berbagai macam konsentrasi elektrolit pendukung ( $KNO_3$ ).

Tabel 1. Parameter Reaksi dan konstanta hidrolisis N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 pada berbagai macam konsentrasi  $KNO_3$

REAKSI	K		
	Konsentrasi $KNO_3$ (M)		
	0,0005	0,001	0,005
$2H + L \rightleftharpoons H_2L$	$10^{-1,61}$	$10^{-1,58}$	$10^{-1,58}$

b. Titrasi sistem biner untuk penentuan konstanta kestabilan kompleks

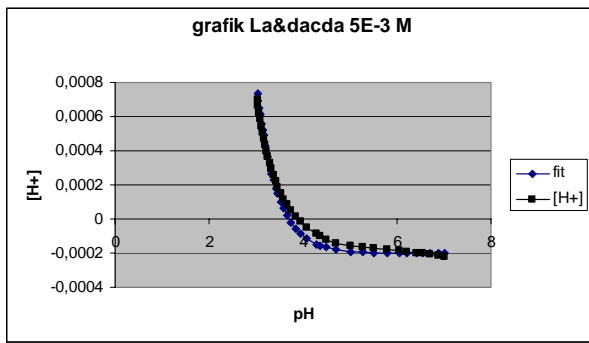
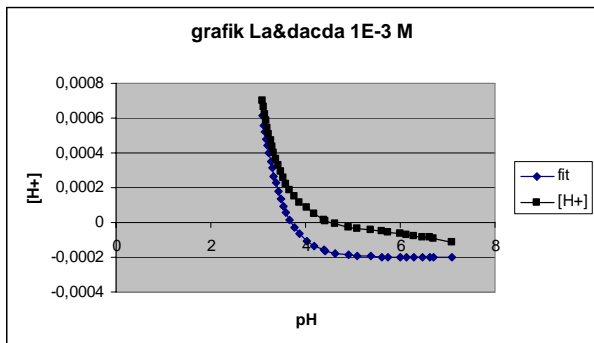
Larutan dengan volum 100 mL yang berisi 0,0001 M N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 dan 0,0001 M  $La^{3+}$  dan elektrolit pendukung ( $KNO_3$ ) 0,0005 M dititrasi dengan 0,00794 M KOH. Volume KOH pada setiap penambahan titrasi dan pH saat setimbang pada setiap penambahan KOH dicatat. Dari data tersebut selanjutnya dibuat grafik hubungan antara pH dengan  $[H^+]$  yang ditambahkan dan antara pH dengan fit (dimodel dengan **GRFIT**) untuk sistem biner dengan  $KNO_3$  0,0005 M dapat dilihat pada gambar 6 dan untuk  $KNO_3$  0,001 M dan 0,005 M dapat dilihat pada gambar 4 dengan reaksi hidrolisis konstanta kestabilan  $La(III)$  dengan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6.



Gambar 4. Grafik hubungan antara pH dengan  $[H^+]$  dan antara pH dengan fit (dimodel dengan **GRFIT**) pada N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 0,001 M dalam larutan  $KNO_3$  0,0005 M.

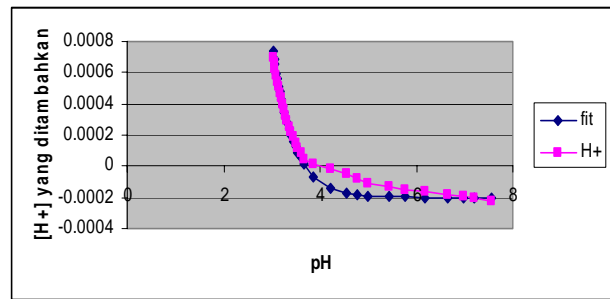
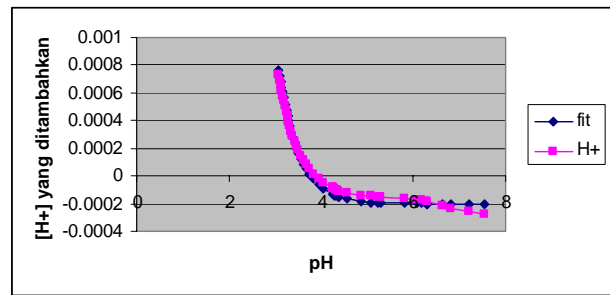
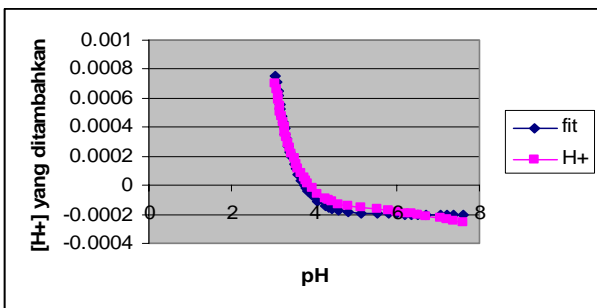
Grafik hubungan antara pH dengan  $[H^+]$  yang ditambahkan dan antara pH dengan fit (dimodel dengan **GRFIT**) pada titrasi sistem biner yang

berisi 0,0001 M N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 dan 0,0001 M  $\text{La}^{3+}$  dalam 0,001 M, dan 0,005 M diberikan berturut – turut sebagai berikut:

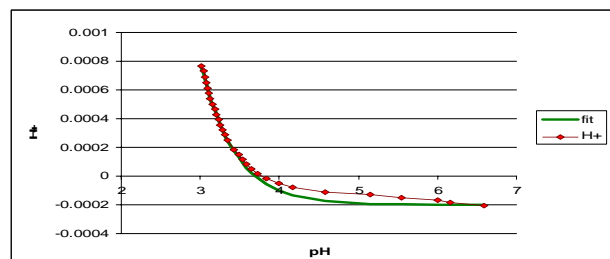
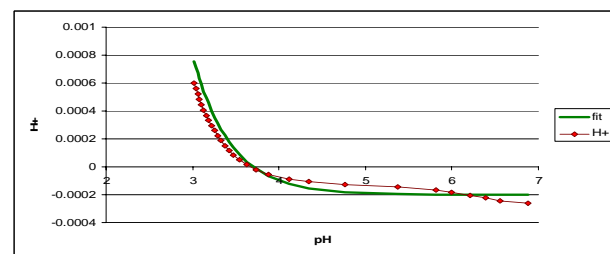
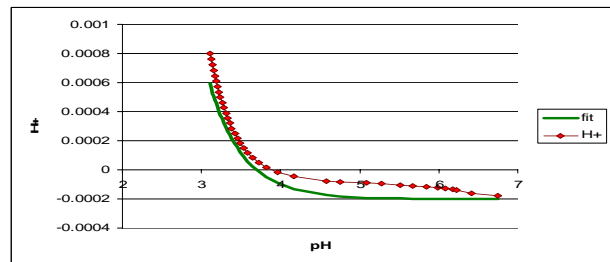


Gambar 5. Grafik hubungan antara pH dengan  $[\text{H}^+]$  dan antara pH dengan fit (dimodel dengan **GRFIT**) pada N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 0,001 M dalam larutan  $\text{KNO}_3$  0,001 M dan 0,005 M.

Sedangkan hasil data pengamatan untuk kompleks serum dan tembaga untuk setiap perubahan konsentrasi  $\text{KNO}_3$  masing-masing dapat dilihat pada gambar 6 dan 7 berikut.



Gambar 6. Grafik hubungan pH dengan  $[\text{H}^+]$  pada Ce (III) 0,0001 M , N,N'-dicarboxymethyl diaza-18-crown-6 0,0001 M dan  $\text{KNO}_3$  0,0005 M, 0,001 M dan 0,005 M



Gambar 7. Grafik hubungan pH dengan  $[H^+]$  pada Cu (II) 0,0001 M, N,N'-dicarboxymethyldiaza-18-crown-6 0.0001 M dan  $KNO_3$  0,0005 M, 0,001 M dan 0,005 M

Perhitungan konstanta kestabilan (K) dengan **GRFIT** didasarkan pada data Baes&Masmer dimana dalam data tersebut ada tetapan konstanta kestabilan antara ion logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 yaitu  $10^{1,22}$ , kemudian harga K tersebut dimasukkan ke dalam **GRFIT** sebagai spesiasi (layar 3). Selanjutnya memasukkan data titrasi dan diproses hingga hasil hitung pada layar **GRFIT** yang merupakan harga konstanta kestabilan antara ion logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6. Cara perhitungan **GRFIT** selengkapnya ada dilampiran 12. Hasil hitung konstanta kestabilan (K) pada ion logam La(III) dengan ligan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 pada berbagai macam konsentrasi elektrolit pendukung ( $KNO_3$ ) disajikan dalam tabel 7 berikut :

Tabel 7. Parameter Reaksi dan Konstanta kestabilan Logam La(III) antara  $La^{3+}$  dan N,N'-dikarboksimetildiaza-18-crown-6 pada Berbagai macam konsentrasi  $KNO_3$

Logam	K		
	Konsentrasi $KNO_3$ (M)		
	0,0005	0,001	0,005
Lantanum ( $La^{3+}$ )	$10^{1,02}$	$10^{1,12}$	$10^{1,32}$
Cerium ( $Ce^{3+}$ )	$10^{1,123}$	$10^{1,223}$	$10^{1,323}$
Tembaga ( $Cu^{2+}$ )	$10^{1,294}$	$10^{1,594}$	$10^{1,694}$

#### D. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Nilai konstanta kestabilan yang dihasilkan pembentukan kompleks oleh ion La(III), Ce(III) dan Cu(II) dengan ligan N,N'-Dikarboksimetildiaza-18-crown-6 pada konsentrasi elektrolit pendukung  $KNO_3$  0,0005 M; 0,01 M; dan 0,005 M adalah

$10^{1,02}$ ,  $10^{1,12}$ ,  $10^{1,32}$  untuk lantanum,  $10^{1,123}$ ,  $10^{1,223}$ ,  $10^{1,323}$  untuk serium dan untuk tembaga  $10^{1,294}$ ;  $10^{1,594}$ ; dan  $10^{1,694}$ .

2. Penggunaan variasi elektrolit pendukung  $KNO_3$  dalam titrasi memberikan pengaruh terhadap nilai konstanta kestabilan yang dihasilkan. Semakin besar konsentrasi elektrolit pendukung yang digunakan maka semakin besar pula konstanta kestabilan yang dihasilkan.

#### E. Daftar Pustaka

1. Anonim, (1988), *Analytical methode for Atomic Absorption Spectrophotometer*, AA100, Perkin Elmer, New York.
2. Bakker, E., Pretsch, E, dan Buhlmann, P., (2000), Selectivity of potentiometric ion sensors, *Analytical Chemistry*, 72, 1127-1133.
3. Chang C.A. dan Michael E.R., (1983), Metal complex formation with 1,10-Diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadecane-N,N'-diacetic acid. An approach to potential lanthanide ion selective reagent, *Analytical Chemistry*, 22, 3866-3869.
4. Choudhury D.A, Ogata T. dan Kamato S., (1996), Samarium (III) selective electrodes using neutral bis (thiaalkylxanthato)alkanes, *Analytical Chemistry*, 68, 366-378.
5. Gadzekpo V.P.Y., dan Christian G.D., (1984), Determination of coefficients of ion selective electrodes by a matched potential method, *Analytica Chimica Acta*, 164, 279-282.
6. Ganjali M.R., Rezapour M., Pourjavid M.R., dan Haghgoo S., (2004), ppt levels detection of samarium (III) with a coated graphite sensor based on an antibiotic, *Analytical Sciences*, 20, 1007-1011.

7. Houk, R.S., Fassel, F.A., Flesch, G.D., dan Svec H.J., (1980), Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace element, *Analytical Chemistry*, 52, 2283-2289.
8. Shamsipur, M., Yousefi, M., dan Ganjali, M.R., (2000), PVC-based 1,5-trithiane sensor for cerium (III) ions, *Analytical-Chemistry*, 72, 2391-2394.
9. Umezawa, Y., Umezawa, K., dan Sato, H., (1995), Selectivity coefficients for ion selective electrodes: Recommended Methods for Reporting K<sub>AB</sub> Values, *Pure & Appl Chem*, 67, 507-518.
10. Zolotov, Y.A., (1998 ), *Macrocyclic Compound in Analytical Chemistry*, New York: John Willey and Sons.