



Undang-undang Republik Indonesia Nomor 19 Tahun 2002 tentang Hak Cipta

**Lingkup Hak Cipta**

Pasal 2:

1. Hak Cipta merupakan hak eksklusif bagi Pencipta atau Pemegang Hak Cipta untuk mengumumkan atau memperbanyak ciptaannya, yang timbul secara otomatis setelah suatu ciptaan dilahirkan tanpa mengurangi pembatasan menurut peraturan perundang-undangan yang berlaku.

**Ketentuan Pidana**

Pasal 72:

1. Barangsiapa dengan sengaja atau tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksudkan dalam Pasal 2 ayat (1) atau Pasal 49 ayat (1) dan (2) dipidanakan dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 5.000.000.000,00 (lima miliar rupiah).
2. Barangsiapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil Pelanggaran Hak Cipta atau Hak Terkait sebagaimana dimaksudkan dalam ayat (1) dipidanakan dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

## POTENSIOMETRI

Dr. Suyanta, M.Si.



2013



## Potensiometri

Cetakan I, Januari 2013

**Penulis:**

Dr. Suyanta, M.Si.

**Editor:** Maman Suryaman

Dr. P. Yatiman, M.Sc.

**Tata Letak:** Ari Setyo Wibowo

**Desain Cover:** Kuncoro W.D

**Dicetak dan diterbitkan oleh:**

**UNY Press**

Jl. Affandi (Gejayan), Gg. Alamanda, Kompleks FT

Kampus Karangmalang, Yogyakarta

Telp. (0274) 589346

Email: redaksi.unypress@gmail.com

**ISBN 978-979-8418-96-9**

Perpustakaan Nasional: Katalog dalam Terbitan (KDT)  
198 hlm. 16 x 23 cm

IV

## KATA PENGANTAR

Analisis sistem elektrokimia merupakan salah satu sistem analisis yang banyak dipilih dan digunakan dalam berbagai bidang. Sistem ini banyak dipilih terutama karena alasan kepraktisan, disamping hasil yang diperoleh cukup reliabel.

Salah satu sistem analisis elektrokimia adalah analisis secara potensiometri. Analisis ini didasarkan atas hubungan antara potensial yang terukur dengan kandungan analit dalam sampel. Buku ini secara khusus dan detail akan membahas analisis sistem potensiometri. Untuk menambah pemahaman sistem potensiometri maka pada bagian bab 1 dan 2 diuraikan materi tentang dasar-dasar elektrokimia dan potensiometri pada umumnya. Sedangkan untuk menambah pengetahuan tentang analisis sistem potensiometri lebih lengkap pada bab 4 dan 5 diberikan contoh-contoh aplikasi analisis sistem potensiometri.

Penerbitan pertama buku Potensiometri ini merupakan bagian dari seri buku analisis elektrokimia. Dengan terbitnya buku ini diharapkan dapat menambah perbendaharaan buku-buku kimia analisis dalam bahasa Indonesia, terutama buku-buku tentang analisis sistem elektrokimia, yang hingga saat ini masih sangat jarang bahkan belum ada di Indonesia. Oleh karena itu adanya buku ini diharapkan dapat membantu perkembangan bidang analisis sistem elektrokimia di Indonesia.

Penulis menyadari dalam cetakan pertama buku ini masih banyak kekurangannya. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran untuk perbaikan buku ini pada cetakan-cetakan berikutnya. Disamping itu, penulis sangat mengucapkan banyak terima kasih kepada Prof.Dr. Buchari (staf Departemen Kimia ITB) dan Dr. P. Yatiman, M.Sc. sebagai editor yang telah bersedia memberikan masukan pada buku ini. Semoga buku ini bermanfaat bagi kita semua.

Yogyakarta, 2012

Penulis

V



## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI.....	vi
<b>BAB I PRINSIP-PRINSIP DASAR ELEKTROKIMIA</b>	
A. Sifat-sifat Ion dalam Larutan.....	1
B. Reaksi-reaksi Elektroda.....	8
C. Potensial Cairan Penghubung.....	24
D. Soal-soal Latihan.....	26
<b>BAB II PRINSIP-PRINSIP UMUM DALAM POTENSIOMETRI</b>	
A. Pendahuluan.....	27
B. Pengatur Kekuatan Ion.....	32
C. Kalibrasi.....	36
D. Selektivitas.....	48
E. Batas Pengukuran.....	55
F. Waktu Respon.....	58
G. Elektroda Perbandingan.....	60
H. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kekurangtektifan Suatu Elektroda.....	66
I. Soal-soal Latihan.....	70
<b>BAB III ELEKTRODA SELEKTIF ION</b>	
A. Elektroda Gelas.....	73
B. Elektroda Membran Padat.....	86
C. Elektroda Berdasarkan Pertukaran Ion dan Carrier Netral... 100	
D. Elektroda Gas.....	117
E. Elektroda Enzim.....	122
F. Soal-soal Latihan.....	127
<b>BAB IV ANALISIS SECARA POTENSIOMETRI</b>	
A. Pendahuluan.....	130
B. Alat Pengukur Potensial Sel.....	130
C. Prinsip Pengukuran Potensial.....	131
D. Beberapa Contoh Analisis Potensiometri.....	134
E. Soal-soal Latihan.....	153
<b>BAB V TITRASI POTENSIOMETRI</b>	
A. Prinsip Dasar Titrasi Potensiometri.....	155
B. Jenis-jenis Titrasi Potensiometri.....	163
C. Soal-soal Latihan.....	172
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	
<b>LAMPIRAN-LAMPIRAN..... 180</b>	
<b>183</b>	

# BAB I

## PRINSIP-PRINSIP DASAR ELEKTROKIMIA

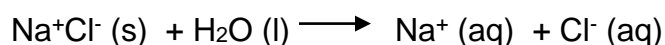
Pada bagian pertama dari topik tentang potensiometri ini akan dijelaskan tentang prinsip-prinsip dasar tentang elektrokimia yang akan memberikan pengetahuan dasar bagi anda untuk dapat lebih memahami topik ini. Namun karena bagian ini hanya diberikan cukup sederhana maka apabila anda belum pernah mempelajari tentang elektrokimia maka sebaiknya anda membaca dulu tentang topik dasar-dasar elektrokimia.

Pada bagian ini akan anda dapatkan topik tentang sifat-sifat ion dalam larutan, proses-proses pada elektroda dan ide-ide dasar tentang sel elektrokimia. Hal yang cukup penting dalam potensiometri adalah tentang aktivitas ion dan hubungannya dengan potensial sel sebagai dasar untuk analisis kuantitatif.

### A. Sifat-sifat Ion dalam Larutan

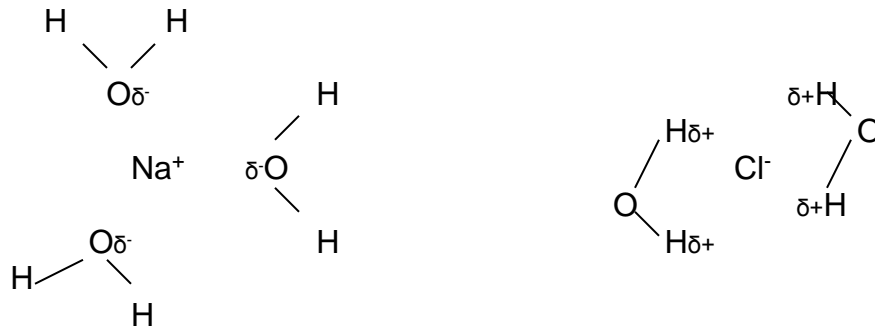
Meskipun beberapa tehnik analisis secara elektrokimia dapat digunakan untuk memonitor suatu molekul yang tidak bermuatan, namun umumnya tehnik ini digunakan terhadap spesies-spesies yang mengalami perubahan muatan yang biasanya dengan penambahan atau pengurangan muatan dalam reaksi redoks. Pada sistem potensiometri biasanya selalu melibatkan spesies atau ion yang bermuatan. Larutan-larutan yang mengandung ion-ion akan menghantarkan listrik dan disebut larutan elektrolit yang dapat dibagi menjadi dua yaitu larutan elektrolit nyata (*true electrolyte*) dan larutan elektrolit potensial (*potential electrolyte*).

Larutan elektrolit nyata adalah suatu senyawa-senyawa ionik, seperti natrium klorida, apabila dilarutkan dalam air akan mengalami perubahan menjadi ion-ion yang terlarut sesuai reaksi berikut:



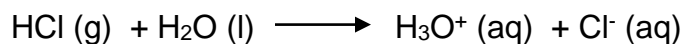
Yang mana (s) menunjukkan bahwa spesies dalam fase padat yang mengandung muatan positif dari natrium dan muatan negatif dari klorida yang

tersusun menurut pola yang teratur dalam kristal. Setiap ion natrium akan dikelilingi oleh 6 ion klorida dan sebaliknya. Lambang (l) menunjukkan zat pada fase cairan (liquid) dan (aq) menunjukkan ion yang tersulfasi (aqueous). Pada fase aqueous berarti bahwa masing-masing ion dikelilingi oleh sejumlah molekul air yang secara efektif memisahkan dari ion-ion yang lain. Molekul air bersifat polar. Molekul-molekul polar tidak mempunyai muatan yang bersifat elektrostatik tetapi muatan yang ada disebabkan karena kecenderungan elektron berada pada atom tertentu. Dalam molekul air elektron lebih tertarik pada atom oksigen, sehingga pada atom oksigen seolah-olah bermuatan negatif ( $\delta^-$ ) dan pada atom hidrogen bermuatan positif ( $\delta^+$ ). Adanya muatan ini maka molekul air mampu mengelilingi muatan positif dan negatif dari senyawa elektronik dari molekul  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . Struktur ion terhidrat yang terjadi dapat dilihat pada gambar 1.1.



Gambar 1.1. Anion dan kation yang tersulfasi dalam larutan aqueous

Larutan elektrolit potensial adalah suatu molekul-molekul kovalen yang bereaksi dengan air membentuk ion-ion. Sebagai contoh dari elektrolit ini adalah gas hidrogen klorida yang bereaksi dengan air sesuai reaksi berikut:



Yang mana lambang (g) dan (l) menunjukkan zat pada fase gas dan liquid dan (aq) sama seperti pada larutan elektrolit nyata yaitu ion-ion yang tersulfasi. Perlu dicatat bahwa sifat-sifat ion yang tersulfasi bersifat independen yang tidak dipengaruhi dari ion asalnya. Sebagai contoh sifat ion  $\text{Cl}^-$  adalah sama, apakah ion tersebut berasal dari  $\text{NaCl}$  maupun  $\text{HCl}$ .



Pada larutan yang sangat encer, akan terjadi proses sulfasi yang sempurna karena jumlah molekul H<sub>2</sub>O yang mengelilingi ion cukup banyak. Pada konsentrasi rendah, jarak antara ion yang satu dengan yang lain relatif besar. Sehingga ion-ion ini seolah-olah terpisah satu sama lainnya. Keadaan ini sering disebut sifat ideal dari larutan elektrolit.

Akan tetapi, pada kondisi ekstrem yang lain, yaitu pada konsentrasi larutan yang sangat pekat situasinya akan berubah. Pertama, jumlah molekul air tidak cukup mendukung proses sulfasi yang sempurna untuk masing-masing ion. Ini berarti ion satu dengan yang lain tidak memisah satu dengan yang lain. Kedua, ion-ion akan menjadi sangat saling tertutup satu dengan yang lain dan terjadi tenaga saling menarik untuk ion yang berlainan dan saling menolak antara ion yang sejenis. Sehingga ion yang satu terpengaruh oleh ion yang lain. Suatu ion yang bermuatan akan dikelilingi oleh atmosfer ion yang berlainan, namun kondisinya dapat mudah berubah. Hal ini yang membedakan antara larutan elektrolit dengan konfigurasi kristal padat zat elektrolit, yang mempunyai susunan yang permanen. Gerakan ion yang tersulfasi terjadi secara random dan komposisi ion atmosfer selalu berubah. Kebanyakan larutan mengalami sifat yang seperti ini dan kondisi ini maka larutan disebut sebagai larutan non-ideal.

Secara nyata, bahwa larutan ideal hanya terjadi jika konsentrasi zat sangat kecil (*small infinitely*). Jika konsentrasi dinaikkan/diperbesar maka larutan akan menjadi bersifat non-ideal. Sebagai ion yang dikelilingi oleh ion lain yang bermuatan, beberapa parameter digunakan untuk pengukuran secara elektrokimia dan ukuran konsentrasi dari ion menjadi jarang dipakai. Kondisi ini akan mendorong untuk menggunakan besaran lain yang lebih mewakili adanya ion, yaitu fungsi yang disebut aktivitas (*a*) yang pada dasarnya merupakan suatu besaran termodinamik atau juga disebut konsentrasi efektif. Ion atmosfer secara efektif akan mengurangi nilai konsentrasi ion utama dengan besaran yang disebut koefisien aktivitas (*γ*). Jika konsentrasi zat dilambangkan sebagai, *c*, maka hubungan dengan aktivitas dirumuskan secara matematis sebagai:

$$a = \gamma \cdot c$$

Jika koefisien aktivitas adalah sempurna yaitu sama dengan satu, maka  $a = c$  dan larutan akan bersifat ideal. Apabila derajat ke-non-ideal-an larutan bertambah maka koefisien aktivitas akan menjadi lebih kecil.

Debye dan Hückel telah berusaha menyusun teori tentang larutan ionik untuk memprediksi nilai koefisien aktivitas dan sekaligus aktivitas ion. Mereka mengidentifikasi adanya dua faktor yang mempengaruhi nilai koefisien aktivitas yaitu:

1. Gangguan masing-masing ion pada ion tetangga yang sejenis, jika dihubungkan dengan konsentrasi. Hal ini karena tenaga saling menolak diantara partikel yang muatannya berlawanan, menyebabkan gangguan pada hukum pangkat (*square law*).
2. Besarnya muatan ion. Gaya tolak antara ion yang bermuatan dua (seperti  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{SO}_4^{2-}$ ) akan lebih besar dari ion bermuatan tunggal (satu) seperti  $\text{Na}^+$  dan  $\text{Cl}^-$ .

Untuk mengetahui seberapa jauh pengaruh faktor-faktor tersebut, maka didefinisikan variabel lain yaitu kekuatan ion total (*total ionic strength*) yang dilambangkan,  $I$ , yang secara matematis dirumuskan sebagai:

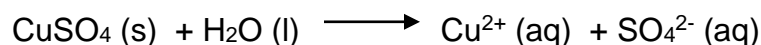
$$I = 0,5 \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

yang mana,  $c_i$  dan  $z_i$  konsentrasi dan muatan ion yang dilambangkan dengan indeks ion  $i$ . Simbul  $\Sigma$  (*sigma Greek*), menunjukkan jumlah dari matrik  $c_i \cdot z_i^2$ . Kekuatan ion total suatu larutan adalah dihitung dengan mengalikan konsentrasi masing-masing ion dengan pangkat dari muatan ionnya kemudian ditambahkan untuk nilai-nilai ion yang lain baru dibagi dua.

**Contoh 1:** Hitung kekuatan ion total larutan tembaga (II) sulfat 0,10 mol/liter.

Penyelesaian:

Tembaga (II) sulfat dalam air akan mengalami reaksi sulfasi sebagai berikut:



Setiap mol  $\text{CuSO}_4$  menghasilkan 1 mol ion  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  dan 1 mol ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , sehingga:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol/L} \quad \text{dan} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol/L}$$

Sehingga kekuatan ion total jika dihitung adalah:

$$\begin{aligned} I &= 0,5 ( [\text{Cu}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2 ) \\ &= 0,5 ( [0,10] \cdot 4 + [0,10] \cdot 4 ) \\ &= 0,40 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

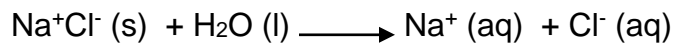
Perhatikan bagaimana konsentrasi masing-masing ion dikalikan dengan pangkat dari muatannya sebelum ditambahkan dan dibagi dua.

Contoh diatas menunjukkan bagaimana suatu larutan yang mengandung zat yang terdiri dari dua ion yang berbeda. Seperti telah dijelaskan di depan bahwa ion mempunyai sifat yang independen, maka untuk suatu larutan yang mengandung beberapa jenis zat maka adanya ion-ion yang sejenis akan mewakili masing-masing ion. Bagaimana pengaruh ion-ion lain dari zat lain dalam sistem ini akan dilihat pada contoh berikut.

**Contoh 2:** Hitung kekuatan ion total larutan yang dibuat dengan melarutkan 0,1 mol natrium klorida dan 0,2 mol natrium sulfat dalam 1 liter air

Penyelesaian:

Natrium klorida dilarutkan dalam air sesuai reaksi:



Dan natrium sulfat sesuai reaksi:



Konsentrasi total natrium harus dihitung dari kedua sumber ion tersebut, yaitu:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= 0,10 + (2 \times 0,20) \text{ mol/L} \\ &= 0,50 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Sedangkan konsentrasi kedua anionnya adalah:

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= 0,10 \text{ mol/L} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,20 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Kekuatan ion total dihitung dengan melibatkan tiga jenis ion :

$$\begin{aligned} I &= 0,5 ( [\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2 ) \\ &= 0,5 ( [0,50] \cdot 1 + [0,10] \cdot 1 + [0,20] \cdot 4 ) \\ &= 0,70 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Proses-proses tersebut dapat dikembangkan untuk memperoleh nilai kekuatan ion total dari suatu larutan tertentu dengan berbagai komponen. Kekuatan ion total mewakili sifat larutan dan bukan mewakili sifat dari ion. Dalam praktek, kita lebih memperhatikan sifat ion daripada sifat larutan. Akan tetapi kekuatan ion total memberikan peranan yang cukup besar dalam penentuan keberadaan ion dengan melalui parameter konsentrasi dan muatannya. Debye dan Hückel berusaha untuk menjelaskan melalui energi elektrostatik dalam larutan yang mana koefisien aktivitas dihubungkan dengan kekuatan ion total melalui persamaan;

$$\text{Log } \gamma = - 0,5091 z_i^2 \cdot I^{1/2}$$

dalam larutan air dan pada temperatur 298 K. Rumus ini untuk melihat koefisien aktivitas, dengan konsekuensi, bahwa koefisien aktivitas dihitung untuk konsentrasi larutan di bawah  $10^{-3}$  M untuk elektrolit dengan perbandingan 1 : 1 dan dibawah  $10^{-4}$  M untuk elektrolit dengan perbandingan 1 : 2. Nilai limit ini akan menunjukkan akan hukum limit Debye dan Hückel.

**Contoh 3:** Hitung aktivitas ion klorida pada masing-masing larutan berikut:

1. natrium klorida 0,10 mol/L
2. larutan yang dibuat dengan melarutkan 0,10 mol natrium klorida dan 0,2 mol natrium sulfat dalam 1 liter air

Penyelesaian:

Untuk larutan pertama:

$$\begin{aligned} I &= 0,5 ([\text{Na}^+].1^2 + [\text{Cl}^-].1^2 ) \\ &= 0,5 ([0,10] \cdot 1 + [0,10] \cdot 1 ) \\ &= 0,10 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Koefisien aktivitas dihitung sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{Log } \gamma (\text{Cl}^-) &= - 0,5091 (1)^2 \cdot (0,10)^{1/2} \\ &= - 0,161 \\ \gamma (\text{Cl}^-) &= \text{antilog } (-0,161) \\ &= 0,690 \end{aligned}$$

Aktivitas ion klorida adalah:

$$\begin{aligned}a(\text{Cl}^-) &= 0,690 \times 0,10 \\ &= 0,0690 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Untuk larutan kedua, dihitung dengan cara yang sama seperti pada larutan pertama. Kekuatan ion total akan diperoleh sebesar 0,70 mol/L. Koefisien aktivitas dihitung sebagai berikut :

$$\begin{aligned}\text{Log } \gamma(\text{Cl}^-) &= -0,5091 (1)^2 \cdot (0,70)^{\frac{1}{2}} \\ &= -0,426 \\ \gamma(\text{Cl}^-) &= \text{antilog}(-0,426) \\ &= 0,375\end{aligned}$$

Aktivitas ion klorida adalah:

$$\begin{aligned}a(\text{Cl}^-) &= 0,375 \times 0,10 \\ &= 0,0375 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Dengan contoh tersebut dapat dilihat dengan jelas bahwa aktivitas ion klorida pada larutan kedua lebih kecil dari larutan pertama. Hal ini terjadi karena penambahan ion lain dari senyawa natrium sulfat.

## B. Reaksi-Reaksi Elektroda

Pada bagian ini kami akan menjelaskan reaksi-reaksi redoks yang terjadi pada elektroda. Selanjutnya akan dijelaskan bagaimana reaksi redok suatu sel Galvani dan hubungan antara aktivitas ion dalam larutan dengan pengukuran emf. Hal ini merupakan dasar dari teknik analisis secara potensiometri. Topik-topik tersebut secara khusus akan diulas dalam sub-sub bab berikut.

### 1. Reaksi Redoks pada Elektroda

Reaksi-reaksi elektroda melibatkan transfer muatan dari elektroda ke spesies yang terlarut atau sebaliknya. Reaksi-reaksi yang melibatkan transfer muatan dari satu spesies ke yang lain sering disebut reaksi redoks. Nama redoks terdiri dari **RED**uksi dan **OKS**idasi.

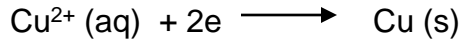
Reaksi oksidasi adalah suatu reaksi dimana suatu spesies melepaskan elektron (muatan negatif). Sebagai contoh tembaga dapat melepaskan dua buah elektron menjadi ion tembaga (II), sesuai reaksi berikut:



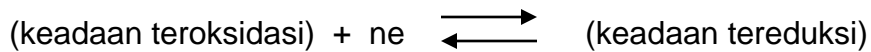


Dalam hal ini tembaga dioksidasi.

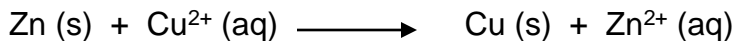
Reaksi reduksi adalah suatu reaksi dimana suatu spesies menangkap elektron (muatan negatif). Proses ini merupakan kebalikan dari proses pada reaksi oksidasi. Sebagai contoh ion tembaga (II) dapat direduksi menjadi tembaga, sesuai reaksi berikut:



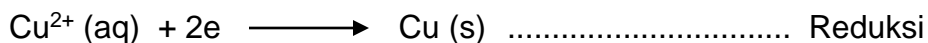
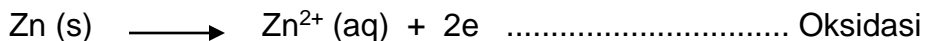
Seri reaksi oksidasi dan reduksi dapat digabung dalam sistem reaksi berikut:



Reaksi tersebut merupakan persamaan umum untuk semua reaksi pada elektroda. Dalam praktek reaksi oksidasi tidak pernah terjadi tanpa adanya reaksi reduksi dan sebaliknya. Sebagai contoh, jika logam seng dicelupkan dalam larutan ion tembaga (II), suatu endapan coklat kemerahan dari tembaga akan timbul pada permukaan logam seng. Reaksi yang terjadi adalah:

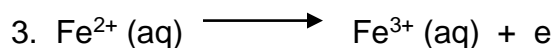
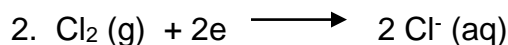
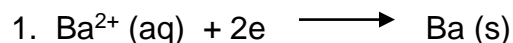


Reaksi tersebut dapat dibagi menjadi dua yaitu reaksi oksidasi dan reduksi berikut:



Dua persamaan ionik tersebut masing-masing seringkali disebut sebagai persamaan setengah reaksi. Sebagai catatan bahwa elektron yang dilepaskan oleh seng sebanding dengan jumlah elektron yang ditangkap oleh ion tembaga.

**Contoh 4:** Klasifikasikan reaksi-reaksi berikut dalam reaksi oksidasi atau reduksi:





Penyelesaian:

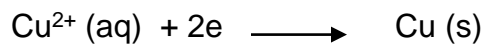
1. Reaksi 1 merupakan reaksi reduksi karena terjadi penangkapan elektron
2. Reaksi 2 merupakan reaksi reduksi karena terjadi penangkapan elektron
3. Reaksi 3 merupakan reaksi oksidasi karena terjadi pelepasan elektron
4. Reaksi 4 merupakan reaksi reduksi karena terjadi penangkapan elektron

## 2. Sel Galvani

Proses dalam elektroda yaitu reaksi redoks yang terjadi pada antarmuka (*interface*) suatu logam atau padatan penghantar lain (elektroda) dengan larutan. Elektrodanya itu sendiri mungkin atau mungkin juga tidak terlibat secara langsung dalam reaksi redoks tersebut. Sebagai contoh bila logam tembaga dicelupkan dalam larutan ion tembaga (II), maka akan ada dua kemungkinan proses yang terjadi. Pertama, tembaga mungkin teroksidasi dan terlarut dalam larutan sebagai ion tembaga (II).



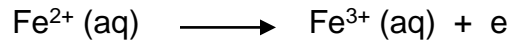
Alternatif lain adalah ion tembaga mungkin direduksi dan tertempelkan pada elektroda sebagai logam tembaga.



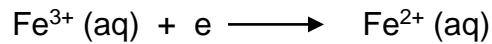
Pada masing-masing dari kedua proses tersebut, elektroda terlibat secara kimia dalam reaksi redoks. Perubahan total elektron diakomodasi oleh elektroda dengan ikatan logam. Jika terjadi reaksi oksidasi, muatan positif dari ion tembaga dalam larutan terjadi akibat lepasnya elektron dan terdelokal menuju lattice logam. Dengan cara ini larutan menjadi bermuatan positif dibandingkan pada elektroda. Pada proses sebaliknya, ion tembaga dalam larutan akan menangkap elektron dari elektroda sebelum terbentuk deposit pada permukaannya. Elektroda menjadi kekurangan elektron dan akan menjadi bermuatan positif dibandingkan larutannya.

Sebagai contoh sebuah reaksi elektroda yang mana elektrodanya dari bahan secara kimia tidak bermuatan yang terdiri dari logam platina yang

dicelupkan dalam campuran larutan yang mengandung ion besi (II) dan besi (III). Jika besi (II) dioksidasi sesuai reaksi :

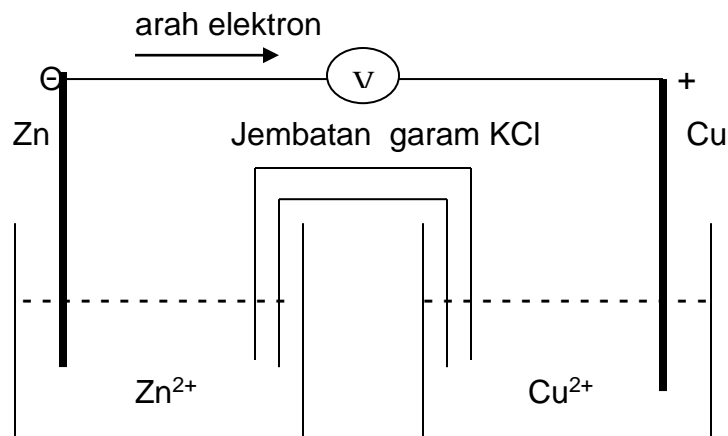


Elektron yang dilepaskan ditangkap elektroda dan terdelokal pada lattice logam platina. Elektroda kemudian lebih bermuatan negatif dibandingkan larutannya. Jika disisi lain besi (III) direduksi sesuai reaksi:



Maka elektron akan meninggalkan lattice logam platina dengan proses oksidasi, sehingga elektroda lebih bermuatan positif dibandingkan dengan larutannya.

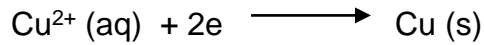
Pada masing-masing dari kedua proses tersebut selalu terjadi kecenderungan timbulnya perbedaan muatan antara elektroda dan larutannya. Hal ini digambarkan dalam sel Daniel yang digambarkan pada gambar 1.2.



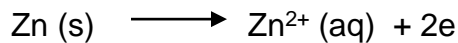
Gambar 1.2. Diagram sel Daniel

Sel Daniel terdiri dari elektroda tembaga yang dicelupkan ke dalam larutan ion tembaga (II) dan sebuah elektroda seng yang dicelupkan ke dalam larutan ion seng (II). Hubungan listrik diantara kedua larutan dihantarkan dengan tabung yang mengandung larutan garam KCl (jembatan garam). Elektroda tembaga dan seng kemudian dihubungkan dengan sirkuit yang mengandung voltmeter impedansi tinggi atau alat pengukur potensial yang lain.

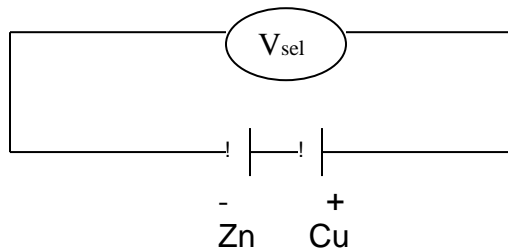
Sel Daniel, terdiri dari dua bagian setengah sel, yang mana setiap setengah sel merupakan kombinasi antara elektroda dan larutannya. Setengah sel yang satu yang terdiri dari  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , cenderung mengalami reaksi reduksi dengan reaksi sebagai berikut:



Pada elektroda tembaga, terjadi muatan yang lebih positif dibandingkan dengan larutannya. Pada sisi lain, setengah sel lain dari elektroda seng, akan terjadi reaksi yang berlawanan yaitu reaksi oksidasi.



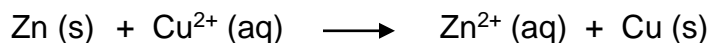
Pada elektroda seng, terjadi muatan yang lebih negatif dibandingkan dengan larutannya. Jika diasumsikan bahwa jembatan garam hanya menghantarkan listrik, maka setiap sel akan dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 1.3. Skema pengukuran potensial sel

Voltmeter akan mengukur beda potensial diantara dua buah elektroda yang masing masing dianggap seperti dua buah batrei yang dipasang seri.

Pada masing-masing elektroda (setengah sel) yang terjadi reaksi reduksi dan oksidasi. Apabila kedua proses tersebut digabung menjadi reaksi redoks sebagai berikut:



Ketika sel digunakan/dihubungkan elektroda seng akan terlarut, sedangkan elektroda tembaga akan bertambah dengan adanya endapan tembaga.

Konsep tentang gabungan dua buah setengah sel yang berbeda untuk menghasilkan listrik dapat dikembangkan dalam berbagai sistem baru. Nama umum dari sel jenis ini adalah sel Galvani dan untuk memudahkan

penulissannya dibuatlah notasi sel atau tata nama sel. Cara ini menjadi sangat sederhana untuk menggambarkan sebuah sel. Untuk jelasnya dapat dilihat pada contoh dari sel Daniel, yang dengan metode penamaan/penulisan notasi sel yang dibuat IUPAC, maka sel tersebut dituliskan sebagai berikut:

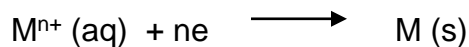


Notasi ini diawali dengan elektroda di sebelah kiri dan menuju ke kanan melalui larutannya menuju elektroda di sebelah kanan. Tanda bar tunggal vertikal menunjukkan daerah phase boundari (*interphase*) dan tanda bar ganda vertikal sebagai jembatan garam. Perjanjian penulisan tersebut dapat dikembangkan untuk mengetahui adanya aktivitas dari masing-masing ion. Sehingga notasi sel sering dituliskan lebih lengkap sebagai berikut:



### 3. Potensial Elektroda

Telah diungkapkan bahwa perbedaan potensial telah secara mantap terjadi antara elektroda dengan larutannya. Kemudian kita akan melihat lebih jauh untuk sistem ini, terutama untuk mengetahui seberapa besar potensial yang terjadi (kuantitatif) dan arah dari potensialnya. Perbedaan potensial antara elektroda dan larutan pada sistem setengah sel seringkali disebut sebagai potensial elektroda dan untuk membandingkan nilai untuk semua potensial elektroda suatu sistem sel dipakai dengan menggunakan proses reaksi reduksi dari logamnya, M dan ionnya  $\text{M}^{n+}$ , jika dituliskan reaksi umumnya adalah:



Potensial elektroda selalu berdasarkan nilai pada potensial reduksi. Pada sel Galvani, setengah sel mengalami proses reaksi reduksi dan setengah sel yang lain mengalami proses oksidasi. Dari perjanjian penulisan sel, bahwa proses oksidasi terjadi pada elektroda sebelah kiri, yang melepaskan elektron ke luar sirkuit. Elektroda ini sering disebut sebagai anoda, yaitu suatu elektroda dimana terjadi reaksi oksidasi. Reaksi reduksi selalu terjadi



pada elektroda sebelah kanan yang sering disebut sebagai katoda. Perlu dicatat bahwa reaksi reduksi selalu terjadi pada katoda.

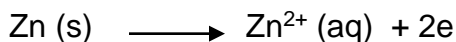
Perhitungan potensial sel adalah sama caranya menghitung potensial dua baterai yang dipasang seri. Apabila setengah sel di sebelah kiri untuk reaksi oksidasi, nilai potensial elektrodanya harus digunakan untuk mengurangi nilai potensial setengah sel di sebelah kanan. Nilai emf sel dinyatakan sebagai berikut:

$$E(\text{sel}) = E(\text{kanan}) - E(\text{kiri})$$

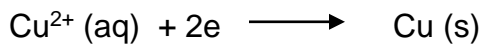
Dimana  $E(\text{sel})$  adalah emf sel galvani,  $E(\text{kanan})$  dan  $E(\text{kiri})$  adalah potensial elektroda setengah sel di sebelah kanan dan kiri. Perlu diingat bahwa tanda negatif untuk menggambarkan bahwa reaksi elektroda terjadi untuk reaksi kebalikannya. Untuk sel Daniel, emf sel dinyatakan sebagai:

$$E(\text{sel}) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

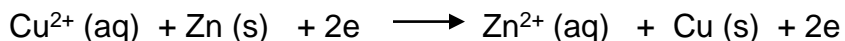
Dengan cara ini penulisan persamaan kimia untuk reaksi redoks yang terjadi pada sel harus selalu konsisten sesuai dengan perjanjian. Jika reaksi oksidasi terjadi pada elektroda di sebelah kiri, persamaan ditulis sedemikian elektron dilepaskan. Untuk sel Daniel pada gambar 1.2, reaksi pada setengah sel adalah:



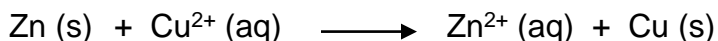
Sebaliknya, setengah sel di sebelah kanan reaksinya ditulis sebagai reaksi reduksi dan untuk sel Daniel reaksinya adalah:



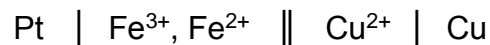
Penjumlahan kedua reaksi tersebut akan dihasilkan persamaan reaksi:



Jika elektronnya dihilangkan maka persamaannya menjadi:

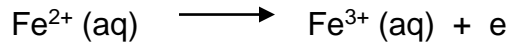


**Contoh 5:** Tuliskan persamaan reaksi sel total untuk sel Galvani yang dituliskan sebagai berikut:

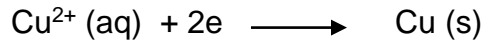


Penyelesaian:

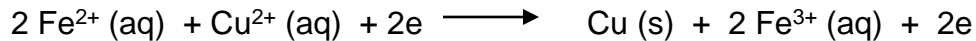
Reaksi oksidasi terjadi pada elektroda di sebelah kiri, yang mana ion besi (II) akan dioksidasi. Persamaan reaksinya adalah:



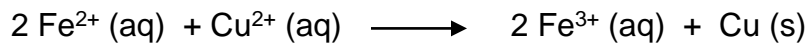
Reaksi reduksi terjadi pada elektroda di sebelah kanan, yang mana terjadi penangkapan elektron dari luar sirkuit. Persamaan reaksinya adalah:



Untuk menuliskan persamaan total sel maka jumlah elektron harus seimbang (sama) di sebelah kiri dan kanan persamaan reaksi. Untuk itu dalam reaksi di atas maka pada reaksi oksidasi besi harus dikalikan dua supaya jumlah elektronnya sama dengan reaksi reduksi tembaga.



Dengan mencoret elektronnya maka persamaan reaksinya menjadi:



Dengan perjanjian penulisan ini maka akan sangat mungkin untuk menyusun sel untuk eksperimen dengan nilai potensial tertentu.

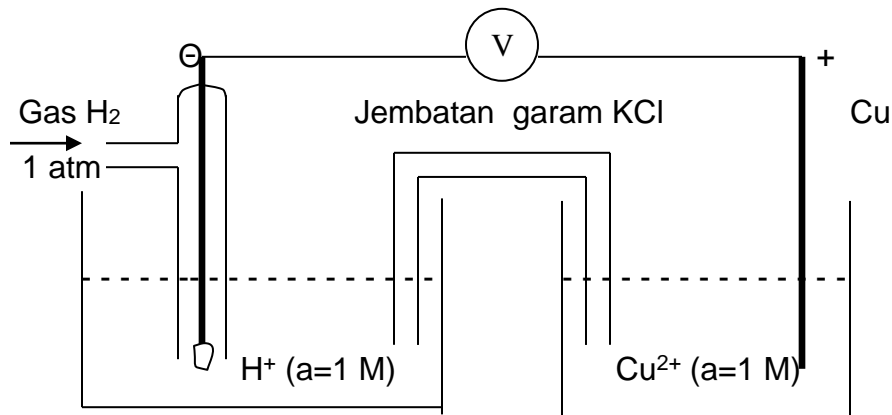
#### 4. Potensial Elektroda Standar

Dalam pengukuran potensial suatu sel elektrokimia, maka sejumlah kondisi harus dipenuhi yaitu:

- semua pengukuran dilakukan pada temperatur 298 K
- keberadaan analit dalam kapasitas sebagai aktivitas (misalnya 1 mol/L)
- semua pengukuran potensial sel dibandingkan dengan potensial standar sel dengan menggunakan elektroda standar hidrogen.

Potensial elektroda diukur dengan memperhatikan potensial elektroda standar, yang dilambangkan  $E^{\circ}$ . Cara yang cukup baik untuk menentukan potensial standar suatu sel adalah dengan membandingkan dengan elektroda standar hidrogen. Pada kesempatan ini hanya akan disinggung secara singkat bagaimana cara memperoleh nilai potensial standar. Pada gambar berikut akan diukur potensial setengah sel dari elektroda tembaga dalam

larutan tembaga (II). Untuk itu akan dibandingkan dengan elektroda hidrogen, yang gambar selengkapnya dapat dilihat pada gambar 1.4.

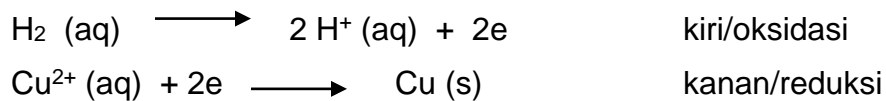


Gambar 1.4. Cara pengukuran potensial standar

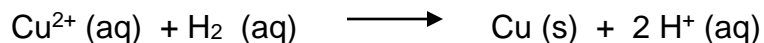
Potensial elektroda standar diukur berdasarkan reaksi reduksinya. Untuk mengukur nilai potensial reduksi ion tembaga (II) menjadi tembaga, dengan cara membandingkan dengan elektroda hidrogen standar, yang disingkat ehs (lihat gambar 1.3). Elektroda hidrogen standar ditempatkan di sebelah kiri dan elektroda tembaga di sebelah kanan sel elektrokimia. Sistem sel elektrokimia tersebut jika dituliskan notasi selnya adalah sebagai berikut:



Persamaan setengah selnya adalah:



Kombinasi dua persamaan tersebut menjadi reaksi total sebagai berikut:



Besarnya emf sel dituliskan sebagai:

$$E (\text{sel}) = E (\text{kanan}) - E (\text{kiri})$$

Atau untuk kondisi/keadaan standar besarnya E sel:

$$E^{\circ} (\text{sel}) = E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ} (\text{ehs})$$

Telah dibuat perjanjian bahwa nilai potensial elektroda standar untuk elektroda standar hidrogen adalah nol, maka pada sistem pengukuran diatas emf yang terukur merupakan nilai potensial reduksi standar elektroda tembaga untuk proses reaksi reduksi tembaga (II) menjadi tembaga. Atau secara matematis:

$$E^{\circ} (\text{ehs}) = 0 \text{ volt, maka}$$

$$E^{\circ} (\text{sel}) = E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

Pengukuran nilai potensial elektroda standar suatu sistem reaksi reduksi yang lain menggunakan cara yang sama seperti contoh diatas. Dengan cara tersebut diperoleh nilai potensial reduksi standar dari berbagai reaksi yang selengkapnya dapat dilihat pada tabel 1.1.

Tabel 1.1 Nilai Potensial Reduksi Standar ( $E^{\circ}$ ) zat

Elektroda	Reaksi Elektroda	$E^{\circ}$ (volt)
Pt   F <sub>2</sub>   F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2 F <sup>-</sup>	+2,87
Pt   H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup> + 2e ⇌ 2 H <sub>2</sub> O	+1,77
Pt   MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+1,51
Pt   Cl <sub>2</sub>   Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2 Cl <sup>-</sup>	+1,3595
Pt   TI <sup>3+</sup> , TI <sup>+</sup>	TI <sup>3+</sup> + 2e ⇌ TI <sup>+</sup>	+1,25
Pt   Br <sub>2</sub>   Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2 Br <sup>-</sup>	+1,065
Ag <sup>+</sup>   Ag	Ag <sup>+</sup> + e ⇌ Ag	+0,7991
Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e ⇌ Fe <sup>2+</sup>	+0,771
Pt   O <sub>2</sub>   H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,682
Pt   I <sub>2</sub>   I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2 I <sup>-</sup>	+0,536
Cu <sup>2+</sup>   Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cu	+0,337
Pt   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg   Cl <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Hg + 2 Cl <sup>-</sup>	+0,2676
AgCl   Ag   Cl <sup>-</sup>	AgCl + e ⇌ Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,2225
Pt   Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + e ⇌ Cu <sup>+</sup>	+0,153
CuCl <sub>2</sub>   Cu   Cl <sup>-</sup>	CuCl <sub>2</sub> + e ⇌ Cu + Cl <sup>-</sup>	+0,137
AgBr   Ag   Br <sup>-</sup>	AgBr + e ⇌ Ag + Br <sup>-</sup>	+0,0713

Pt   H <sup>+</sup>   H <sub>2</sub>	2 H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub>	0,000
Pb <sup>2+</sup>   Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Pb	-0,126
AgI   Ag   I <sup>-</sup>	AgI + e ⇌ Ag + I <sup>-</sup>	-0,1518
CuI   Cu   I <sup>-</sup>	CuI + e ⇌ Cu + I <sup>-</sup>	-0,1852
PbSO <sub>4</sub>   Pb   SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> + 2e ⇌ Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,3588
Pt   Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup> + e ⇌ Ti <sup>2+</sup>	-0,369
Cd <sup>2+</sup>   Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cd	-0,403
Fe <sup>2+</sup>   Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Fe	-0,4402
Cr <sup>3+</sup>   Cr	Cr <sup>3+</sup> + 2e ⇌ Cr	-0,744
Zn <sup>2+</sup>   Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Zn	-0,7628
Mn <sup>2+</sup>   Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Mn	-1,180
Al <sup>3+</sup>   Al	Al <sup>3+</sup> + 3e ⇌ Al	-1,662
Mg <sup>2+</sup>   Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Mg	-2,363
Na <sup>+</sup>   Na	Na <sup>+</sup> + e ⇌ Na	-2,7142
Ca <sup>2+</sup>   Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ca	-2,866
Ba <sup>2+</sup>   Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ba	-2,906
K <sup>+</sup>   K	K <sup>+</sup> + e ⇌ K	-2,9252
Li <sup>+</sup>   Li	Li <sup>+</sup> + e ⇌ Li	-3,045

Nilai-nilai potensial reduksi standar pada tabel 1.1 di atas dapat digunakan untuk menghitung nilai potensial sel (emf) dari sel Galvani.

**Contoh 6:** Hitunglah besarnya emf sel Daniel yang dituliskan sebagai berikut:

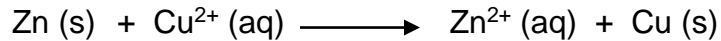


Penyelesaian:

$$\begin{aligned}
 E(\text{sel}) &= E(\text{kanan}) - E(\text{kiri}) \\
 &= E^\circ(\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}) \\
 &= 0,337 - (-0,7628) \\
 &= 1,100 \text{ volt}
 \end{aligned}$$



Nilai emf yang dihitung tersebut untuk suatu proses reaksi sel dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Nilai ini akan sangat berbeda untuk jenis sel Daniel dengan arah reaksi yang berbeda, seperti pada contoh berikut.

**Contoh 7:** Hitunglah besarnya emf sel Daniel yang dituliskan sebagai berikut:

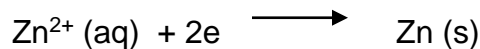


Penyelesaian:

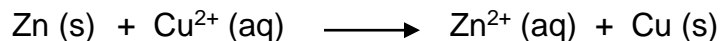
Pada sel tersebut pada sebelah kiri elektroda terjadi reaksi:



Sebaliknya, di sebelah kanan reaksinya adalah:



Reaksi keseluruhan sesuai persamaan reaksi:



Besarnya  $E$  (sel) dihitung dengan cara sebagai berikut:

$$\begin{aligned} E (\text{sel}) &= E (\text{kanan}) - E (\text{kiri}) \\ &= E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \\ &= -0,7628 - (0,337) \\ &= -1,100 \text{ volt} \end{aligned}$$

Dari hasil contoh nomor 7, dapat dilihat dengan jelas bahwa besarnya emf untuk sel yang reaksinya merupakan kebalikan sel elektrokimia yang lain maka emf adalah sama hanya dengan nilai yang berlawanan tanda (negatif/positif).

Tanda pada nilai emf sel merupakan nilai yang sangat penting untuk mendeteksi proses reaksi yang terjadi. Berdasarkan eksperimen dan dari contoh nomor 7 tersebut reaksi dapat diketahui bahwa tembaga tidak bereaksi secara spontan dengan ion seng, ternyata nilai  $E$  selnya negatif. Sedangkan untuk reaksi seng dengan tembaga (II) yang bereaksi secara spontan ternyata nilai  $E$  selnya positif. Dengan demikian nilai  $E$  sel dapat dipakai sebagai besaran untuk proses reaksi yang terjadi. Hal ini dapat

dimengerti, sesuai dengan hubungan dari persamaan Gibbs pada termodinamika energi bebas Gibbs. Dari persamaan Gibbs:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Dari persamaan tersebut, jika  $E^\circ$  positif maka  $\Delta G^\circ$  negatif, sehingga reaksi berjalan spontan.

### 5. Pengaruh Aktivitas Terhadap Nilai emf Sel

Kondisi standar yang telah digambarkan sebelumnya merupakan kondisi dari sistem reaksi sel elektrokimia yang mana besarnya aktivitas ion-ionnya sebesar 1 M. Jika besarnya nilai aktivitas ion-ion dalam larutan tidak 1 M, maka besarnya potensial sel juga akan berubah dari nilai potensial standar. Untuk melihat hubungan ini persamaan Nernst sebagai berikut yang menjelaskan hubungan aktivitas ion dengan besarnya potensial sel.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{a(\text{bentuk tereduksi})}{a(\text{bentuk teroksidasi})}$$

yang mana  $E$  menunjukkan besarnya nilai potensial setengah sel.

Besaran "ln" seringkali lebih populer dengan besaran log, karena lebih fleksibel maka rumus diatas diganti dengan mengubah parameter ln dengan log sebagai berikut:

$$E = E^\circ - 2,303 \frac{RT}{nF} \times \log \frac{a(\text{bentuk tereduksi})}{a(\text{bentuk teroksidasi})}$$

Untuk sistem sel tembaga (II) / tembaga, bentuk teroksidasi adalah  $\text{Cu}^{2+}$  dan bentuk tereduksi adalah Cu. Jumlah elektron yang terlibat dalam persamaan adalah 2 buah. Persamaannya Nernst dapat dituliskan sebagai berikut:

$$E = E^\circ - 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

Aktivitas padatan padatan dianggap sama dengan aktivitas ion pada keadaan standar yaitu sama dengan satu, sehingga persamaan di atas menjadi:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \times \log \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303}{2F} \times \log \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

Sebagaimana dalam persamaan matematis bahwa  $\log(1/x) = -\log x$ , maka persamaan di atas menjadi:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \times \log a(\text{Cu}^{2+})$$

Sebagaimana dalam keadaan standar bahwa secara keseluruhan besarnya emf sel sama dengan pengurangan  $E$  (bukan  $E^{\circ}$ ) setengah sel kanan dikurangi setengah sel kiri.

**Contoh 8:** Hitunglah besarnya potensial elektroda setengah sel tembaga (II) / tembaga jika aktivitas ion tembaga 0,1 M pada temperatur 298 K. Jika diketahui  $E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  adalah 0,337 volt

Penyelesaian:

Sesuai dengan persamaan Nernst untuk sistem tersebut:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \times \log a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= 0,337 + 2,303 \frac{0,082 \times 298}{2 \times 96500} \times \log 0,1 \\ &= 0,337 + 0,0296 \times \log 0,1 \\ &= 0,337 + 0,0296 \times -1 \\ &= 0,307 \text{ volt} \end{aligned}$$

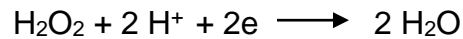
Dari contoh 8 di atas tampak bahwa, potensial elektroda setengah sel yang mengandung ion tembaga dengan aktivitas 0,1 M sebesar 0,307 volt. Nilai ini jika dibandingkan dengan potensial elektroda standar (contoh 6) sebesar 0,337 volt ada penurunan 0,03 volt. Dengan demikian ternyata adanya perubahan aktivitas ion tembaga membawa perubahan nilai potensial elektrodanya, yang pada akhirnya akan mengubah pula besarnya emf sel elektrokimianya. Hal inilah yang menjadi dasar teknik analisis secara

potensiometri, yang dapat digunakan untuk mengukur aktivitas ion, yang pada hakekatnya merupakan konsentrasi spesi/zat dalam larutan.

Seringkali dalam setengah sel terdapat lebih dari satu spesies. Untuk kasus seperti ini maka persamaan Nernst tetap digunakan dengan cara mengalikan aktivitas ion-ion dalam keadaan reduksi dibagi dengan ion-ion dalam keadaan oksidasi. Sebagai contoh untuk setengah sel berikut:



Persamaan reaksi sel tersebut adalah:



Pengalihan 2 pada koefisien  $\text{H}^+$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ , menunjukkan bahwa jumlah elektron yang terlibat dalam sistem ini adalah dua buah. Kemudian aktivitas ion tersebut harus dipangkatkan dalam persamaan Nernst ( $a \times a = a^2$ ). Sehingga untuk persamaan di atas besarnya potensial selnya adalah:

$$E = E^\circ - 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log \frac{a^2 (\text{H}_2\text{O})}{a (\text{H}_2\text{O}_2) \cdot a^2 (\text{H}^+)}$$

Dalam banyak hal keadaan ini jarang dipakai, tetapi hanya dipakai untuk jenis-jenis reaksi yang kompleks.

### C. Potensial Cairan Penghubung

Pada bagian ini akan dilihat besarnya nilai potensial (emf) yang terjadi diantara dua larutan yang berbeda konsentrasinya. Potensial ini akan dengan sistem sel emf dan pengaruhnya terhadap ketepatan dalam analisis. Selain itu juga akan dicari cara-cara untuk mengurangi kesalahan-kesalahan analisisnya.

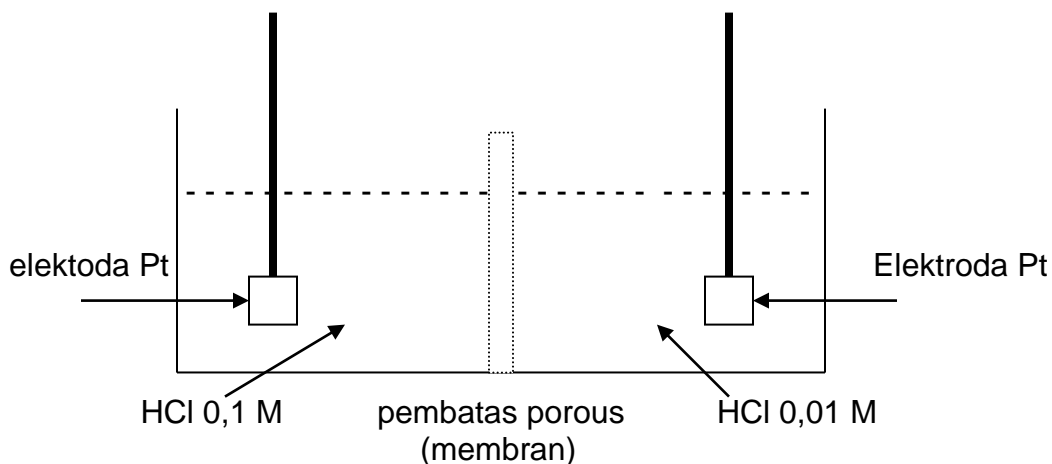
Pada sel Galvani yang telah dibahas sebelumnya, yaitu dua buah setengah sel yang dihubungkan dengan jembatan garam KCl. Suatu metode alternatif lain akan dipakai untuk menghubungkan dua buah larutan secara terpisah dengan dipisahkan zat yang porous, seperti kaca sinter (*sinter glass*). Suatu cairan penghubung (*liquid junction*), adalah suatu nama yang disarankan, yaitu suatu titik dimana terjadi kontak antara dua cairan diantara membran yang menghubungkan kontak listrik, tetapi tanpa terjadi adanya pengadukan. Akan

tetapi hal ini sangat tidak mungkin untuk menghilangkan pengadukan sama sekali dan menghilangkan migrasi ion pada fase boundari. Potensial yang terjadi hanya karena perbedaan aktivitas ion inilah yang disebut potensial cairan penghubung.

Perhatikan contoh cairan penghubung pada sel Galvani berikut:



Yang mana hanya ada sebuah cairan penghubung. Sel yang terjadi dapat digambarkan sebagai berikut (gambar 1.5.).



Gambar 1.5. Sel elektrokimia (sel Galvani) dengan cairan penghubung

Kedua ion baik ion hidrogen maupun ion klorida akan bermigrasi menyeberangi fase bondari dari kedua arah, tetapi total migrasi akan dari fase yang konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah. Mobilitas ion hidrogen akan lebih tinggi dari pada ion klorida jika diberikan medan listrik. Dengan demikian kemampuan migrasi kedua ion menyeberangi fase boundari akan tidak sama, ion hidrogen akan lebih cepat, dan proporsi yang menyeberang juga akan lebih banyak. Sehingga akan menghasilkan suatu muatan yang lebih positif pada larutan yang lebih encer dengan meninggalkan muatan negatif dari klorida pada konsentrasi yang lebih pekat. Inilah yang disebut pemisahan muatan antara dua buah larutan yang konsentrasinya berbeda yang akan menghasilkan perbedaan potensial. Perbedaan potensial ini harus diperhitungkan dalam pengukuran emf sel

elektrokimia. Pengaruh nilai potensial cairan penghubung ( $E_j$ ) dapat dirumuskan secara matematis berikut:

$$E(\text{sel}) = [ E(\text{kanan}) - E(\text{kiri}) ] + E_j$$

Dengan  $E_j$  adalah potensial cairan penghubung yang dapat mempunyai nilai positif atau negatif. Pada contoh diatas  $E_j = + 40$  mV, suatu nilai yang cukup signifikan.

Jika potensial cairan penghubung antara larutan KCl 0,1 M dan 0,01 M, telah dikemukakan yaitu  $E_j = -1,0$  mV. Nilai yang sangat kecil ini karena kemampuan migrasi ion  $K^+$  dan  $Cl^-$ , relatif sama kecepatannya. Dengan demikian ion positif dan ion negatif akan sama cepatnya dan menyebabkan tidak adanya perbedaan muatan antara larutan yang pekat dan yang encer.

Jika terdapat perbedaan spesies pada sisi fase bondari yang lain, dengan kecenderungan untuk spesies yang lebih pekat akan mendominasi. Pada fase boundari antara larutan  $H_2SO_4$  0,05 M dan KCl 3,5 M. Besarnya potensial cairan penghubung adalah hanya +4,0 mV, meskipun migrasi ion hidrogen lebih cepat dari ion sulfat. Hal ini mungkin potensial cairan penghubung diperkecil dengan adanya konsentrasi KCl yang jauh lebih besar pada sisi lain.

Dari hal diatas tampak bahwa KCl cukup baik digunakan untuk mengatur potensial cairan penghubung. Dalam banyak hal selalu diusahakan untuk mengurangi nilai cairan potensial penghubung ini, hal ini karena adanya ion  $K^+$  dan  $Cl^-$  sering kali dapat mengganggu dalam analisis ion-ion yang sejenis.

#### D. Soal-soal Latihan

1. Hitung kekuatan ion total larutan natrium sulfat,  $Na_2SO_4$  0,1 mol/L

2. Hitung aktivitas ion tembaga dalam larutan tembaga (II) klorida 0,250 mol/L.
3. Tuliskan persamaan setengah reaksi reduksi dan oksidasi dari keseluruhan reaksi-reaksi berikut:
  - a.  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$
  - b.  $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
  - c.  $\text{Fe}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \longrightarrow \text{FeS}(\text{s})$
4. Gambarkan sel Galvani yang notasi selnya sebagai berikut:  
 $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$
5. Tuliskan reaksi keseluruhan dalam sel elektrokimia berikut ini:  
 $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}(\text{a}=1 \text{ M}), \text{Fe}^{2+}(\text{a}=1 \text{ M}) \parallel \text{Zn}^{2+}(\text{a}=1 \text{ M}) \mid \text{Zn}$   
 Berapa besarnya nilai emf standar dari sel tersebut dan bagaimana arah reaksinya ?
6. Suatu sel Galvani terdiri dari sel elektroda hidrogen standar (sebagai elektroda sebelah kiri) dan sebuah batang seng yang dicelupkan dalam larutan yang mengandung ion seng (II) pada temperatur 298 K memberikan nilai emf sebesar  $-0,789$  volt. Berapa aktivitas ion seng dalam larutan pada sel tersebut ?
7. Nyatakan dua faktor yang mempengaruhi ion atmosfer suatu ion tertentu !
8. bentuk satuan apa yang dipakai untuk merefleksikan konsentrasi efektif suatu ion ?
9. Mengapa potensial cairan penghubung terjadi jika 2 larutan HCl yang berbeda konsentrasi ?
10. Mengapa larutan kalium klorida biasanya digunakan untuk mengurangi potensial cairan penghubung ?

## 2. PRINSIP-PRINSIP DASAR POTENSIOMETRI

Jika anda telah membaca dan memahami materi pada bab 1, maka anda akan siap untuk membaca bagian bab 2. Apabila ada kesulitan dalam topik pada bab 2 dua, dan penjelasannya tidak cukup kuat anda dapatkan pada bab 2, anda dapat membaca khusus dalam buku tentang dasar-dasar elektrokimia. Dengan demikian anda akan lebih tahu bagaimana potensiometri dapat digunakan untuk menyelesaikan sejumlah masalah analisis.

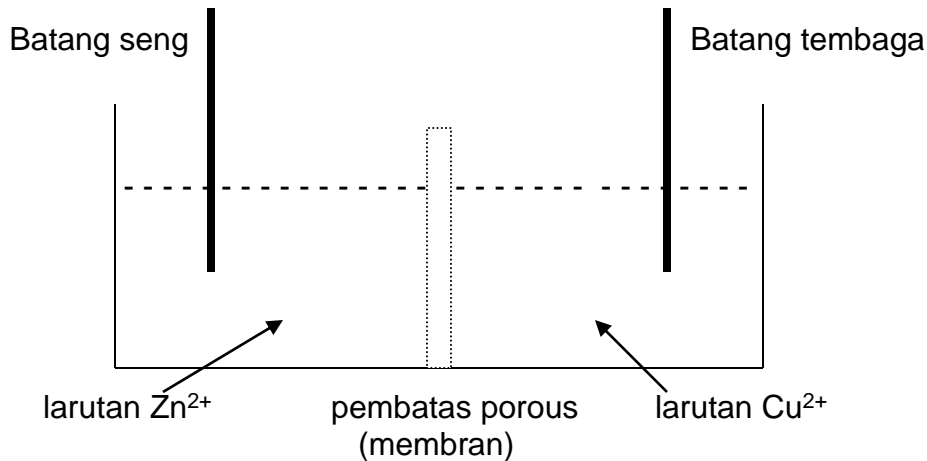
Pada bagian ini anda akan dapat memperoleh penjelasan bagaimana prinsip-prinsip elektrokimia dapat diaplikasikan dalam potensiometri. Selain itu dari bagian ini juga akan dicari bagaimana mencari nilai konsentrasi atau aktivitas dari emf yang terukur.

### A. Pendahuluan

Potensiometri merupakan suatu metode analisis kimia, sesuai nama yang diusulkan, yang melibatkan pengukuran potensial dari suatu sel Galvani. Secara umum sel terdiri dari dua buah setengah sel dan kita dapat menggunakan persamaan Nernst untuk menghitung nilai potensial sel. Sebagai contoh dari suatu sel Galvani pada gambar 2.1 yang dituliskan notasinya berikut ini.







Gambar 2.1. Sel Galvani Tembaga-seng

Sebagaimana persamaan Nernst bahwa hubungan aktivitas dengan potensial adalah:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{a(\text{bentuk tereduksi})}{a(\text{bentuk teroksidasi})}$$

untuk setengah sel  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  besarnya potensial dirumuskan:

$$E = E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

karena aktivitas padatan nilainya sama dengan satu maka persamaannya menjadi:

$$E = E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

atau:

$$E = E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log a(\text{Cu}^{2+})$$

Hal yang sama juga berlaku untuk setengah sel yang lain yaitu  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , besarnya potensial sel dituliskan sebagai berikut:

$$RT$$

$$E = E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 2,303 \frac{\text{RT}}{2\text{F}} \times \log a (\text{Zn}^{2+})$$

Apabila besarnya potensial sel secara keseluruhan adalah :

$$E (\text{sel}) = E (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

Atau:

$$E = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 2,303 \frac{\text{RT}}{2\text{F}} \times \log a(\text{Cu}^{2+}) - [E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 2,303 \frac{\text{RT}}{2\text{F}} \times \log a(\text{Zn}^{2+})]$$

$$E = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 2,303 \frac{\text{RT}}{2\text{F}} \times \log \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$

Dari persamaan tersebut tampak jelas bahwa besarnya potensial sel sangat tergantung dari aktivitas ion-ionnya.

Dalam analisis, umumnya kita ingin mengukur aktivitas atau konsentrasi suatu zat tunggal, jarang untuk dua jenis zat atau lebih. Untuk itu maka kita mengharapkan persamaan diatas yang mengandung ion tembaga dan ion seng maka kalau kita ingin mengukur ion tembaga maka ion seng harus diatur agar nilainya konstan. Apabila persamaan diatas kita tuliskan dalam bentuk yang lain berikut:

$$E = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 2,303 \frac{\text{RT}}{2\text{F}} \times \log a(\text{Cu}^{2+}) - [E (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

Seperti yang sudah diketahui bahwa besarnya  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  dan  $E (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  keduanya konstan, maka dapat digabung menjadi  $E'$  yang nilainya pasti konstan.

Sehingga persamaannya menjadi:

$$E = E' + 2,303 \frac{\text{RT}}{2\text{F}} \times \log a (\text{Cu}^{2+})$$

Dengan persamaan ini maka besarnya potensial hanya tergantung pada besarnya aktivitas ion tembaga.

Pola pengukuran potensial cara di atas yang dipakai dalam sistem potensiometri. Potensial setengah sel yang satu dijaga konstan dan bagian setengah sel ini lebih sering disebut sebagai elektroda pembanding (*reference*

*electrode*). Seringkali jembatan garam yang menghubungkan dua buah setengah sel ini dirancang dengan pola-pola yang baru dan komposisi material yang tertentu. Tentang elektroda pembanding secara khusus akan dibahas secara detail pada bagian lain buku ini.

Pada bagian setengah sel yang lain yang mengandung analit (zat yang diukur), dimasukkan suatu elektroda yang disebut sebagai elektroda kerja. Beberapa hal penting yang dalam pemilihan suatu elektroda untuk analisis spesies-spesies tertentu adalah:

1. Elektroda sebaiknya dapat merespon secara Nernstian besarnya aktivitas spesies zat yang diukur.
2. Elektroda sebaiknya tidak merespon aktivitas spesies-spesies lain zat yang ada bersama spesies yang diukur. Maka elektroda ini sifatnya spesifik.
3. Elektroda sebaiknya tidak bereaksi dengan spesies zat yang ada dalam larutan. Maka elektroda ini disebut bersifat inert.
4. Permukaan elektroda sebaiknya tetap komposisinya (tidak berubah), meskipun hanya dilewati arus yang kecil.

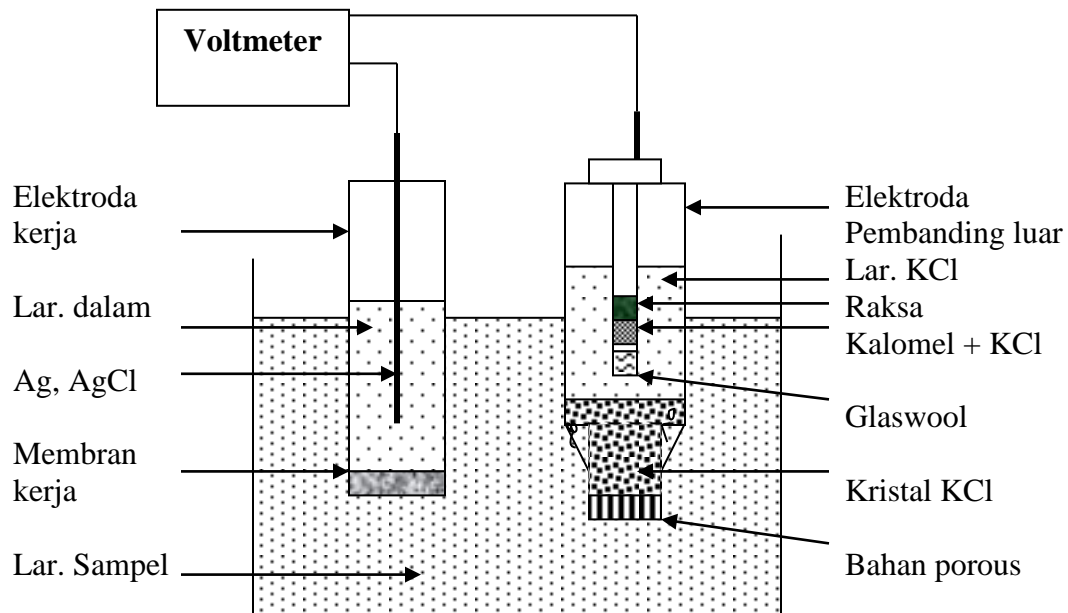
Sedikit elektroda yang memberikan hasil yang tepat, sehingga perlu dipikirkan agar diperoleh nilai yang dapat diterima. Problem yang umum adalah tentang kespesifikan. Banyak elektroda merespon yang cukup tinggi dari suatu zat tertentu, tetapi juga merespon zat lain walaupun sedikit. Keadaan ini masih bisa diterima dan kebanyakan elektroda bersifat lebih selektif daripada sifat spesifiknya.

Elektroda yang merespon ion secara spesifik sering disebut sebagai elektroda indikator dan pemilihan serta penggunaan elektroda merupakan kunci keberhasilan dari sistem potensiometri. Apabila suatu logam dapat merespon ion logam yang sejenis dalam larutan, ini tidak cukup selektif karena juga dapat merespon ion-ion logam lain. Sebagai contoh elektroda platinum dapat merespon semua pasangan reaksi redoks dalam larutan dan ini tidak selektif. Dalam potensiometri pada dasarnya menggunakan suatu elektroda dengan

rancangan khusus yang selektif terhadap ion tertentu yang sering disebut elektroda selektif ion (ESI). Elektroda yang paling sering dijumpai adalah elektroda gelas yang selektif terhadap ion  $H^+$  dan atau pH. Sekarang jenis elektroda selektif ion sangat berkembang dan perkembangan akhir-akhir ini bahkan dapat merespon tidak hanya ion tetapi juga spesies netral. Sebagai contoh elektroda untuk mendeteksi ion  $F^-$  dalam air minum, glukosa dalam darah, asam-asam amino dalam cairan biologi, dan berbagai penentuan yang lain.

Pada pembahasan tentang sel Galvani seng/tembaga diatas, kita dapat menggunakan persamaan Nernst untuk menghubungkan aktivitas ion logam dengan emf. Dengan demikian hal ini memungkinkan untuk membuat elektroda selektif ion untuk kedua jenis ion yang bermuatan positif dan negatif.

Secara umum teknik potensiometri menggunakan cara dan peralatan yang pada dasarnya dapat dilihat pada gambar 2.2.



Gambar 2.2. Skema alat analisis secara potensiometri

Dari skema pada gambar 2.2 tampak jelas bahwa apabila kita akan mengukur suatu analit dalam larutan maka diperlukan suatu elektroda kerja yang

spesifik dan selektif. Besarnya potensial (emf) diukur dengan membandingkan dengan elektroda pembanding. Besarnya emf ini dicatat dengan alat voltmeter atau potensiometer.

## B. Pengatur Kekuatan Ion

Pada bagian ini akan dibahas bagaimana pengatur kekuatan ionik digunakan untuk menghubungkan persamaan Nernst dengan konsentrasi analit. Sebagaimana diketahui bahwa antara emf dengan aktivitas ion dinyatakan dalam persamaan Nernst berikut:

$$E(\text{sel}) = E \pm \frac{RT}{nF} \times \ln a_i$$

Sedangkan untuk nilai logaritmanya didapatkan persamaan:

$$E(\text{sel}) = E \pm (2,303) \frac{RT}{nF} \times \log a_i$$

Pada temperatur 298 K dengan memasukkan nilai R dan F, maka diperoleh persamaan:

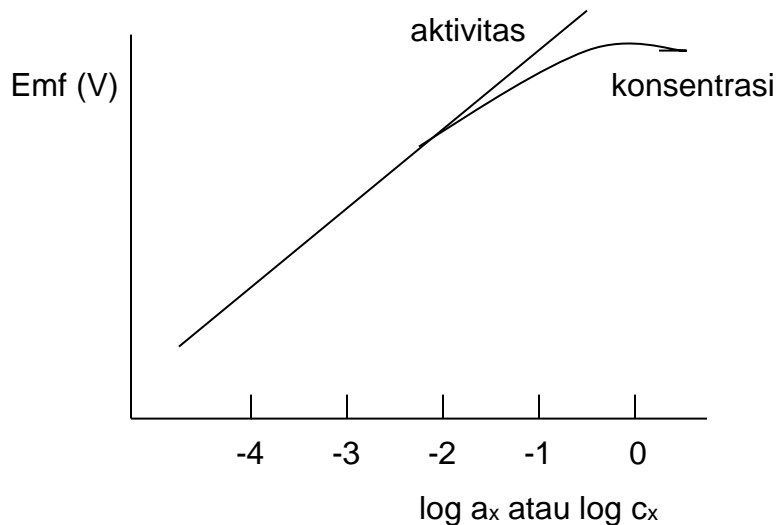
$$E(\text{sel}) = E \pm (0,0591/n) \log a_i$$

Dari persamaan tersebut tampak bahwa hubungan antara emf dengan aktivitas akan proporsional dengan konstanta yang nilainya  $0,0591/n$ . Dalam praktek besarnya nilai konstanta ini berkisar antara  $0,0550/n$  hingga  $0,0591/n$ . Nilai dibawah  $0,0550/n$  disebut sub-Nernstian, dan menunjukkan bahwa elektroda merespon tidak cukup baik. Namun demikian nilai dari konstanta yang rendah ini tidak selalu menunjukkan kejelekan dari elektroda yang bersangkutan, tetapi nilai ini lebih bermakna sebagai suatu slop dari kinerja suatu elektroda.

Hingga pada pembahasan di atas, kita selalu menggunakan satuan aktivitas suatu larutan daripada menggunakan satuan konsentrasi dan ini didasarkan bahwa elektroda selektif ion merespon aktivitas ion dalam larutan. Hal ini agak berlawanan dengan sistem dalam mayoritas pada analisis kimia yang hampir selalu mengukur konsentrasi total dari suatu spesies. Elektroda

selektif ion dalam kimia fisika dengan beberapa cara digunakan untuk mengukur aktivitas ion dalam larutan. Pengukuran aktivitas juga dilakukan oleh para ahli biologi dan biokimia untuk menjelaskan aktivitas berbagai spesies, daripada dengan menggunakan satuan konsentrasi.

Akan tetapi, para ahli analisis secara umum menggunakan satuan konsentrasi. Alasan dari hal ini adalah karena masalah sejarah dan kepraktisan. Dalam bidang kimia analitik selalu diperlukan untuk menghubungkan suatu metode dengan metode yang lain dan metode yang terdahulu selalu berdasarkan pada satuan konsentrasi. Sebagai konsekwensinya metode yang baru selalu disesuaikan dengan metode sebelumnya. Alasan yang lain adalah untuk menyiapkan larutan standar dengan satuan aktivitas sangat sulit karena harus memperhatikan pengaruh-pengaruh ion lain dalam larutan yang dapat mengganggu. Penyiapan larutan standar dengan satuan konsentrasi disatu sisi dapat dengan mudah dan cepat. Dengan demikian diperlukan pengaturan bagaimana sebuah elektroda selektif ion dapat merespon konsentrasi sama halnya merespon aktivitasnya. Sebagaimana diketahui pada dasarnya esi merespon aktivitas yang tidak sama merespon konsentrasi. Hal ini tampak jelas pada gambar 2.3 berikut:



Gambar 2.3. Kurva kalibrasi ESI menggunakan satuan aktivitas dan konsentrasi Berdasarkan gambar tersebut, apabila log aktivitas diplotkan dengan emf akan diperoleh garis lurus disemua daerah yang memenuhi persamaan Nernst. Hal ini

agak berbeda untuk grafik hubungan antara log konsentrasi dengan emf, dimana pada konsentrasi rendah umumnya diperoleh grafik linier dan pada konsentrasi tinggi kurang linier. Keadaan grafik ini sangat tergantung dari jenis elektrolitnya. Untuk elektrolit dengan muatan tunggal 1:1 seperti NaCl, dari dua garis maka akan terjadi pembelokan pada konsentrasi kira-kira diatas  $10^{-4}$  M, sedangkan untuk elektrolit yang mengandung muatan lebih besar seperti  $\text{CuSO}_4$  akan terjadi pembelokan pada nilai yang rendah. Hal ini didasarkan bahwa pada konsentrasi rendah efek antar ion relatif kecil maka aktivitas mendekati konsentrasi. Apabila kekuatan ionik bertambah, gaya tarik antar ion juga bertambah dan akan terjadi deviasi. Apabila larutan mengandung ion-ion lain disamping elektrolit biner, deviasi dari grafik linier juga sangat signifikan untuk grafik hubungan emf dan konsentrasi.

Meskipun grafik hubungan aktivitas dengan emf sangat linier, namun persiapan pembuatan larutan aktivitas standar sangat sulit untuk bisa tepat. Atas dasar permasalahan ini maka diperlukan suatu modifikasi penggunaan parameter konsentrasi untuk analisis secara potensiometri. Modifikasi ini dimaksudkan agar hubungan antara emf dan konsentrasi mendekati nilai yang linier. Hal ini dilakukan dengan menambahkan zat pengatur kekuatan ion (*ionic strength adjustor*) dalam larutan. Zat pengatur kekuatan ion ini merupakan suatu elektrolit inert yang konsentrasinya pekat, yang tidak bereaksi dengan reagen dalam larutan dan tidak mengendap pada elektroda. Hal ini didasarkan atas teori berikut ini.

Sebagaimana diketahui antara aktivitas dan konsentrasi didapatkan hubungan sebagai berikut:

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i$$

Koefisien aktivitas merupakan fungsi dari total kekuatan ion ( $I$ ) yang ada dalam larutan. Sebagaimana dirumuskan oleh Debye Huckel untuk konsentrasi rendah diperoleh persamaan:

$$\text{Log } \gamma_i = - A z_i^2 \cdot I^{1/2}$$

Yang mana  $A$  suatu nilai konstan,  $z_i$  adalah muatan ion. Apabila kekuatan ion total dalam larutan dibuat sama maka koefisien aktivitas juga akan konstan. Maka persamaan besarnya potensial sel akan menjadi berikut:

$$E(\text{sel}) = E \pm (0,0591/n) \log c_i \cdot \gamma_i$$

Pemisahan variabel dapat diperoleh persamaan:

$$E(\text{sel}) = E \pm (0,0591/n) \log \gamma_i \pm (0,0591/n) \log c_i$$

Untuk keadaan larutan yang diatur diatas, dengan  $n$  konstan dan  $\gamma_i$  juga konstan karena total kekuatan ionnya sama, maka:

$$(0,0591/n) \log \gamma_i = \text{konstan}$$

Nilai-nilai yang konstan ini dapat digabungkan menjadi nilai baru yang konstan, yang dilambangkan sebagai  $E^*$ . Maka persamaan Nernst menjadi:

$$E(\text{sel}) = E^* \pm (0,0591/n) \log c_i$$

Dengan demikian pada kekuatan ion yang konstan maka besarnya nilai emf akan proporsional dengan log konsentrasi.

Zat pengatur kekuatan ion akan mempunyai nilai kekuatan ion yang konstan jika konsentrasinya pekat. Apabila ditambahkan dalam larutan standar dan sampel, maka kekuatan ion total campuran akan menjadi:

$$I(\text{campuran}) = I(\text{isa}) + I(\text{sampel})$$

Jika :  $I(\text{isa}) \gg I(\text{sampel})$

$$I(\text{isa}) \approx I(\text{isa}) + I(\text{sampel})$$

Maka:  $I(\text{campuran}) = I(\text{isa})$

Dengan demikian maka untuk memperoleh hubungan antara konsentrasi dengan emf maka semua pengukuran dilakukan dengan kekuatan ionik total yang sama.

### C. Kalibrasi

Pada bagian ini akan dibahas bagaimana menggunakan kalibrasi dalam analisis secara potensiometri dengan menggunakan larutan dengan satuan aktivitas maupun konsentrasi. Keduanya dibahas secara terperinci untuk memberikan gambaran yang jelas mengenai kelebihan dan kekurangannya.



## 1. Standar Aktivitas

Biasanya yang umum dan mudah kita akan menyiapkan larutan standar dengan satuan konsentrasi. Namun demikian pada bagian ini akan dijelaskan bagaimana analisis dengan satuan aktifitas. Untuk itu perlu mengubah satuan konsentrasi menjadi satuan aktifitas, yang harus mengetahui nilai koefisien aktifitas.

Elektroda selektif ion merespon spesies ion tunggal dalam larutan, bukan pasangan ion. Ini merupakan alasan mengapa elektroda selektif ion sangat berguna untuk menentukan sifat dan jumlah ion dalam larutan. Akan tetapi banyak kesulitan yang terjadi dalam proses pengukuran dan kalibrasi. Untuk menyiapkan larutan standar aktifitas ion tunggal maka diperlukan nilai koefisien aktifitas ion tunggal tersebut (bukan pasangan ionnya) misalnya  $\gamma_+$  atau  $\gamma_-$ . Untuk memperoleh nilai koefisien aktifitas ini dilakukan dengan percobaan elektrokimia yang lain.

Seperti telah dijelaskan bahwa koefisien aktifitas merupakan fungsi kekuatan ionik total yang akan dipengaruhi oleh ion lain. Dengan demikian maka larutan standar aktifitas harus tidak mengandung zat /ion pengotor. Hal ini terutama untuk larutan yang konsentrasinya pekat. Oleh sebab itu beberapa teori dan pendekatan digunakan untuk larutan standar aktifitas dapat dilakukan.

Untuk larutan dengan konsentrasi pada daerah  $10^{-4} - 10^{-1}$  mol/L, pendekatan Debye Huckel dapat digunakan untuk mengestimasi besarnya koefisien aktifitas. Pada konsentrasi lebih rendah koefisien aktifitas keduanya baik kation maupun anion dihitung dengan menggunakan hubungan:

$$\log \gamma_i = - A z_i^2 \cdot I^{1/2}$$

Sedangkan untuk larutan yang pekat kita perluas dengan pengaruh besaran radius ion dengan rumus yang dikembangkan sebagai berikut:

$$\log \gamma_i = - A z_i^2 \cdot I^{1/2} / (1 + B d I^{1/2})$$

yang mana B adalah suatu konstanta dan d adalah diameter efektif ion terhidrat.

Pendekatan pertama yang diperlukan dalam pembuatan larutan standar aktifitas, kita menghitung koefisien aktifitas untuk larutan yang tunggal, yang mana ini hanya dilakukan untuk larutan elektrolit yang murni.

Jika kekuatan ion dalam larutan lebih besar dari  $10^{-1}$  molar, maka kondisi ini secara teoritis menjadi sangat kompleks. Nilai koefisien aktivitas tidak hanya tergantung pada kekuatan ion total tetapi juga sifat dari larutan itu sendiri. Namun hal ini tidak akan dibahas secara mendetail pada bagian ini.

Secara ringkas bahwa menyiapkan larutan standar aktivitas harus memperhatikan nilai koefisien aktivitas ion, yang mana nilai-nilai ini sangat berubah dengan berubahnya konsentrasi zat. Sebagaimana dapat dilihat pada contoh dalam tabel 2.1.

Tabel 2.1 Nilai koefisien aktivitas berbagai ion pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi zat (mol/L)	Koefisien Aktivitas		
	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
0,01	0,903	0,675	0,903
0,05	0,820	0,485	0,805
0,10	0,774	0,269	0,741
0,20	0,727	0,224	0,723
0,50	0,670	0,204	0,653
1,00	0,646	0,263	0,608

### Contoh 1:

Dengan menggunakan elektroda ion selektif untuk ion Ca<sup>2+</sup>, seorang mahasiswa menyiapkan tiga buah larutan standar kalsium dengan konsentrasi masing-masing 0,100; 0,500 dan 1,000 mol/liter. Hitunglah aktivitas masing-masing larutan tersebut dalam larutan.

Penyelesaian:

Dengan menggunakan nilai-nilai pada tabel 2.1 dan rumus hubungan  $a_i = c_i \cdot \gamma_i$  maka besarnya nilai aktivitas ion kalsium dapat dihitung dan hasilnya dapat dilihat pada tabel 2.2 berikut:

Tabel 2.2 Nilai koefisien aktivitas berbagai ion pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi zat (mol/L)	Koefisien Aktivitas Ca <sup>2+</sup>	Aktivitas ion Ca <sup>2+</sup>
0,10	0,269	0,0269

0,50	0,204	0,102
1,00	0,263	0,263

Logaritma dari nilai aktivitas ion  $\text{Ca}^{2+}$  dapat dibuat grafik hubungan dengan nilai emf, yang bentuknya mirip dengan grafik pada gambar 2.3.

## 2. Standar Konsentrasi

Pengukuran konsentrasi sejauh ini merupakan prosedur analisis yang paling banyak digunakan. Keuntungannya sistem ini persiapannya dengan mudah hanya dengan penimbangan zat standar primer. Larutan standar yang lain hanya cukup dibuat dengan pengenceran. Meskipun ada beberapa cara untuk memperoleh konsentrasi pada elektroda ion selektif, namun pada kali ini hanya akan dibahas penyiapan standar dengan kurva kalibrasi.

Analisis secara potensiometri dengan standar konsentrasi didasarkan atas hubungan bahwa:

$$E(\text{sel}) = E^* \pm (0,0591/n) \log c_i$$

Dengan membuat grafik hubungan antara emf ( $E_{\text{sel}}$ ) dan konsentrasi analit akan diperoleh persamaan garis lurus.

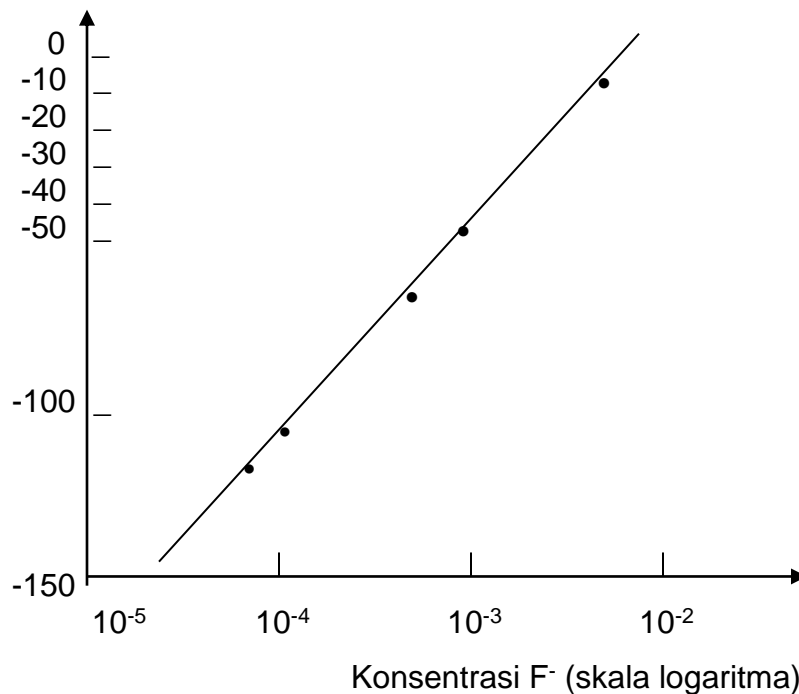
Penyelesaian persamaan garis lurus tersebut ada berbagai cara. Cara yang sederhana dan cepat adalah dengan menggunakan kertas grafik semi-logaritma. Pada kertas ini bagian absis menyatakan nilai-nilai hasil logaritma 1-10 dari setiap kelompok pangkat 10, yang merupakan skala dari setiap nilai. Sebagai contoh  $\log 3$  adalah 0,477 maka  $\log 3$  dari suatu besaran pangkat sepuluh tertentu akan terletak pada skala 0,477 dan nilai 1 skala. Sebagai gambaran yang lebih jelas adalah pada contoh berikut yaitu untuk analisis ion fluorida dengan larutan standar dengan konsentrasi dan besarnya emf yang dapat dilihat pada tabel 2.3 berikut.

Tabel 2.3 Nilai emf berbagai konsentrasi larutan standar  $\text{F}^-$

No	Konsentrasi $\text{F}^-$ (mol/L)	Emf (mV)
1	$5,00 \cdot 10^{-5}$	- 122

2	$1,00 \cdot 10^{-4}$	- 106
3	$5,00 \cdot 10^{-4}$	- 66
4	$1,00 \cdot 10^{-3}$	- 49
5	$5,00 \cdot 10^{-3}$	- 10

Nilai-nilai emf tersebut kemudian diplotkan pada kertas grafik pada 3 daerah skala yaitu  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  dan  $10^{-3}$ . untuk masing-masing nilai log 5 dan log 1. Hasil dari data tersebut grafiknya dapat dilihat pada gambar 2.4 berikut:



Gambar 2.4. Kurva kalibrasi untuk larutan standar F<sup>-</sup> (dengan kertas grafik semi-logaritma)

Cara lain adalah dengan sistem perhitungan matematis dengan menghitung persamaan garis linier. Dari persamaan dasar Nernst maka data pada tabel 2.3 jika dihitung (dengan bantuan kalkulator yang mempunyai fasilitas program persamaan garis linier (LR), misalnya Calculator Casio FX 3600 P) dari persamaan umum garis linier  $Y = ax + b$ . Dengan menghubungkan dengan persamaan Nernst, maka dapat dinyatakan bahwa  $Y = \text{emf}$ ,  $a = \text{konstanta}$ ,  $x =$

konsentrasi dan  $b =$  intersep. Oleh sebab itu hubungan dari persamaan garis regresi untuk ion  $F^-$  adalah:

$$E(\text{sel}) = E^* + (0,0591/n) \log F^-$$

Maka dengan persamaan tersebut data pada tabel 2.3 diperoleh persamaan garis regresi sebagai berikut:

$$Y = 56,229 X + 119,49$$

Dengan persamaan tersebut apabila kita mempunyai analit yang mengandung ion  $F^-$  kemudian diukur nilai emf, maka besarnya nilai emf tinggal dimasukkan dalam persamaan garis regresi tersebut. Dengan demikian akan diperoleh nilai konsentrasi  $x$  dari suatu analit yang kita punyai.

### 3. Metode Penambahan (Standar Adisi)

Metode ini melibatkan penambahan suatu reagen ke dalam sampel dan mengukur perubahan pada potensial sel. Penambahan reagen berupa larutan standar dari ion tertentu yang diukur, dalam hal ini teknik ini merupakan salah satu dari metode **adisi standar**. Sebagai alternatif lain, reagen dapat bereaksi secara kuantitatif dan memindahkan sejumlah ion, maka dalam hal ini merupakan teknik standar pengurangan.

Dalam banyak hal metode penambahan standar ini disebut metode standar adisi. Dalam hal ini kita mulai dengan suatu larutan dan potensial sel yang dirumuskan sebagai berikut:

$$E_1 = E^* \pm S \log c$$

Yang mana  $c$  adalah konsentrasi ion. Jika sekarang kita tambahkan suatu reagen padat dan terlarutkan dalam sistem tersebut, maka terjadi penambahan konsentrasi ion sejumlah  $x$ , maka besarnya emf yang terukur akan menjadi:

$$E_2 = E^* \pm S \log (c + x)$$

Pengurangan kedua persamaan kedua dan pertama akan diperoleh selisih potensial sel sebagai berikut:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= \pm S \log (c + x) \pm S \log c \\ &= \pm S \log [(c + x) / c] \end{aligned}$$

Dengan cara penyusunan ulang akan didapatkan besarnya konsentrasi sebagai berikut:

$$c = x / \{ \text{antilog} [ (E_2 - E_1) / \pm S ] - 1 \}$$

Semua besaran kuantitatif di sebelah kanan persamaan dapat diukur dengan cara lain, atau boleh dikatakan keadaan tersebut merupakan suatu kondisi teoritis. Seringkali konsentrasi ion dalam larutan yang diteliti dapat dijumpai. Seperti pada rumusan diatas bahwa besaran c dan x diperbandingkan maka tidak selalu menggunakan satuan mol/L. Satuan yang lain mungkin lebih sering dipilih, seperti bagian per sejuta (ppm). Hal yang penting adalah antara c dan x mempunyai unit satuan yang sama.

Jika volume penambahan relatif kecil, katakanlah kurang dari 10 % dari sampel, maka dapat kita abaikan efek pengenceran sampel. Maka persamaan dapat mengikuti rumus konsentrasi dari persamaan terakhir di atas. Jika volume sampel relatif kecil, maka penambahan zat standar akan mempengaruhi pengenceran sampel. Apabila volume sampel adalah  $V_1$  mL, kemudian penambahan volume standar  $V_2$  mL dan konsentrasi larutan standar adalah x, sehingga keadaan akan menjadi:

Konsentrasi sampel setelah penambahan larutan standar

$$= \frac{c V_1}{(V_1 + V_2)}$$

Konsentrasi larutan standar setelah penambahan larutan standar

$$= \frac{x V_2}{(V_1 + V_2)}$$

Besarnya emf yang terukur sesuai hubungan berikut:

$$E_1 = E^* \pm S \log c$$

Dengan keadaan konsentrasi diatas maka besarnya emf akan menjadi:

$$E_1 = E^* \pm S \log [ (c V_1 + x V_2) / (V_1 + V_2) ]$$

Penyusunan ulang persamaan tersebut akan diperoleh nilai konsentrasi yang terukur sebagai berikut:

$$c = x V_2 / \{ (V_1 + V_2) \text{antilog} [ (E_2 - E_1) / \pm S ] - V_1 \}$$

**Contoh 2:**

Suatu elektroda ion selektif tembaga ( $\text{Cu}^{2+}$ ) yang dihubungkan dengan elektroda pembanding dapat membaca emf sebesar 110 mV jika dicelupkan dalam 50 mL larutan ion tembaga pada 298 K. Setelah penambahan larutan standar ion tembaga 0,10 mol/L sebanyak 5 mL dalam larutan ion tembaga di atas besarnya emf larutan menjadi 130 mV. Hitung besarnya konsentrasi larutan ion tembaga tersebut?

Penyelesaian:

Untuk elektroda ion selektif tembaga,  $n = 2$  dan besarnya nilai slope (S) berharga positif berikut:

$$S = + RT / 2F = 0,0296$$

Besarnya konsentrasi ion tembaga dihitung sesuai rumus:

$$c = x V_2 / \{ (V_1 + V_2) \text{ antilog } [ (E_2 - E_1) / \pm S ] - V_1 \}$$

$$= \frac{0,10 \times 5}{[ (50 + 5) \text{ antilog } (130-110) \cdot 10^{-3} / 0,0296 ] - 50}$$

$$= 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Pengukuran tersebut diatas atas dasar berbagai asumsi sebagai berikut:

1. Terjadi respon yang Nernstian pada penambahan standar adisi tersebut
2. Besarnya kekuatan ion total relatif konstan
3. Tidak terjadi perubahan potensial cairan penghubung antara elektroda pembanding dengan larutannya
4. Tidak terjadi perubahan temperatur selama pengadukan
5. Larutan standar adisi yang dipakai tidak mengandung zat/ion pengotor

Asumsi-asumsi tersebut akan memperoleh nilai yang valid meskipun tidak terlalu memuaskan. Akan tetapi, apabila kita dapat mengukur nilai  $x$ ,  $V_1$  dan  $V_2$  secara tepat, sumber kesalahan utama adalah saat pengukuran emf, atau lebih tepatnya perbedaan nilai emf. Kita dapat mengukur perbedaan nilai emf hingga sebesar 0,2 mV dan untuk menghasilkan kesalahan kurang dari 5%, dibutuhkan perbedaan nilai emf paling sedikit 4 mV. Secara praktis, besarnya perbedaan nilai emf diharapkan sebesar 10 – 30 mV dan sistem standar adisi sesuai dengan kondisi pada asumsi diatas. Dengan demikian secara umum akan lebih baik dengan menambahkan sedikit larutan yang konsentrasinya pekat daripada dengan banyak larutan yang konsentrasinya rendah.

Salah satu catatan penting yang lain dalam hal ini adalah slope suatu elektroda (S) yang mempunyai peranan penting dalam perhitungan. Meskipun kita dapat menghitung nilai slope secara teoritis, hal yang lebih baik adalah

menggunakan nilai hasil eksperimen dari hasil kurva kalibrasi. Kebanyakan elektroda dibuat dengan nilai slope pada temperatur yang berbeda dengan perhitungan tertentu. Maka akan lebih baik kalau anda menggunakan nilai slope dari hasil kerja anda sendiri.

Dalam banyak hal teknik adisi standar menggunakan cara adisi standar beberapa larutan standar (bukan standar tunggal). Bila kita tidak menghiraukan efek pelarutan, ketika kita menambahkan  $V_s$  mL larutan standar dengan konsentrasi  $x$  kedalam  $V$  mL sampel, maka besarnya emf sesuai rumusan berikut:

$$E(\text{sel}) = E^* \pm S \log (c + V_s x / V)$$

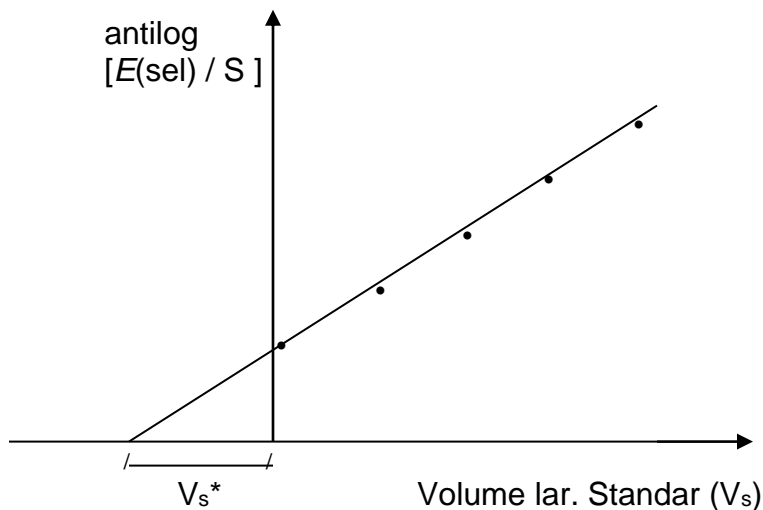
Pembagian dengan nilai  $S$  akan mendapatkan nilai antilog sebagai berikut:

$$\text{Antilog } [E(\text{sel}) / S] = \text{konstante } (c + V_s x / V)$$

Yang mana nilai konstante sama dengan antilog ( $E^* / S$ ). Semua besaran dalam persamaan tersebut adalah konstan kecuali untuk nilai  $E(\text{sel}) / S$  dan  $V_s$ . Dengan demikian maka nilai tersebut akan sebanding, atau:

$$\text{antilog } [E(\text{sel}) / S] \approx V_s$$

Dengan membuat grafik hubungan antara nilai antilog  $[E(\text{sel}) / S]$  versus nilai  $V_s$  akan diperoleh grafik yang merupakan garis lurus yang bentuknya dapat dilihat pada gambar 2.5 berikut.





## Gambar 2.5. Bentuk kurva kalibrasi dengan metode standar adisi ganda

Jika kita mengekstrapolasikan garis yang terbentuk pada nilai absis (volume larutan standar) maka nilai intersepnya dapat dipakai untuk menghitung nilai konsentrasi analit dalam sampel yang diukur. Hal ini dengan asumsi bahwa ketika nilai antilog  $[E(\text{sel}) / S] = 0$ , maka nilai variabel disebelah kanan juga sama dengan nol.

$$(c + V_s^* \cdot x / V) = 0$$

dengan demikian maka:

$$c = - V_s^* \cdot x / V$$

Jika nilai  $V_s^*$  dibaca dari tabel, maka besarnya konsentrasi analit dalam sampel dapat dihitung.

**Contoh 3:**

Ke dalam 100 mL larutan sampel yang mengandung ion kalium yang belum diketahui konsentrasinya ditambahkan sejumlah volume larutan standar ion kalium 0,1 mol/L. Besarnya emf diukur pada temperatur 298 K, yang hasil selengkapnya dapat dilihat pada tabel 2.4.

Tabel 2.4 Nilai emf larutan sampel setelah penambahan sejumlah volume larutan standar ion kalium

No	Volume larutan standar K <sup>+</sup> (mL)	Emf (mV)
1	0,00	136
2	1,00	150
3	2,00	160
4	3,00	166
5	4,00	172
5	5,00	176

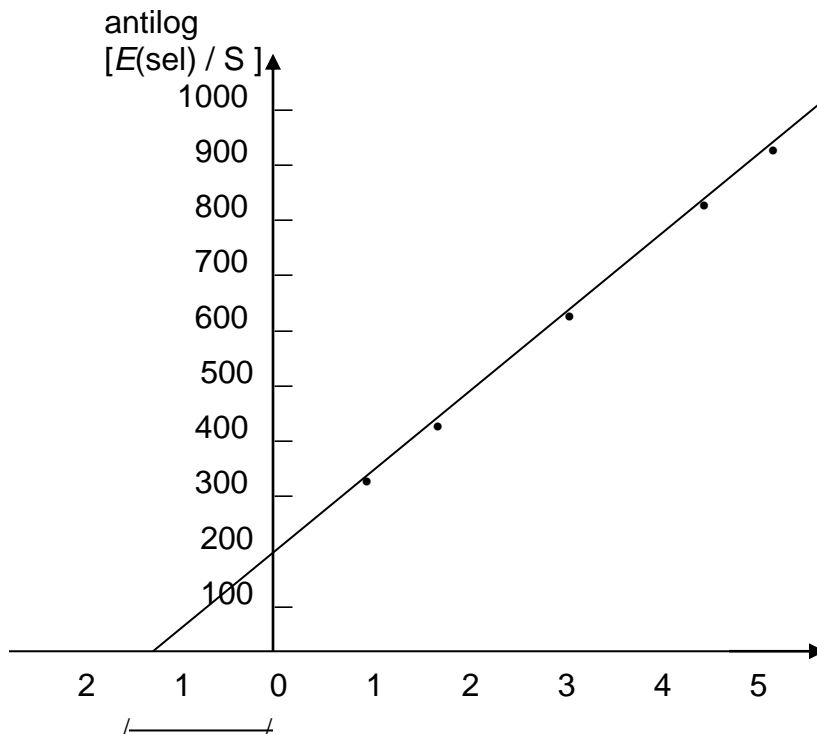
Penyelesaian:

Dengan asumsi bahwa nilai slope adalah 59,1 mV untuk kation valensi satu maka kita dapat menghitung nilai antilog (E/S), yang selengkapnya dapat dilihat pada tabel 2.5.

Tabel 2.5 Hasil perhitungan antilog (E/S) dari nilai emf

No	Emf (mV)	E / S	Antilog (E / S)	Vs (mL)
1	136	2,300	199	0,00
2	150	2,537	344	1,00
3	160	2,706	508	2,00
4	166	2,807	641	3,00
5	172	2,909	810	4,00
5	176	2,976	947	5,00

Dengan membuat grafik hubungan antara antilog (E / S) versus Vs dari nilai-nilai pada tabel 2.5 maka akan diperoleh grafik linier sebagai berikut pada gambar 2.6 ini.



$V_s^*$                       Volume lar. Standar ( $V_s$ )

Gambar 2.6. Grafik Hubungan antara antilog (E/S) versus  $V_s$  dengan sistem adisi standar

Dengan mengukur panjang  $V_s$  dari grafik yang didapatkan sebesar -1,34 satuan skala grafik, maka besarnya konsentrasi ion kalium dihitung sebagai berikut:

$$\begin{aligned} C &= - (-1,34 \times 0,10) / 100 \\ &= 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Sebagai alternatif untuk menghitung antilog (E/S) adalah menggunakan kertas grafik Grand' (*Gran's Plot Paper*). Sistem ini secara praktis dengan membuat grafik hubungan antara E(sel) yang untuk menyatakan antilog (E/S) dengan bagian aksis adalah volume. Namun sistem ini jarang dipakai karena kertas ini kurang banyak dijumpai dipasaran.

Teknik adisi standar ganda ini banyak dipakai jika sampel mengandung interferensi dalam jumlah tinggi yang lebih besar dari yang diperbolehkan pada pengukuran langsung. Sesudah penambahan standar maka konsentrasi ion yang diukur akan lebih besar daripada yang aslinya, dalam hal ini akan menyisihkan ion pengganggu. Dengan sistem ekstrapolasi balik dari interferesi pada pengukuran langsung, maka gangguan ion lain dapat dikurangi.

Teknik adisi standar juga digunakan jika ion yang diukur dikomplekkan (membentuk kompleks), perlu diingat bahwa elektroda selektif ion hanya merespon ion-ion bebas. Dengan demikian apabila dibandingkan akurasi teknik adisi standar baik tunggal maupun ganda, dengan sistem pengukuran langsung selalu lebih akurat. Memang diperlukan waktu sedikit lebih lama daripada sistem pembacaan langsung.

#### D. Selektivitas

Hingga saat ini kita telah memperhatikan hanya ion-ion tertentu yang mengganggu pada elektroda selektif ion. Pada bagian ini akan kita tinjau bagaimana memodifikasi persamaan Nernst untuk dihubungkan dengan ion-ion pengganggu dan menghitung nilai maksimum ion pengganggu yang kita tolerasi untuk memperoleh pengukuran dalam analisis yang akurat.

Meskipun elektroda selektif ion seharusnya merespon ion-ion tertentu secara Nernstian, namun sering kali dapat juga merespon ion lain lebih besar atau lebih kecil yang ada dalam larutan. Hal ini merupakan fakta yang benar apabila ion-ion lain secara fisik maupun kimia mempunyai sifat yang mirip dengan ion yang diukur. Sebagai contoh elektroda selektif ion klorida ( $\text{Cl}^-$ ) akan

terinterferensi dengan adanya ion yang sejenis seperti bromida ( $\text{Br}^-$ ), tetapi kurang terinterferensi ion lain yang tidak sejenis seperti ion hidroksida ( $\text{OH}^-$ ).

Bagaimana kita dapat mengkuantitatifkan pengaruh interferensi ion lain pada elektroda selektif ion? Kita dapat menunjukkan derajat interferensi secara sederhana. Sebagai contoh, suatu elektroda selektif ion klorida ternyata dapat merespon ion bromida sebesar 300 kali ion kloridanya, dengan demikian maka aktivitas ion bromida memberikan efek sama sebesar 300 kali dari aktivitas ion klorida. Kita dapat menulis ulang persamaan Nernst untuk ion klorida tersebut menjadi:

$$E(\text{sel}) = E^* - (RT/F) \ln [a(\text{Cl}^-) + 300 a(\text{Br}^-)]$$

(Ingat bahwa tanda – menunjukkan bahwa elektroda merespon ion negatif)

Disamping itu elektroda diatas juga merespon ion hidroksida 100 kali lebih kecil dari ion klorida. Dalam hal ini persamaan Nernst menjadi:

$$E(\text{sel}) = E^* - (RT/F) \ln [a(\text{Cl}^-) + 0,01 a(\text{OH}^-)]$$

Keseluruhan langkah yang kita lakukan dengan pengalihan aktivitas ion pengganggu merupakan faktor yang kita sebut koefisien selektivitas atau perbandingan selektivitas. Pada contoh diatas untuk ion berbagai pengganggu akan didapatkan persamaan yang berbeda-beda. Oleh sebab itu perlu dirumuskan penurunan persamaan Nernst umum lain yang memperhatikan ion pengganggu lain. Sesuai teori logaritma bahwa:

$$y \ln x = \ln x^y$$

sehingga:

$$(1/n) \ln a = a^{1/n}$$

Untuk suatu ion  $y$  yang mengganggu elektroda untuk ion  $i$ , maka dapat kita tuliskan persamaannya:

$$E(\text{sel}) = E^* \pm (RT/F) \ln [a_i^{1/n} + K_{iy} a_y^{1/q}]$$

Dengan  $K_{iy}$  merupakan tetapan koefisien selektivitas ion pengganggu  $y$  terhadap ion  $i$  yang diukur, yang mana  $q$  menunjukkan muatan ion  $y$ . Secara jelas, nilai  $K$  yang besar, maka gangguan yang disebabkan oleh ion pengganggu  $y$  relatif besar.

Jika terdapat ion pengganggu lebih dari satu, kita dapat menjumlahkan koefisien selektivitas masing-masing ion. Rumusan persamaan yang umum akan menjadi:

$$E(\text{sel}) = E^* \pm (RT/F) \ln [a_i^{1/n} + \sum_j K_{ij} a_j^{1/q}]$$

Sebagai contoh, bila kita menggunakan elektroda selektif untuk ion klorida yang merespon juga ion bromida dan hidroksida diatas menjadi rumusannya sebagai berikut:

$$E(\text{sel}) = E^* - (RT/F) \ln [a(\text{Cl}^-) + 300 a(\text{Br}^-) + 0,01 a(\text{OH}^-)]$$

Hal yang perlu dicatat bahwa tingkat kebenaran rumusan dengan pengaruh ion lebih dari dua, masih menjadi bahan pertanyaan.

#### Contoh 4:

Hitung aktivitas maksimum yang masih dapat ditoleransi dari ion bromida pengganggu pada pengukuran ion klorida dengan elektroda selektif ion klorida dengan kesalahan analisis 5%. Bila larutan mengandung ion klorida yang aktivitasnya  $1.10^{-3}$  mol/L dan  $K_{\text{Br,Cl}} = 3,00.10^2$ .

Penyelesaian:

Kesalahan pengukuran dirumuskan sebagai:

$$\text{Kesalahan pengukuran} = \frac{\text{Pengaruh Br}^- \text{ pada elektroda}}{\text{Pengaruh Cl}^- \text{ pada elektroda}} \times 100$$

$$= K \times \frac{a(\text{Br}^-)}{a(\text{Cl}^-)} \times 100$$

$$3,00 \cdot 10^2 \times a(\text{Br}^-) \times 100 / 1 \cdot 10^{-3} = 5$$

$$a(\text{Br}^-) = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Nilai tersebut adalah aktivitas ion bromida maksimum yang boleh ada dalam larutan agar kesalahannya maksimum 5%, untuk nilai aktivitas ion klorida sebesar  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Jika aktivitas ion klorida lebih besar dari  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L, maka kita dapat mentoleransi adanya ion bromida juga lebih besar dari nilai  $1,67 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Dalam hal ini parameter yang penting adalah perbandingan aktivitas ion. Dari perhitungan pada latihan diatas maka:

$$\text{Kesalahan pengukuran} = 100 \times K \times \frac{a(\text{Br}^-)}{a(\text{Cl}^-)}$$

atau:

$$\frac{a(\text{Br}^-)}{a(\text{Cl}^-)} = 100 K / \text{kesalahan pengukuran}$$

atau untuk koefisien aktivitas yang sama untuk kedua ion maka:

$$\frac{c(\text{Br}^-)}{c(\text{Cl}^-)} = 100 K / \text{kesalahan pengukuran}$$

Kita dapat menghitung perbandingan konsentrasi analit dan ion pengganggu untuk mendapatkan derajat kesalahan. Jika aktivitas ion pengganggu melebihi nilai perbandingan yang diperbolehkan, maka kita akan mempunyai empat pilihan antara lain:

1. Jika aktivitas ion pengganggu diketahui secara akurat, kemudian kita membuat hubungan dalam perhitungannya.
2. Jika kita menggunakan kurva kalibrasi, kita dapat memakai dengan aktivitas ion yang sama untuk ion pengganggu dan sampel. Ini akan memberikan tingkat interferensi yang konstan dan tidak akan mengganggu kecermatan dalam pengukuran.
3. Kita dapat mengubah ion pengganggu dengan proses pengendapan atau reaksi kompleksasi. Akan tetapi kita harus sangat hati-hati yang mana kita tidak boleh ion utama ikut terpindahkan dari proses tersebut.
4. Kita dapat mengatur perbandingan ion analit dengan ion pengganggu pada nilai perbandingan tertentu dengan menambahkan sejumlah zat yang diketahui secara tepat jumlahnya. Cara ini dapat dengan baik menghindari adanya ion pengganggu. Prinsip ini yang sering disebut metode adisi standar.

Pilihan pertama merupakan cara yang kurang akurat yang mana koefisien selektivitas dapat bervariasi dengan kekuatan ion total larutan. Maka perlu pengatur nilai kekuatan ion dengan zat pengatur kekuatan ion, yang akan mengatur nilai K. Kegunaan nilai koefisien selektivitas, adalah sangat penting untuk mengetahui nilai maksimum ion pengganggu dalam perhitungan secara kuantitatif pada analisis potensiometri.

Selektivitas merupakan karakter elektroda yang paling penting. Hal ini karena elektroda yang selektif akan dapat dipakai untuk mengukur analit tanpa adanya gangguan ion lain. Tingkat selektivitas suatu elektroda ditentukan oleh nilai tetapan selektivitas potensiometrik  $K_{ij}$ . Lambang ini menunjukkan tetapan selektivitas ion utama  $i$  terhadap ion pengganggu  $j$ . Hubungan antara tetapan selektivitas dan potensial telah dirumuskan oleh Nicolski dan Eisenman dengan persamaan yang terkenal sebagai berikut:

$$E_M = E' \pm \frac{2,303 RT}{zF} \log ( a_i + \sum K_{ij} \cdot a_j^{z/m} )$$

Dimana,  $a_i$  = aktivitas ion utama                       $z$  = muatan ion utama  
 $a_j$  = aktivitas ion pengganggu                       $m$  = muatan ion pengganggu

Besarnya nilai  $K_{ij}$  dapat dikelompokkan dalam 3 kategori yaitu untuk  $K_{ij} = 0$ ,  $K_{ij} < 1$  dan  $K_{ij} > 1$ . Untuk harga  $a_i > K_{ij} (a_j)^{z/m}$  dan  $K_{ij} = 0$ , maka ion asing tidak mengganggu. Jika harga  $K_{ij} < 1$ , elektroda bersifat selektif terhadap ion  $i$  daripada ion  $j$ . Sementara itu, untuk harga  $K_{ij} > 1$  elektroda lebih selektif terhadap ion  $j$  daripada ion  $i$ .

Ada beberapa metode untuk menentukan tetapan selektivitas elektroda ( $K_{ij}^{Pot}$ ) sistem potensiometri. Secara umum dibedakan menjadi dua yaitu sistem larutan terpisah dan sistem larutan tercampur. Pada sistem larutan terpisah, saat pengukuran ion utama  $i$  (jumlah ion pengganggu  $j = 0$ ), maka besarnya potensial yang terukur oleh suatu elektroda selektif kation sesuai persamaan:

$$E_i = E^0 + RT/zF \ln a_i$$

Pada larutan kedua yang hanya ada ion pengganggu  $j$ , maka besarnya potensial adalah:

$$E_j = E^0 + RT/zF \ln K_{ij}^{Pot} a_j$$

Jika  $a_i = a_j$ , maka:

$$\log K_{ij}^{Pot} = \frac{E_i - E_j}{2,3030 RT/zF}$$

Pada sistem larutan bercampur besarnya potensial yang terukur adalah:

$$E^* = E^0 + RT/zF \ln (a_i + K_{ij}^{Pot} a_j^{z_i/z_j})$$

Jika ion utama saja besarnya,  $E_i = E^0 + RT/zF \ln a_i$ , maka selisih potensial adalah sesuai persamaan:

$$E^* - E_i = RT/zF \ln \left( \frac{a_i + K_{ij}^{Pot} a_j^{z_i/z_j}}{a_i} \right)$$

$$E^* - E_i = 2,303 RT/zF \log \left( \frac{a_i + K_{ij}^{Pot} a_j^{z_i/z_j}}{a_i} \right)$$

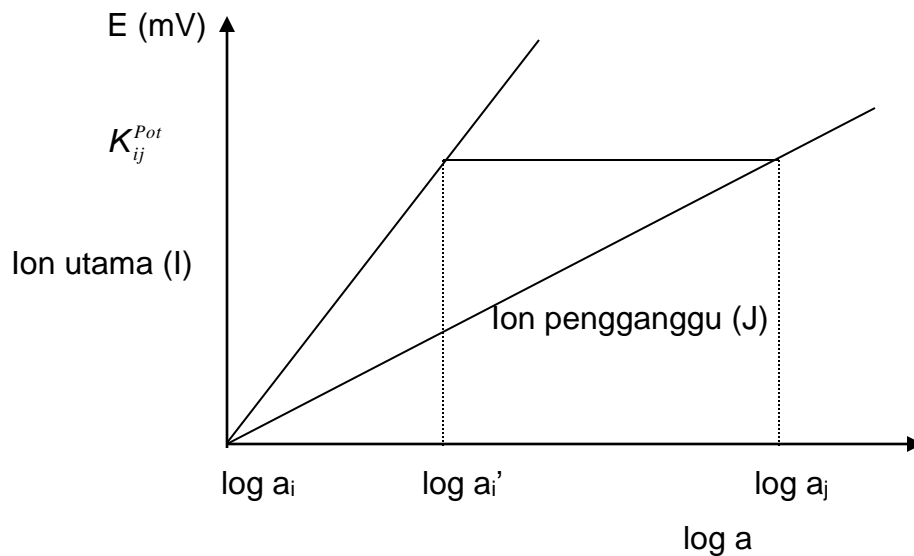
Jika  $2,303 RT/zF =$  kemiringan kurva (slope) dan  $E^* - E_i = \Delta E$ , maka persamaan menjadi:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{(10^{\Delta E/S} - 1) \cdot a_i}{a_j^{z_i/z_j}}$$

Metode sistem larutan terpisah maupun dengan larutan tercampur masing-masing mempunyai kelebihan dan kekurangan, namun pada akhir dekade 1990-an metode ini mulai banyak ditinggalkan. IUPAC mulai merekomendasikan metode baru yang disebut metode MPM (*Match Potential Methods*) (Ummezawa, 1995).

Metode MPM pertama kali diusulkan oleh Gadzekpo dan Christian pada tahun 1984. Metode ini diusulkan dengan alasan untuk ion dengan muatan lebih dari satu, pemakaian persamaan Nicolski – Eisenman relatif kurang cocok.

Secara praktis metode ini dilakukan dengan menambahkan ion utama (i) dalam larutan baku dan diukur potensialnya. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan ion pengganggu (j). Dari sejumlah konsentrasi ion utama dan ion pengganggu akan didapatkan pola grafik seperti pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Perbandingan aktivitas ion utama dan ion pengganggu

Besarnya tetapan selektivitas ditentukan berdasarkan rasio dari selisih antara aktivitas ion utama dan aktivitas ion pengganggu dari dua buah pengukuran. Secara matematis dirumuskan dengan persamaan:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{\Delta a_i}{a_j}$$

Berdasarkan persamaan tersebut tetapan selektivitas diukur dengan cara mengukur perubahan potensial akibat perubahan aktivitas ion utama. Kemudian ion pengganggu ditambahkan pada larutan pembanding hingga diperoleh potensial yang sama.

#### E. Batas Pengukuran

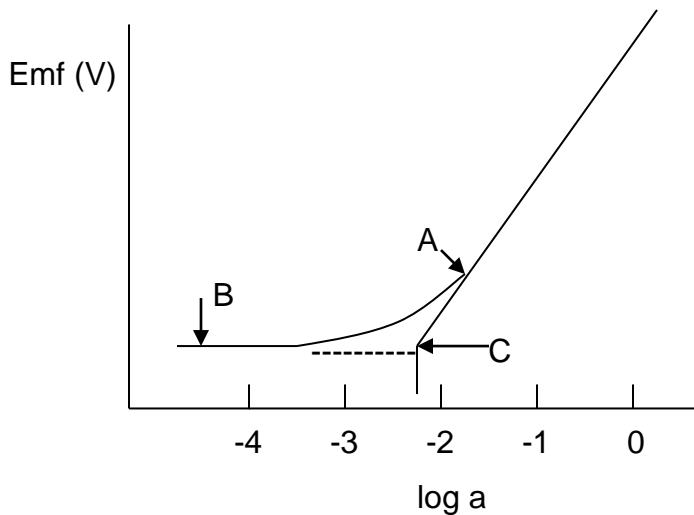
Pada elektroda selektif ion yang telah digunakan, kita perlu tahu seberapa jauh elektroda tersebut mampu mengukur analit. Tidak hanya kita ketahui tentang ion pengganggu yang mungkin, tetapi juga seberapa luas rentangan konsentrasi analit yang dapat terukur dari elektroda tersebut. Pernyataan ini akan diperluas dengan istilah batas pengukuran (*Detection limit or limit of measurement*) yang secara detail akan didefinisikan dan dijelaskan pada bagian ini.



Batas pengukuran pada dasarnya ada didaerah dua nilai, yaitu nilai batas pengukuran rendah (*lower limit of measurement*) dan batas pengukuran daerah tinggi (*upper limit of measurement*). Namun pada kesempatan ini hanya batas pengukuran pada daerah rendah yang akan dijelaskan.

Batas pengukuran pada daerah rendah pada dasarnya merupakan satuan kuantitatif yang menunjukkan kemampuan suatu elektroda selektif ion. Bila larutan sampel terlalu pekat atau lebih tinggi dari batas pengukuran daerah tinggi maka kita cukup dengan mengencerkan larutan tersebut hingga pada daerah pengukuran yang ditetapkan. Namun untuk larutan yang konsentrasinya rendah maka kita harus hati-hati dalam pengukurannya.

Batas pengukuran pada daerah rendah tidak sama dengan batas pengukuran terendah. Untuk menjelaskan hal-hal yang mengenai batas pengukuran berikut digambarkan suatu kurva kalibrasi dari sistem potensiometri, yaitu pada gambar 2.8



Gambar 2.8: Model kurva kalibrasi pengukuran dengan elektroda selektif ion

Dari gambar dapat kita lihat bahwa kurva kalibrasi didapatkan garis lurus dan berakhir pada titik A yang selanjutnya membentuk kurva bengkok. Titik A ini merupakan batas pengukuran terendah dari respon yang Nernstian, yang dalam banyak hal titik ini sebagai batas deteksi terendah dalam pengukuran yang umum.

Meskipun kurva kalibrasi pada daerah dibawah A membentuk kurva yang tidak garis lurus, ini tetap dapat digunakan untuk pengukuran. Pada grafik di daerah B yang didapatkan nilai yang horizontal, maka pengukuran konsentrasi ion menjadi tidak mungkin. Seperti yang sudah direkomendasikan oleh IUPAC definisi batas pengukuran daerah rendah adalah sebagai berikut.

*Batas pengukuran pada daerah rendah adalah besarnya konsentrasi ion yang diukur pada daerah hasil ekstrapolasi linier dari kurva kalibrasi yang berinterseksi dengan nilai potensial dari kurva untuk larutan yang sangat encer.*

Pada gambar 2.6, titik C yang merupakan hasil ekstrapolasi dan setelah ditarik garis lurus ke bawah akan didapatkan nilai konsentrasi analit yang disebut nilai batas pengukuran pada daerah rendah. Proses penentuan nilai C ini tidaklah mudah, namun harus dilakukan dengan perhitungan yang cermat mulai dari persamaan garis lurus, nilai slop dan beberapa catatan yang juga perlu diperhatikan. Dengan demikian sebagai kesimpulan jika anda tidak dapat bekerja dengan perhitungan yang kompleks dan anda ingin bekerja dengan mudah IUPAC menyarankan bahwa sebaiknya anda bekerja dengan konsentrasi pada daerah respon Nernstian terendah (titik A), yang hasilnya sangat jelas dan mudah dipertanggungjawabkan.

Besarnya nilai batas pengukuran pada daerah rendah ditentukan oleh berbagai faktor. Pada keadaan pertama yang menentukan nilai batas pengukuran adalah masalah konstruksi elektroda itu sendiri. Sebagai contoh elektroda selektif ion untuk  $\text{Cl}^-$  menggunakan suatu membran padat perak klorida ( $\text{AgCl}$ ), yang akan kontak dengan larutannya. Perak klorida kelarutannya sangat kecil, menurut reaksi:



Hasil kali kelarutan yang kecil ini terjadi pada temperatur  $25^\circ\text{C}$  dengan konsentrasi ion klorida sekitar  $10^{-5}$  mol/L. Dengan tidak menambahkan pengaruh ion perak pada sistem tersebut untuk menggeser kesetimbangan kekiri, maka elektroda tidak akan dapat

digunakan untuk mengukur ion klorida dengan konsentrasi dibawah  $10^{-5}$  mol/L. Atau boleh dikatakan membran akan terlarut hingga didapatkan tingkat konsentrasi yang sesuai.

Bagaimana kita dapat mengurangi nilai batas pengukuran ini. Terdapat dua buah cara yang umum. **Pertama**, dengan menyesuaikan nilai kelarutan dalam larutan. Jika kita mengubah pelarut, maka kemudian akan kita dapatkan nilai hasil kali kelarutan yang berbeda. **Kedua**, kita menggunakan prinsip Le Chatelier. Enthalpi larutan perak klorida adalah positif. Maka ini akan menyebabkan kelarutannya lebih kecil pada air dingin. Sebagai contoh pada temperatur 5 °C, konsentrasi ion klorida akan turun hingga sekitar  $10^{-6}$  mol/L.

Faktor lain yang menentukan batas pengukuran pada daerah rendah adalah kemurnian zat standar yang dipakai untuk kalibrasi sistem tersebut, disamping kemurnian pelarutnya itu sendiri. Sebagai contoh, batas pengukuran dari sensor gas amonia dipengaruhi oleh kemurnian air. Akan sangat sulit untuk memperoleh air dengan konsentrasi amonia kurang dari  $10^{-7}$  mol/L. Maka semua zat standar akan mengandung amonia dan akan berpengaruh terhadap pengukuran tersebut.

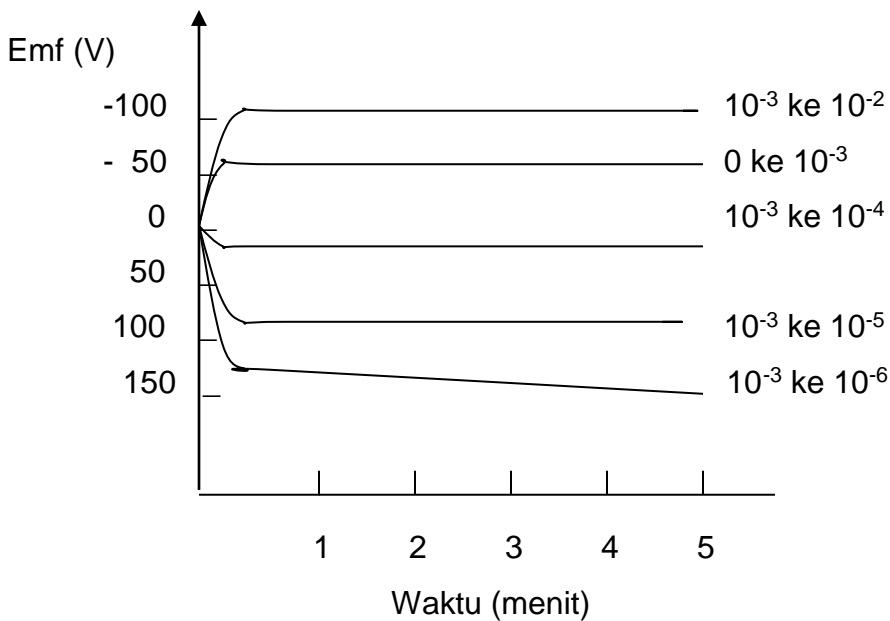
Dengan demikian menjadi sangat jelas bahwa banyak gangguan untuk dapat memperoleh batas pengukuran pada daerah rendah dan sangat tidak mungkin mendapatkan nilai ini sesuai dengan nilai teoritis. Maka disarankan agar kita selalu mencari nilai ini dalam setiap pengukuran dari sistem elektroda yang dipakai.

## F. Waktu Respon

Bagaimana kita mendefinisikan tentang waktu respon. Elektroda selektif ion secara umum dapat merespon dengan cepat terhadap perubahan konsentrasi analit dan secara tetap membaca keadaan analit dalam beberapa detik dari awal merespon hingga terjadi perubahan konsentrasi. IUPAC telah mendefinisikan waktu respon dengan cukup jelas yaitu:

*Waktu respon adalah waktu yang diperlukan untuk memperoleh nilai potensial sel sebesar 1 mvolt dari proses akhir kesetimbangan potensial.*

Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada contoh waktu respon pada elektroda sensor gas amonia merk Orion untuk berbagai konsentrasi berikut:



Gambar 2.9. Sifat respon elektroda dengan perubahan konsentrasi amonia

Hal-hal yang mempengaruhi waktu respon antara lain:

1. Jenis membran

Elektroda dengan membran padat dan elektroda gelas cenderung merespon dengan cepat daripada elektroda membran cair dengan penukar ion ataupun alat sensor gas. Apabila dapat dikatakan bahwa respon paling lambat dari suatu membran adalah dalam waktu kurang lebih 30 detik setiap perubahan dari konsentrasi analit.

2. Besarnya perubahan konsentrasi analit  
Dari gambar 2.8 dapat terlihat bahwa respon elektroda relatif lama untuk perubahan konsentrasi analit yang besar.
3. Volume total larutan sampel dan kecepatan pengadukan  
Secara umum volume yang sedikit dan pengadukan yang relatif cepat akan memperlambat waktu respon.
4. Proses pengenceran  
Jika elektroda dipindahkan diantara 2 buah beerglass yang mengandung ion yang sama tetapi konsentrasinya berbeda, elektroda akan merespon dengan cepat. Hal ini karena dalam kedua larutan tersebut ion-ionnya sudah homogen maka elektroda akan merespon dari tempat satu ke tempat yang lain dengan cepat. Pada keadaan lain, jika elektroda dicelupkan dalam larutan yang dalam bersamaan diencerkan dengan penambahan pelarut maka responnya akan lebih lambat. Dalam hal ini sifat homogenitas larutan sangat mempengaruhi waktu respon.
5. Ion-ion pengganggu secara umum meningkatkan waktu respon
6. Temperatur  
Seperti pada kebanyakan proses-proses kimia, waktu respon akan berkurang dengan meningkatnya temperatur.
7. Keseluruhan keadaan diatas ditentukan oleh kemampuan elektroda. Nilai emf yang ditunjukkan pada voltmeter juga berpengaruh pada waktu respon. Oleh sebab itu kualitas instrumen pengukur emf sangat menentukan waktu respon.

### G. Elektroda Pemanding

Pada pendahuluan topik ini akan dilihat lagi tentang sel Galvani yang tersusun dari dua buah sistem setengah sel. Salah satu mengandung larutan yang diteliti dan sebuah elektroda penunjuk (*indicator electrode*). Potensial dari setengah sel sangat bervariasi sesuai dengan persamaan Nernst dan aktivitas ion yang sesuai.

Nilai potensial sel ini ditunjukkan oleh potensial setengah sel penunjuk yang dihubungkan dengan potensial setengah sel yang lain yang nilainya konstan. Kita sebut setengah sel yang kedua ini sebagai elektroda pemanding (*reference electrode*). Pada bagian ini akan diuraikan beberapa sistem yang dipakai sebagai elektroda pemanding.

Hal-hal yang penting, terutama dalam menyusun dan memilih suatu sistem agar dapat dipakai sebagai elektroda pemanding antara lain:

1. Sistem tersebut mempunyai nilai potensial yang tetap (konstan). Meskipun ada sedikit arus yang masuk, besarnya potensial tetap tidak berubah.
2. Besarnya nilai potensial dari waktu ke waktu selalu tetap (reproduksibel)
3. Elektroda ini mudah dibuat
4. Besarnya potensial tidak berubah secara signifikan dengan adanya perubahan temperatur
5. Keberadaannya sangat membantu, karena pemakaian listrik yang sangat murah.

Untuk setiap setengah sel, nilai potensial elektroda ditunjukkan sesuai dengan persamaan Nernst:

$$E(\text{sel}) = E^{\circ} \pm S \log a_i$$

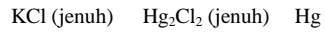
Jika kita mengatur aktivitas ion  $i$  konstan, maka  $E(\text{sel})$  juga akan konstan. Dalam kenyataan, akan mudah untuk menyiapkan elektroda pemanding dengan menggunakan larutan standar sesuai dengan ionnya. Sebagai contoh, kita dapat menggunakan lempeng logam seng yang dicelupkan dalam larutan  $\text{Zn}^{2+}$  yang konsentrasinya 1 mol/L. Jika sejumlah kecil arus dilewatkan pada setengah sel ini, reaksi elektroda akan terjadi. Tergantung pada arus yang dipakai, logam seng dapat larut menjadi ionnya atau sebaliknya. Pada keadaan lain, aktivitas ion seng akan berubah dan juga potensialnya dari elektroda pemanding tersebut. Dengan demikian diperlukan banyak waktu untuk menyiapkan larutan standar tersebut.

Sekarang harus dicari suatu sistem yang dapat mengganti ion-ion yang lain yang terlepas atau tertangkap karena reaksi elektroda. Untuk mendapatkan keadaan ini kita menggunakan larutan yang pekat dari garam-garam seng. Kemudian jika ion-ion seng diperoleh dari reaksi elektroda, padatan garam seng akan terbentuk lebih banyak. Disamping itu, jika ion-ion seng terdeposit dengan reaksi elektroda, garam-garam logam seng akan terlarut lebih banyak untuk menggantinya. Aktivitas ion seng akan terjaga konstan dan ini akan memungkinkan sebagai elektroda pemanding.

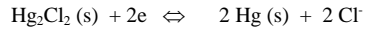
Kelarutan dari kebanyakan garam-garam logam seng relatif besar dan kita akan membutuhkan cukup banyak garam karena terlarut. Jika kita memilih garam yang kelarutannya sedikit atau kecil, kita akan memperoleh efek yang sama dengan mudah dan selalu lebih murah. Tiga buah jenis garam yang mempunyai kelarutan yang kecil yang sering dipakai sebagai bahan elektroda pemanding adalah raksa (I) klorida (kalomel), perak klorida dan raksa (I) sulfat. Secara detail akan dibahas dari masing-masing elektroda dari tiga jenis elektroda pemanding yang umum dipakai.

#### 1. Elektroda Kalomel Jenuh

Kalomel adalah senyawa raksa (I) klorida,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Setengah sel pembanding ini dapat dituliskan notasi selnya sebagai berikut:

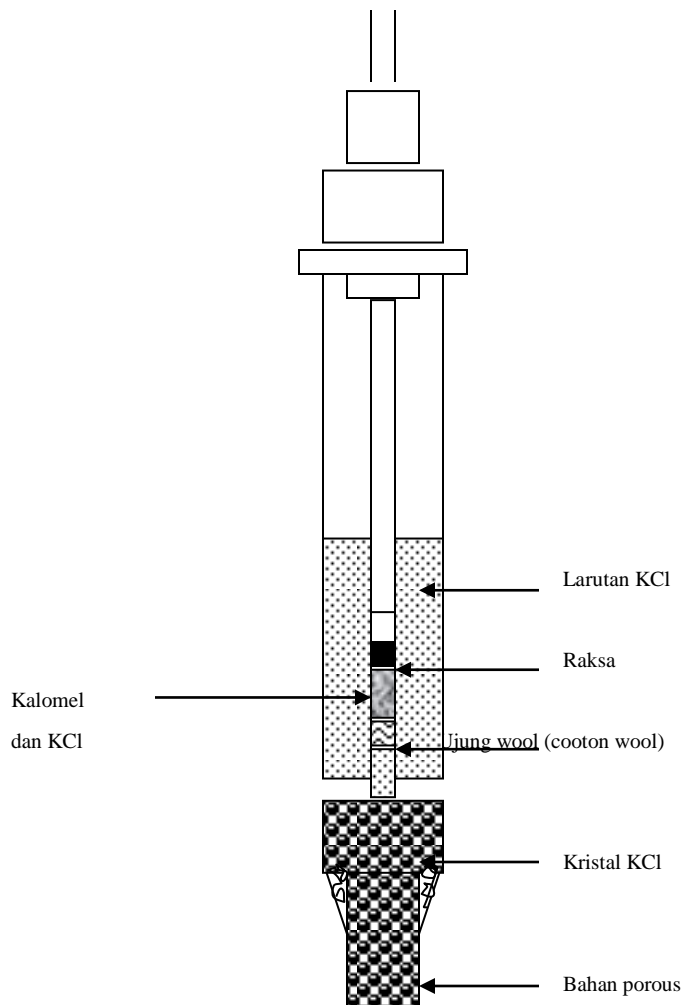


dan reaksi elektroda yang terjadi adalah:



Besarnya nilai potensial sel dari elektroda ini adalah +0,242 volt dibandingkan dengan nilai potensial elektroda hidrogen standar (ehs) pada temperatur 25 °C.

Kerangka dan bentuk elektroda ini sangat bervariasi, tergantung dari perusahaan pembuatnya dan sebagai contoh dapat dilihat pada gambar 2.10 berikut:



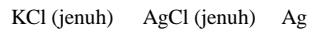
Gambar 2.10. Elektroda kalomel jenuh

Pada elektroda ini terdiri dari tabung utama yang mengandung komponen untuk reaksi elektroda, yaitu raksa, raksa(I) klorida dan ion-ion klorida bebas yang didukung oleh garam KCl. Larutan penghubung ini mempunyai dua fungsi. Pertama, berfungsi untuk menjaga ujung wool dari kekeringan. Kedua, berfungsi sebagai garam penghubung antara elektroda pembanding dengan elektroda kerja.

Bagian ujung yang berbentuk porous sebagai penghubung cairan biasanya dibuat dari bahan keramik. Hal ini karena mampu menghantarkan listrik antar larutan tetapi dapat menjaga larutan tidak saling berpindah (bercampur). Ada beberapa jenis bahan penghubung yang dapat dipakai, tetapi kebanyakan kurang populer.

## 2. Elektroda Perak, Perak klorida

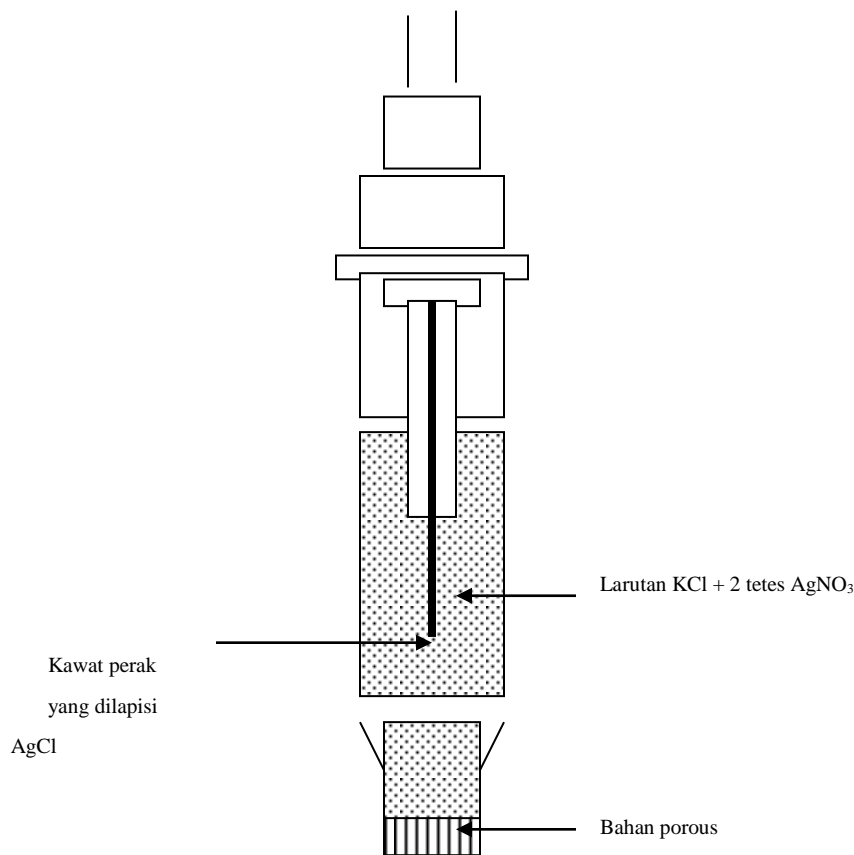
Jenis ini merupakan elektroda pembanding yang umum digunakan dengan arus yang umum. Sistem elektroda ini dapat dituliskan notasi selnya sebagai berikut:



dan reaksi elektroda yang terjadi adalah:



Besarnya nilai potensial sel dari elektroda ini adalah +0,2046 volt dibandingkan dengan nilai potensial elektroda hidrogen standar (ehs) pada temperatur 25 °C. Bentuk elektroda ini hampir sama dengan elektroda kalomel jenuh. Adapun bentuk selengkapnya dapat dilihat pada gambar 2.11 berikut:

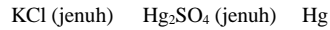


Gambar 2.11. Elektroda perak, perak klorida

Elektroda ini konstruksi dasarnya terdiri dari kawat perak, yang dilapisi dengan lapisan tipis perak klorida yang dicelupkan dalam larutan KCl, yang diberi beberapa tetes larutan perak nitrat. Larutan yang jenuh ini kemudian akan berhubungan dengan AgCl. Larutan ini berfungsi sebagai larutan dalam (*inner solution*) dan sebagai garam penghubung.

### 3. Elektroda Raksa, Raksa (I) sulfat

Elektroda ini hampir sama dengan elektroda kalomel jenuh. Elektroda ini notasi selnya dapat dituliskan sebagai berikut:



dan reaksi elektroda yang terjadi adalah:



Besarnya nilai potensial sel dari elektroda ini adalah + 0,412 volt dibandingkan dengan nilai potensial elektroda hidrogen standar (ehs) pada temperatur 25°C.

Garam raksa (I) sulfat mudah terhidrolisis dan endapan kuning dari garam dasarnya selalu kelihatan pada elektroda ini. Keuntungannya, reaksi ini tidak mengganggu nilai potensial elektroda pada temperatur normal.

## H. Faktor-faktor yang mempengaruhi kekurangefektifan suatu elektroda

Kita dapat membandingkan kekurangefektifan suatu elektroda menjadi beberapa topik berikut ini.

### 1. Temperatur

Koefisien temperatur dari tiga jenis elektroda pembanding dapat dilihat pada tabel 2.6 berikut.

Tabel 2.6 Nilai koefisien temperatur berbagai elektroda pembanding

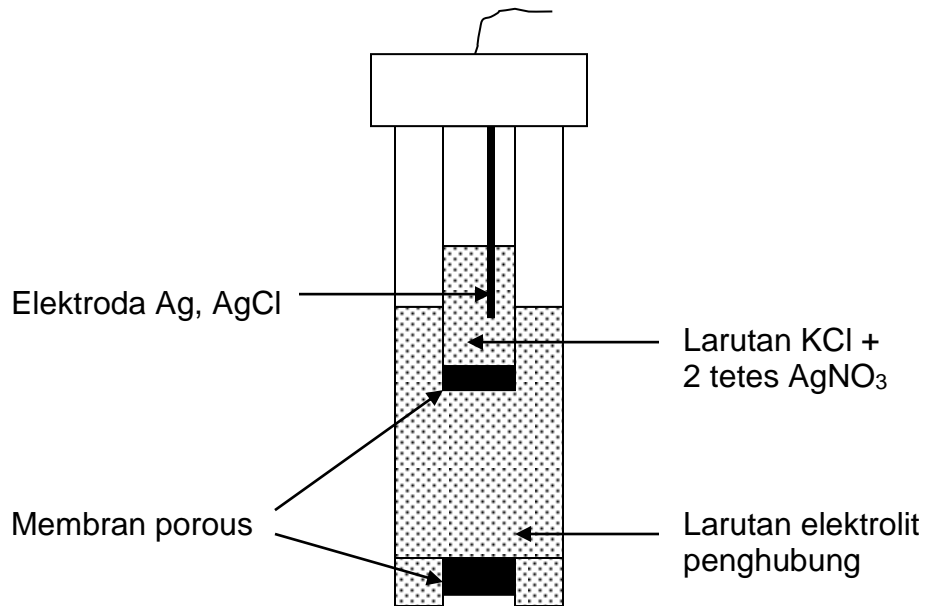
No	Nama Elektroda	Koefisien temperatur (mV.K <sup>-1</sup> )
1	Kalomel jenuh	+ 0,19
2	Ag, AgCl	+ 0,09
3	Hg, Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,13

Nilai-nilai tersebut menunjukkan ketergantungan temperatur dari persamaan Nernst dan juga karena sifat bervariasinya kelarutan dari garam akibat temperatur. Meskipun nilai-nilai koefisien temperatur telah ditunjukkan, nilai tersebut akan berubah bila konsentrasi KCl atau K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diubah. Dalam berbagai hal, elektroda perak, perak klorida umumnya lebih stabil terhadap perubahan temperatur.

### 2. Terkontaminasinya larutan dalam

Salah satu alasan utama berubahnya nilai potensial elektroda pembanding adalah terjadinya gangguan spesi yang dapat berdiffusi masuk ke rongga keramik dari larutan yang diukur ke larutan dalam. Terutama pada elektroda Ag, AgCl ketika larutan dalam dan larutan

penghubung sama dan sejenis. Zat-zat yang umum mengganggu pada elektroda ini adalah senyawa-senyawa redoks, ion sulfida, ion bromida dan ion sianida. Untuk mengurangi masalah ini kita dapat menggunakan suatu elektroda dengan cairan penghubung ganda (*double junction*), yang contoh bentuk konstruksinya dapat dilihat pada gambar 2.12 berikut.



Gambar 2.12: Sistem elektroda pembanding dengan cairan penghubung ganda

Penambahan larutan tersebut untuk menjaga arus spesi pengganggu dari larutan yang diukur ke larutan dalam. Ketidakuntungan menggunakan cara ini adalah memerlukan dua buah cairan penghubung. Padahal dalam potensiometri, perlu dijaga cairan penghubung sekecil mungkin, untuk menghindari timbulnya potensial cairan penghubung ( $E_j$ ), yang merupakan bagian dari keseluruhan potensial yang terukur.

$$E(\text{sel}) = E(\text{kanan}) - E(\text{kiri}) + E_j$$

Setiap cairan penghubung merupakan fungsi dari mobilitas relatif ion negatif dan positif yang menyeberang antarmuka. KCl merupakan senyawa yang paling populer dipilih sebagai larutan penghubung karena mempunyai mobilitas ion negatif dan positif yang seimbang. Hal yang baik

adalah dengan menggunakan larutan yang lebih pekat dari pada larutan yang diukur. Hal ini karena  $E_j$  merupakan fungsi larutan yang pekat daripada larutan yang encer. Dengan demikian cairan penghubung biasanya menggunakan larutan yang lebih pekat daripada larutan sampel dan larutan standar. Hal yang juga penting adalah cairan ini dapat memberikan nilai yang konstan untuk setiap pengukuran. Nilai potensial ini digabungkan dengan nilai potensial elektroda pembanding yang nilainya juga konstan, sehingga keseluruhan nilai juga akan menjadi konstan.

Elektroda cairan penghubung ganda umumnya menggunakan larutan KCl pekat sebagai larutan penghubung dalam dan larutan pengatur kekuatan ion pada jembatan luar. Cara ini, cairan penghubung akan mempunyai nilai yang konstan. Besarnya nilai potensial cairan penghubung luar dapat diabaikan dengan komposisi luar dan dalam sisi antarmuka yang mirip.

Meskipun kita mendapatkan beberapa masalah dengan pemakaian cairan penghubung ganda, namun penambahan cairan penghubung dalam elektroda pembanding tetap merupakan pilihan yang terbaik.

### 3. Terkontaminasinya larutan yang diukur

Masuknya spesi dalam membran keramik elektroda pembanding tidak hanya dengan satu cara. Larutan dalam dapat bocor keluar, khususnya karena tingkat ketinggian larutan dalam yang lebih tinggi dari larutan luar. Jika kebocoran antara 0,01 dan 0,1  $\text{cm}^3$  untuk setiap perbedaan tinggi larutan 5 cm. Kebocoran ini menjadi penting ketika kita menganalisis larutan ion  $\text{Cl}^-$  atau menggunakan elektroda selektif ion yang dipengaruhi oleh adanya ion  $\text{Cl}^-$ . Dalam banyak hal, meskipun elektroda pembanding dengan cairan penghubung ganda dapat menjaga perpindahan spesi ion, hal yang lebih baik untuk menghindari hal-hal yang membingungkan dan disarankan untuk menggunakan elektroda raksa, rakda(I) sulfat.



Masalah lain, saat merawat harus dijaga agar spesies tidak bereaksi dan masuk ke cairan penghubung. Sebagai contoh, jika elektroda kalomel jenuh digunakan dalam larutan yang mengandung ion  $Pb^{2+}$ , ion-ion  $Cl^-$  terdiffusi keluar dan ion  $Pb^{2+}$  masuk. Keduanya akan bertemu dalam membran keramik. Suatu endapan  $PbCl_2$  akan terbentuk dalam membran dan menghalangi kinerja membran. Hal ini akan menyebabkan meningkatnya tahanan, yang akan berpengaruh pada pengukuran emf dan elektroda akan mengalami pergeseran nilai. Untuk mengatasi masalah ini, maka diatasi dengan menggunakan elektroda cairan penghubung ganda.

#### 4. Pembuatan yang mudah

Elektroda perak, perak klorida mempunyai komponen yang lebih sedikit dan lebih mudah dijelaskan dan murah dalam pembuatannya. Keuntungan yang lain adalah elektroda ini lebih tidak berbahaya dibandingkan dengan elektroda dari bahan raksa dan garamnya. Sedikit yang memilih menggunakan elektroda kalomel jenuh, meskipun mudah dalam menjelaskannya.

#### 5. Harga

Terdapat harga yang bervariasi untuk elektroda perak dan raksa. Secara umum elektroda perak, perak klorida lebih murah, disamping sifatnya yang lebih sederhana.

#### 6. Ukuran

Pada pembuatan elektroda mikro atau ketika elektroda pembanding dikombinasikan dengan elektroda kerja, ukuran menjadi hal penting. Pada pemakaian yang umum, elektroda Ag, AgCl banyak digunakan karena zat penghubung dan larutan dalam dari bahan yang sama.

#### 7. Kestabilan

Ketiga jenis elektroda pembanding diatas sifatnya sangat stabil jika disimpan dalam larutan KCl atau  $K_2SO_4$ . Tingkat kestabilan pada nilai sekitar  $\pm 0,02$  mV untuk beberapa bulan sejak dipakai. Kestabilan akan berkurang dengan kenaikan temperatur. Kalomel akan terurai diatas  $70\text{ }^\circ\text{C}$  dan menyebabkan pergeseran nilai potensial. Terjadinya hidrolisis raksa(I) sulfat pada temperatur diatas  $60\text{ }^\circ\text{C}$  juga akan menyebabkan pergeseran nilai potensial. Temperatur batas untuk elektroda Ag, AgCl hingga temperatur  $125\text{ }^\circ\text{C}$  dan akan membentuk kompleks  $AgCl_3^{2-}$  yang menyebabkan pergeseran nilai potensial. Kestabilan juga berkurang dengan adanya ion pengganggu pada larutan dalam. Elektroda Ag, AgCl akan menjadi salah ukur dengan adanya pengaruh ion ini.

#### H. Soal-soal latihan

1. Mana diantara respon elektroda selektif ion klorida berikut yang memberikan respon paling nernstian pada  $298\text{ K}$  !

- a.  $E_{\text{sel}} = E' + 0,0257 \text{ Ln } a(\text{Cl}^-)$
  - b.  $E_{\text{sel}} = E' - 0,0257 \text{ Ln } a(\text{Cl}^-)$
  - c.  $E_{\text{sel}} = E' + 0,0128 \text{ Ln } a(\text{Cl}^-)$
  - d.  $E_{\text{sel}} = E' - 0,0128 \text{ Ln } a(\text{Cl}^-)$
  - e.  $E_{\text{sel}} = E' \pm 0,0257 \text{ Ln } a(\text{Cl}^-)$
2. Gambarkan sel untuk mengukur ion tembaga (II) secara potensiometri !
  3. Jelaskan dua alasan mengapa penggunaan standar konsentrasi lebih disukai daripada standar aktivitas. Kondisi yang bagaimana yang harus diperhatikan dalam penggunaan standar konsentrasi.
  4. Seorang mahasiswa mengkalibrasi elektroda selektif ion kalsium dan diperoleh data sebagai berikut.

Konsentrasi $\text{Ca}^{2+}$ (M)	Emf (mV)
$1 \times 10^{-4}$	-2
$5 \times 10^{-4}$	16
$1 \times 10^{-3}$	25
$5 \times 10^{-3}$	43
$1 \times 10^{-2}$	51
Sampel	33

Berapa konsentrasi kalsium dalam sampel yang diukur pada kondisi dan waktu yang sama ?

5. Hitung konsentrasi maksimum ion perak ketika dilakukan pengukuran ion  $\text{K}^+$  dengan ESI-kalium pada rentang pengukuran  $10^{-3}$  M sampai  $10^{-4}$  M dengan kesalahan 10 %. Jika  $K_{\text{K}/\text{Ag}} = 1 \times 10^{-4}$ .
6. Jelaskan faktor-faktor berikut yang mengganggu waktu respon suatu elektroda selektif ion !
  - a. temperatur
  - b. ion-ion pengganggu
  - c. alat voltmeter
  - d. jenis-jenis elektroda
  - e. kecepatan pengadukan

7. Elektroda selektif ion fluorida digunakan untuk mengukur konsentrasi  $F^-$  dalam air teh. Ketika dicelupkan dalam campuran larutan 25 mL air teh dan 25 mL zat pengatur kekuatan ion ternyata memberikan respon potensial sebesar 98 mV. Ketika ditambahkan 2 mL larutan  $F^-$  100 ppm ke dalam larutan campuran di atas, ternyata besarnya potensial adalah 73 mV. Hitung konsentrasi ion fluorida dalam air teh tersebut !
8. Lima puluh mililiter larutan  $Cu^{2+}$  dianalisis dengan cara standar adisi ganda dengan penambahan larutan standar  $Cu^{2+}$  0,1 M. Besarnya potensial yang terukur untuk setiap penambahan volume larutan standar  $Cu^{2+}$  selengkapnya dapat dilihat pada tabel berikut.

No	Volume larutan $Cu^{2+}$ yang ditambahkan (mL)	Emf (mV)
1	0	99,8
2	1,0	102,5
3	2,0	104,6
4	3,0	106,3
5	4,0	107,9

Sedangkan potensial larutan blangko adalah 70 mV. Hitung berapa konsentrasi ion  $Cu^{2+}$  dalam larutan !

9. Seorang mahasiswa mengkalibrasi elektroda selektif ion  $Ca^{2+}$  menggunakan 2 buah larutan standar dengan kekuatan ion yang konstan pada 298 K. Hasil yang diperoleh adalah sebagai berikut.

No	Konsentrasi ion $Ca^{2+}$ (M)	Emf (mV)
1	$1 \times 10^{-3}$	142
2	$1 \times 10^{-4}$	113

10. Sebanyak 50 mL larutan Pb(II) dianalisis dengan metode adisi standar menggunakan ESI-timbang. Potensial mula-mula adalah 302 mV dan berubah menjadi 350 mV ketika ditambahkan 1 mL larutan standar Pb(II).

Jika diasumsikan keseluruhan pengukuran menggunakan kekuatan ion yang sama dan suhu 298 K, hitung konsentrasi ion  $\text{Pb}^{2+}$  dalam larutan awal tersebut.

11. Jelaskan faktor-faktor yang penting dalam pemilihan elektroda kerja, elektroda pembanding dan metodenya pada analisis kandungan kalsium dan magnesium (kesadahan) dalam air minum.

### 3. BEKERJA DENGAN ELEKTRODA SELEKTIF ION

Pada bab ini akan dibahas bagaimana berbagai jenis elektroda selektif ion bekerja. Kita akan mulai dari elektroda gelas yang umum dan banyak digunakan. Kemudian dilanjutkan dengan jenis elektroda yang lain seperti elektroda padat, elektroda penukar ion, elektroda enzim dan sensor gas. Masing-masing elektroda akan dikaji dan kita akan dilihat hubungannya dengan beberapa pengertian dasar yang telah diberikan sebelumnya seperti, batas pengukuran pada masing-masing elektroda.

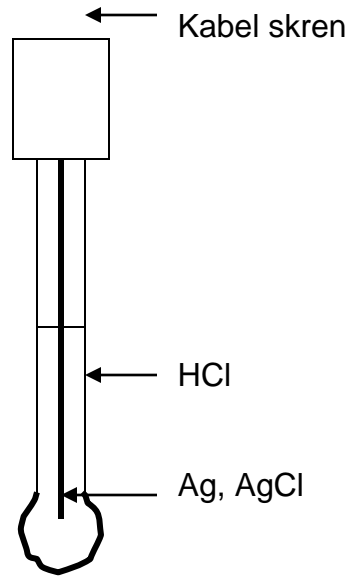
#### A. Elektroda Gelas

Penggunaan yang utama elektroda gelas adalah di laboratorium adalah untuk mengukur pH. Meskipun ada beberapa sistem elektroda yang lain untuk mengukur pH, elektroda gelas sejauh ini merupakan pilihan yang paling tepat. Namun demikian, pengukuran pH hanya merupakan salah satu penerapan dari elektroda gelas. Dengan beberapa modifikasi elektroda ini dapat digunakan pula untuk menganalisis spesies lain seperti, ion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  dan  $\text{NH}_4^+$ . Pada bagian ini akan dibahas lebih dahulu tentang elektroda gelas untuk pH dan seterusnya langkah-langkah modifikasi yang lain.

#### 1. Teori elektroda pH

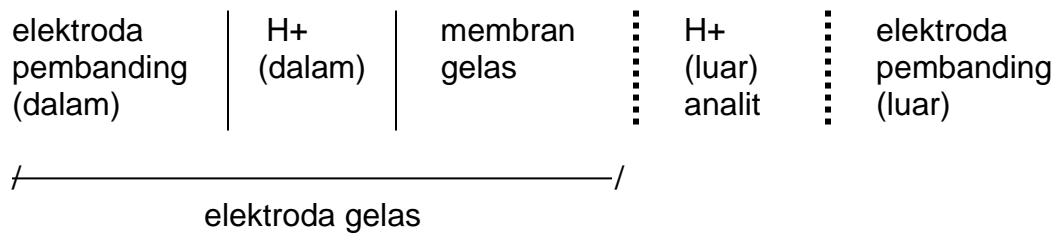
Bentuk dasar elektroda gelas dapat dilihat pada gambar 3.1 berikut ini.



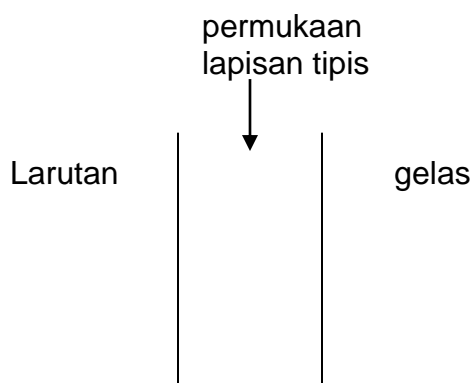


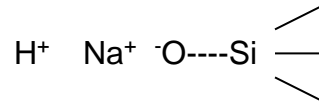
Gambar 3.1. Bentuk elektroda Gelas

Suatu bahan membran gelas yang tipis berbentuk tabung, yang didalamnya diisi larutan standar internal, biasanya adalah HCl dengan konsentrasi 1,0 mol/L. Dalam larutan dicelupkan kawat perak yang dilapisi dengan perak klorida, yang berfungsi sebagai elektroda pembanding dalam. Sel Galvani keseluruhan, bila elektroda gelas digunakan dengan memakai elektroda pembanding luar, selnya dapat dituliskan sebagai berikut:



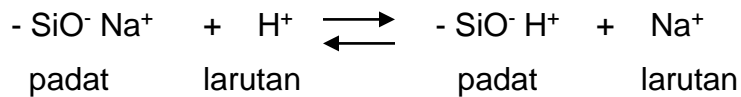
Kunci dari selektivitas elektroda ini ada pada membran gelas. Gelas yang dipakai mengandung bahan aktif oksida Na<sub>2</sub>O dan SiO<sub>2</sub> dan sedikit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang saling membentuk ikatan. Lapisan muka dari gelas merupakan senyawa gugus silikat yang berkeselimbangan dengan ion natrium ( -SiO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> ) yang dapat digambarkan sebagai berikut:



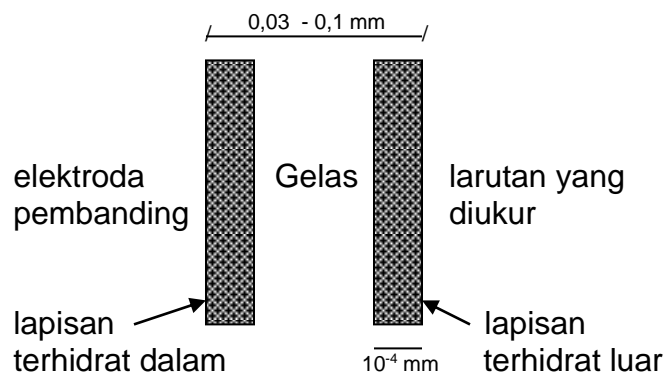


Gambar 3.2. Gambaran bentuk molekul gabungan ion Na dengan gugus silikat pada lapisan tipis permukaan membran gelas.

Ketika elektroda ini direndam dalam air, ion-ion natrium dipertukarkan dengan proton yang tersulfasi dalam air. Apabila dibuat skema reaksi pertukaran ionnya adalah:



Permukaan gelas sekarang digambarkan sebagai terhidrat. Membran gelas sekarang akan mempunyai lapisan terhidrat di bagian luar dan dalam, seperti dapat dilihat pada gambar 3.3. Pada lapisan terhidrat (ketebalannya antara  $10^{-5} - 10^{-6}$  mm), sisi anion berikatan kovalen dengan senyawa induk dalam gelas secara kuat. Pada bagian kation ( $\text{H}^+$ ), disisi lain hanya saling terjadi pertukaran ion dengan ion lain yang ada dalam larutan luar atau dengan ion  $\text{Na}^+$  dalam bodi gelas.

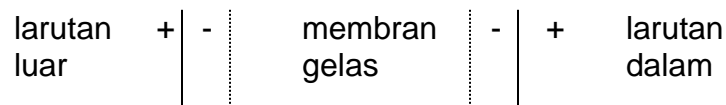


Gambar 3.2. Permukaan terhidrat pada lapisan tipis elektroda gelas

Jika elektroda ditempatkan pada larutan yang tidak diketahui pH-nya, aktivitas ion  $\text{H}^+$  pada larutan yang diukur akan sangat berbeda dengan ion  $\text{H}^+$  pada



permukaan lapisan terhidrat. Hal ini akan membuat perbedaan potensial diantara larutan dan permukaan membran. Potensial ini disebut potensial antar muka (potensial lapisan tipis), yang besarnya ditentukan dengan perbedaan aktivitas ionnya. Potensial antar muka ini juga timbul pada permukaan dalam membran kaca, yang membentuk lapisan terhidrat dengan larutan HCl. Membran kaca, dalam hal ini akan mempunyai dua buah potensial antar muka. Membran gelas dengan dua buah potensial antar muka skemanya dapat digambarkan sebagai berikut:



Larutan digambarkan bermuatan positif dan lapisan terhidrat sebagai muatan negatif. Pemberian tanda muatan ini akan benar jika aktivitas ion  $H^+$  lebih besar dalam larutan daripada dalam lapisan terhidrat. Jika aktivitas ion  $H^+$  dalam lapisan terhidrat lebih besar daripada dalam larutan, tanda muatan akan kebalikannya.

Besarnya nilai potensial antar muka setiap lapisan akan berbeda. Berbagai faktor mempengaruhi nilai potensial antar muka ini. Untuk mengetahui hal itu kita awali dengan menuliskan pengertian potensial antar muka itu sendiri. Besarnya potensial antar muka ( $E_b$ ) masing-masing permukaan adalah:

$$E_b \approx (a - a_h)$$

Dimana  $a$  dan  $a_h$  adalah aktivitas ion  $H^+$  dalam larutan dan dalam lapisan terhidrat. Dengan cara yang sama kita dapat juga menuliskan nilai potensial antar muka pada permukaan dalam gelas. Keseluruhan potensial akan merupakan penjumlahan potensial antar muka lapisan luar dan dalam.

$$\text{Total potensial} \approx E_b (\text{dalam}) - E_b (\text{luar})$$

$$\approx (a - a_h) - (a_i - a_h)$$

yang mana  $a_i$  adalah aktivitas ion hidrogen dalam larutan pembanding dalam. Jika kita asumsikan bahwa aktivitas ion  $H^+$  pada lapisan terhidrat luar dan dalam adalah sama, maka persamaannya akan menjadi:

$$\text{Total potensial} \approx (a - a_i)$$

Tetapi karena aktivitas ion  $H^+$  pada larutan dalam adalah konstan, maka persamaannya dapat dituliskan.

$$\text{Total potensial} \approx a$$

Jadi nilai potensial hanya tergantung pada konsentrasi ion  $H^+$  dalam larutan yang diukur.

Apabila hubungan tersebut (antara aktivitas dan potensial) dikorelasikan dengan persamaan Nernst, maka besarnya potensial elektroda gelas pada  $25^\circ\text{C}$  adalah:

$$E(\text{sel}) = E^* + 0,0591 \log a(H^+)$$

Yang mana  $E^*$  adalah nilai potensial yang konstan yang mencakup potensial elektroda hidrogen standar, potensial elektroda pembanding dan potensial cairan penghubung antara elektroda pembanding dengan larutan yang diukur.

Apabila kita mendefinisikan pH sebagai:

$$\text{pH} = -\log a(H^+)$$

maka hubungan potensial dengan pH adalah:

$$E(\text{sel}) = E^* - 0,0591 \text{ pH}$$

atau,  $E(\text{sel}) \approx \text{pH}$

Meskipun  $E^*$  mencakup tiga jenis potensial diatas, ternyata juga mencakup potensial keempat yang disebut potensial asimetri. Ini merupakan potensial yang nilainya kecil yang ada pada membran, yaitu saat keadaan larutan pembanding dalam identik dengan larutan yang diukur (misalnya  $a = a_i$ ).

Ada beberapa alasan bahwa potensial asimetri ini ada, walaupun nilainya kecil. Adapun alasan-alasan tersebut meliputi:

- Pada penurunan persamaan diatas kita asumsikan tingkat hidrasi pada permukaan luar dan dalam adalah sama. Pada ujung membran gelas, bagian luarnya terkena cahaya. Hal ini akan berakibat keadaan/kenampakan laur gelas dengan dalamnya akan berbeda. Sebagai konsekwensi, memungkinkan terjadinya perbedaan jumlah konsentrasi ion  $H^+$  yang dipertukarkan, sehingga aktivitas ion  $H^+$  pada

lapisan terhidrat luar dan dalam mungkin berbeda. Akan tetapi, perbedaan diantaranya seharusnya tetap konstan dan ini tidak akan berpengaruh, sebagaimana rumusan diatas:

$$\text{Total potensial} \approx a$$

Nilai potensial asimetri diatas akan berpengaruh pada nilai  $E^*$ .

- Bagian luar kaca merupakan bagian yang berhubungan dengan komponen lain baik secara mekanik maupun secara kimiawi selama pemakaian elektroda. Hal ini akan menghasilkan perubahan tingkat hidrasi dan potensial asimetri akan berubah selama pemakaian. Akan tetapi perbedaan ini relatif lambat dan potensial asimetri relatif konstan untuk periode waktu yang pendek. Tingkat hidrasi permukaan luar juga akan berubah jika elektroda kekeringan, hal ini terjadi jika kita biarkan udara terbuka. Sehingga hal yang penting adalah saat menyimpan elektroda ini harus direndam dalam air atau dilindungi dengan gelas wool.
- Jika bentuk gelas komposisinya tidak homogen. Sedikit perbedaan potensial akan terjadi pada bagian yang kandungan  $\text{Na}^+$  tinggi dan rendah.
- Dalam keadaan yang sama, jika gelas mengandung pengotor, maka juga akan timbul perbedaan potensial ini.

Hal yang penting adalah untuk memprediksi besarnya potensial asimetri dan ini diperlukan untuk mengkalibrasi setiap elektroda dengan larutan buffer. Karena besarnya potensial asimetri dapat berubah saat elektroda digunakan, maka sebaiknya secara reguler elektroda dikalibrasi, paling tidak setiap hari.

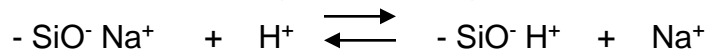
Elektroda gelas mempunyai tahanan yang sangat tinggi (antara 1 dan 100 M ohm) dan konsekwensinya menjadi penting menggunakan volmeter yang sesuai. Dalam praktek, voltameter dengan impedansi tinggi dapat digunakan sebagai pH meter. Skala volt diubah dengan skala unit pH, dengan setiap berkurangnya 0,0591 volt pada sel dihubungkan dengan 1 skala pH pada 25 °C. Nilai ini akan berubah jika temperatur berubah dan pH meter mempunyai tombol kontrol temperatur. Pengaturan ini dapat dilakukan secara manual maupun otomatis, tergantung dari jenis instrumennya.

## 2. Kesalahan dalam pengukuran pH

Elektroda gelas secara umum mampu merespon melebihi rentang pH yang Nernstian. Akan tetapi pada keadaan tersebut pengukuran pH akan mengalami dua jenis kesalahan pengukuran, yaitu yang disebut kesalahan basa dan asam. Kita akan membahas secara detail alasan timbulnya kesalahan pengukuran ini.

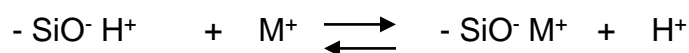
Sesuai nama yang diberikan, kesalahan basa terjadi pada nilai pH tinggi (basa), diatas pH 9 atau 10. Alasan timbulnya kesalahan ini, meskipun membran gelas selektif terhadap ion  $H^+$ , elektroda ini juga merespon ion lain. Hal ini sangat berpengaruh bila aktivitas ion lain relatif tinggi dibandingkan aktivitas ion  $H^+$ .

Seperti diketahui, ion  $Na^+$  atau  $K^+$  merupakan kation yang mirip dengan ion  $H^+$ . Jika kita lihat ulang kesetimbangan hidrasi pada elektroda gelas adalah:



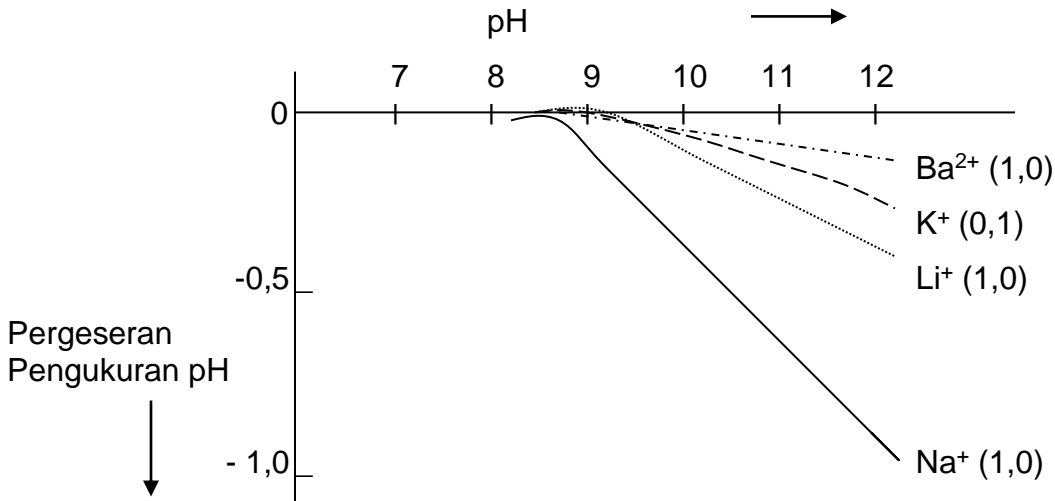
Dengan menggunakan prinsip Le Chatelier dapat diprediksi bahwa jika konsentrasi  $Na^+$  tinggi dan  $H^+$  rendah, kesetimbangan akan bergeser ke kiri, yang akan mengurangi derajat hidrasi. Perubahan ion  $H^+$  ini akan memberikan pengaruh terhadap nilai potensial antar muka. Perubahan potensial antar muka juga disebabkan oleh perbedaan aktivitas ion  $Na^+$  dalam larutan dan pada permukaan lapisan tipis. Potensial antar muka karena pengaruh ion  $Na^+$  mempunyai tanda yang sama dengan ion  $H^+$ . Dengan adanya ion  $Na^+$  ini seolah-olah elektroda akan mengandung ion  $H^+$  lebih banyak dari fakta yang sebenarnya. Hal ini akan menyebabkan keadaan lebih asam atau nilai pH yang lebih rendah.

Kation-kation lain juga akan mengurangi hidrasi pada permukaan lebih besar atau lebih kecil, tergantung dari persamaan umum berikut:



Dimana  $M^+$  adalah kation valensi satu. Nilai tetapan kesetimbangan yang lebih besar akan menyebabkan kesalahan yang lebih besar pula. Perlu dicatat bahwa pertukaran ion tersebut tidak hanya terjadi dengan kation valensi satu saja, tetapi

juga untuk kation valesi dua, meskipun nilai tetapan kesetimbangannya kecil Gambar 3.4 berikut menunjukkan contoh kesalahan pengukuran pH yang disebabkan oleh berbagai kation dengan konsentrasi yang berbeda-beda. Ternyata ion  $\text{Na}^+$  memberikan kesalahan yang paling tinggi, diikuti oleh ion litium dan ion kalium.



Gambar 3.4 Pergeseran pengukuran pH dengan elektroda gelas dalam suasana basa

Ion  $\text{Na}^+$  merupakan ion pengganggu dan kita pakai untuk memodifikasi persamaan Nernst menjadi:

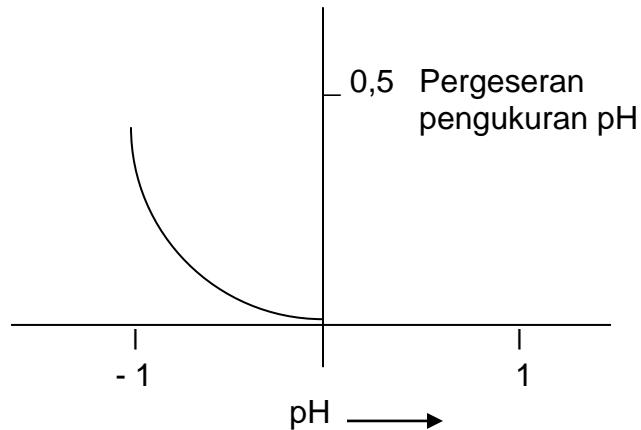
$$E(\text{sel}) = E^* - \frac{RT}{F} \times \ln [ a(\text{H}^+) + K_{\text{H,Na}} \cdot a(\text{Na}^+) ]$$

Yang mana  $K_{\text{H,Na}}$  adalah tetapan selektivitas elektroda untuk ion  $\text{H}^+$  terhadap ion  $\text{Na}^+$ . Dari persamaan ini dapat dilihat bahwa aktivitas ion pengganggu secara efektif meningkatkan aktivitas ion  $\text{H}^+$ , yang menyebabkan perbedaan pH lebih rendah.

Kenyataan bahwa ion  $\text{Na}^+$  mempunyai tetapan selektivitas paling besar daripada ion-ion pengganggu lain. Tidak hanya bahwa kebanyakan larutan basa mengandung natrium, tetapi juga pada larutan-larutan basa biologis dan pada kontak dengan air laut. Dibawah pH 6, aktivitas ion  $\text{H}^+$  yang tinggi akan menyapu ion  $\text{Na}^+$ , tetapi diatas nilai tersebut disarankan untuk memodifikasi elektroda yang digunakan.

Jika oksida  $\text{Na}_2\text{O}$  dalam bahan gelas diganti dengan  $\text{Li}_2\text{O}$ , maka  $K_{\text{H,Na}}$  akan jauh berkurang. Elektroda jenis ini disebut elektroda gelas litium dan digunakan untuk pengukuran pH pada pH tinggi.

Pada ujung skala pH yang berlawanan, elektroda gelas mengalami kesalahan yang disebut kesalahan asam. Hal ini dapat dilihat pada gambar 3.5.



Gambar 3.5 Pergeseran pengukuran pH dengan elektroda gelas dalam suasana basa

Kesalahan tersebut sering disebut sebagai kesalahan aktivitas air. Ketika menuliskan persamaan Nernst, kita tidak memperhatikan aktivitas air yang merupakan bagian larutan tersebut. Hal ini karena air merupakan bagian utama dari larutan, maka aktivitasnya akan memberikan kontribusi secara keseluruhan. Akan tetapi pada larutan sangat asam, aktivitas air jauh lebih kecil dibandingkan dengan asamnya.

Secara keseluruhan, dimana bentuk konsentrasi spesies pengganggu yang sangat tinggi akan timbul menimbulkan potensial cairan penghubung antara larutan yang diukur dengan elektroda pembanding dan juga akan meningkatkan pengukuran emf. Hal ini semua akan menyebabkan kesalahan pengukuran.

### 3. Peneraan dan akurasi pengukuran pH

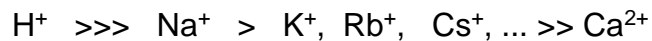
Telah dibahas pada bagian sebelumnya bahwa elektroda gelas dapat menimbulkan potensial asimetri dan memerlukan peneraan secara reguler.

Proses peneraan relatif mudah dan memerlukan persiapan larutan pH standar, yaitu larutan buffer. Tiga alasan yang diperlukan kapan menera elektroda pH, yaitu:

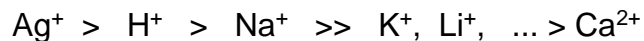
- Sekarang para ahli kimia hanya perlu sedikit eksperimen untuk menyiapkan larutan buffer sendiri karena sudah banyak larutan buffer yang dijual oleh perusahaan bahan kimia seperti, BDH, E-Merk. Barangnya dapat berupa sachet atau tablet dan dibuat dengan melarutkan dalam sejumlah volume akuades. Beberapa larutan buffer, yang disiapkan sendiri dapat mempunyai ketelitian maksimum  $\pm 0,01$  skala pH dan nilai ini merupakan batas akurasi pengukuran pH untuk rentang yang sama. Dengan sistem buffer yang bagus juga mungkin mengukur pH buffer dengan ketelitian hingga rentang  $\pm 0,001$  skala pH dengan model diskriminasi.
- Faktor yang kedua yang mempengaruhi batas akurasi pengukuran pH adalah potensial cairan penghubung antara elektroda pembanding dengan larutan buffer atau larutan yang diukur. Jika suatu elektroda ditera dengan larutan buffer yang komposisinya tertentu, kemudian digunakan untuk mengukur pH larutan sampel yang komposisinya berbeda, maka besarnya potensial cairan penghubung juga akan berubah. Kesalahan karena masalah ini dapat menimbulkan akurasi pengukuran pH hingga  $\pm 0,02$  skala pH dan dengan model diskriminasi didapatkan  $\pm 0,002$  skala pH.
- Faktor ketiga adalah pengaruh temperatur  
Perubahan temperatur dapat memberikan beberapa pengaruh pada sistem elektroda. Temperatur menentukan nilai slope Nernstian, mempengaruhi nilai aktivitas ion (dalam hal ini pH buffer) dan mempengaruhi potensial cairan penghubung. Larutan buffer yang dijual, biasanya dilengkapi tabel nilai pH pada berbagai temperatur larutan yang diukur dan pendekatan nilai pH larutannya. Dengan cara ini, yaitu melalui kalibrasi larutan yang diketahui pH-nya, maka pengukuran akan diperoleh deviasi yang kecil.

#### 4. Modifikasi elektroda gelas

Kita dapat menggunakan elektroda gelas selektif untuk ion selain ion  $H^+$  dengan memodifikasi yang sederhana. Secara ringkas dengan mengubah komposisi gelas dan larutan dalam. Sebagai contoh elektroda gelas yang umum selektivitasnya relatif untuk ion-ion lain dan jika dibandingkan dan diurutkan adalah:



Dengan menambahkan bahan  $Al_2O_3$  ke dalam bahan gelas pokok  $Na_2O$  dan  $SiO_2$  dan mengganti larutan dalam dari  $HCl$  menjadi  $NaCl$ , elektroda gelas akan lebih merespon ion  $Na^+$ . Perbandingan respon jika diurutkan adalah:



Elektroda tersebut merupakan awal elektroda gelas yang dimodifikasi yang disebut elektroda NAS 11-18, yang merupakan singkatan dari oksida  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  dan  $SiO_2$ , yang dicampur dengan perbandingan mol 11%, 18% dan 71%. Sekarang elektroda ini juga sudah banyak dimodifikasi dengan membentuk elektroda lain yaitu elektroda gelas litium, dengan komposisi bahan gelas  $Li_2O$ ,  $Al_2O$  dan  $SiO_2$ .

Kedua elektroda gelas baik NAS 11-18 dan elektroda yang berbasis litium, lebih merespon ion  $Ag^+$  dan  $H^+$ . Interferensi dari ion  $Ag^+$ , jarang dijumpai dan jikalau ada dapat dengan mudah diendapkan atau dikomplekkan. Ion  $H^+$  disisi lain akan menyebabkan masalah, maka perlu diatur agar konsentrasinya konstan dalam larutan yang diukur. Caranya dengan menggunakan larutan buffer. Ketika menggunakan larutan buffer, harus diyakini bahwa dalam buffer tersebut tidak mengandung ion natrium. Hasil yang memuaskan dengan menggunakan buffer diisopropilamin.

Masalah lain pada pengukuran  $Na^+$ , adalah jika konsentrasinya sangat rendah (kurang dari  $10^{-6}$  mol/L), jika larutan ditempatkan dalam tabung dari bahan gelas, maka ada sebagian natrium yang terlepas dari tabung gelas tersebut. Hal ini akan memberikan pembacaan yang salah. Maka kita harus menggunakan wadah dari bahan logam atau plastik yang bebas dari natrium.



Elektroda natrium sangat banyak gunanya. Berikut sejumlah contoh pemakaian elektroda gelas natrium yang umum:

a. Pengukuran natrium dalam cairan biologis

Elektroda mikro sekarang sudah banyak digunakan untuk pengukuran cairan dalam tubuh (*in vivo*), dalam hal ini tidak mungkin menambahkan buffer pengatur kekuatan ion. Hal ini bukan merupakan masalah dalam pengukuran cairan biologis, karena satuan yang diukur adalah aktivitas bukan konsentrasi dan kita kalibrasi dengan mudah dengan sistem standar aktivitas.

b. Penentuan natrium dalam air olahan

Aplikasi ini sering dilakukan pada monitoring  $\text{Na}^+$  dari air hasil destilasi atau demineralisasi yang mana  $\text{Na}^+$  sangat rendah yaitu sekitar  $10^{-8}$  mol/L. Untuk mengurangi gangguan ion lain pada pengukuran dilakukan pada pH 11.

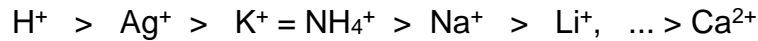
c. Untuk mendeteksi kandungan natrium dalam air sumber

Pada awalnya cara pengukuran ini dipilih karena konsentrasi  $\text{Na}^+$  harus tinggi. Cara yang lebih umum dipakai untuk analisis ini adalah sistem fotometri nyala. Namun cara elektroda selektif ion lebih unggul dalam hal akurasi dan presisinya. Ternyata perkembangannya, sistem ini didapatkan waktu respon antara 14 sampai 40 detik pada  $25^\circ\text{C}$  dan batas pengukuran dibawah  $10^{-9}$  mol/L, yang tergantung pada kondisinya. Sehingga sistem ini banyak keunggulannya daripada sistem fotometri nyala, dengan sampel tidak perlu perlakuan pendahuluan seperti penyaringan.

Aplikasi-aplikasi tersebut merupakan sedikit contoh saja. Anda dapat mencari dan mengembangkan aplikasi yang lain yang ternyata masih cukup luas dan banyak.

Meskipun elektroda natrium pada umumnya merupakan elektroda gelas yang dimodifikasi, elektroda NAS 27-4 juga dipakai untuk kation yang hampir sama. Seperti nama yang digunakan elektroda ini komposisi gelasny adalah

27% Na<sub>2</sub>O, 4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan 69% SiO<sub>2</sub>. Elektroda ini merespon kation-kation dengan urutan:



Sistem elektroda ini untuk pengukuran K<sup>+</sup>, meskipun sekarang kurang banyak dipakai dan berpindah ke sistem lain dengan menggunakan elektroda selektif ion berdasarkan valinomisin. Meskipun elektroda valinomisin lebih selektif, elektroda NAS 27-4 juga banyak keuntungannya, seperti:

- lebih murah
- batas deteksi yang rendah
- bahan membrannya relatif inert.

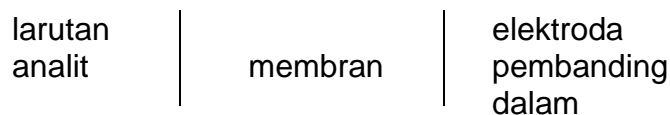
Elektroda NAS 27-4 juga cukup merespon amonia yang sama dengan responnya terhadap ion K<sup>+</sup>. Akan tetapi untuk mengukur amonia, sebaiknya menggunakan sensor gas akan lebih selektif dan jarang menggunakan elektroda gelas.

## B. Elektroda Membran Padat

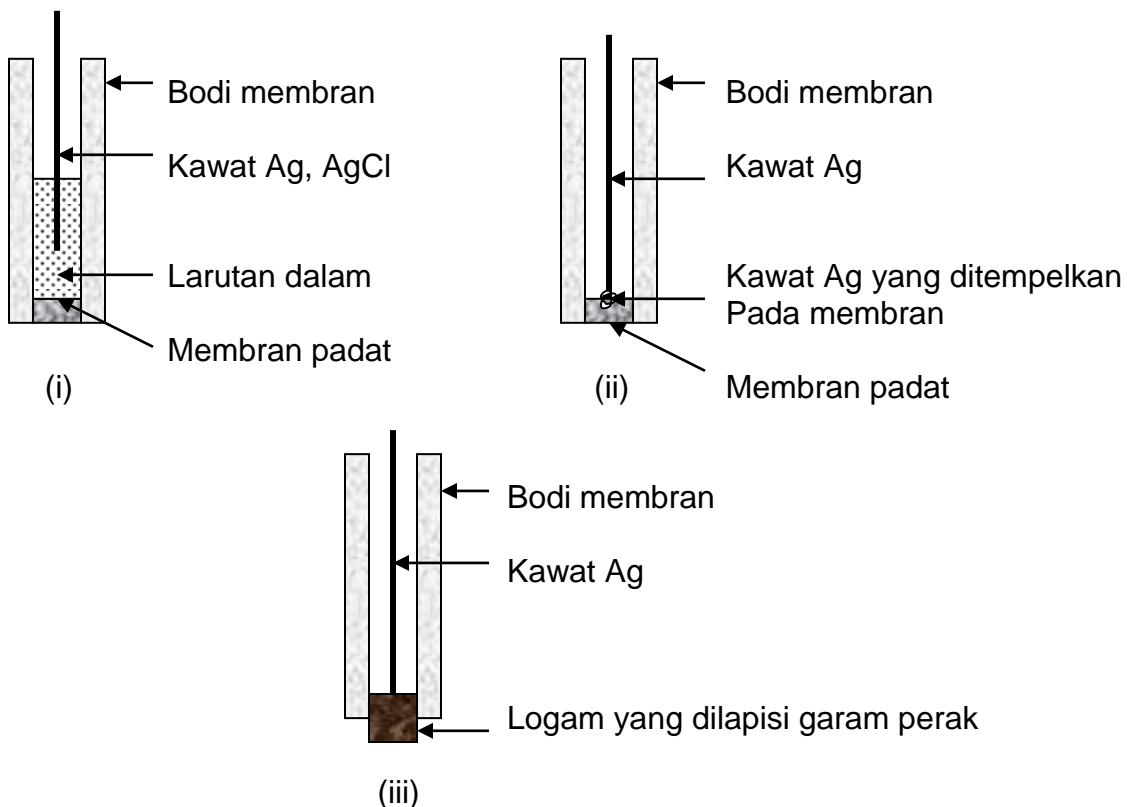
Pada bagian sebelumnya, kita telah membahas elektroda membran gelas konvensional untuk memperoleh respon yang Nernstian terhadap ion H<sup>+</sup> dalam larutan. Penggunaan komposisi gelas akan merespon kation lain seperti K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>. Pada bagian ini akan dilakukan cara yang sama dan mengganti bahan membran dari gelas menjadi senyawa ionik. Cara ini mampu untuk memperoleh respon yang Nernstian untuk sejumlah anion dan kation seperti F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> dan Ag<sup>+</sup>.

### 1. Susunan elektroda membran padat

Dalam banyak hal, susunan membran padat sejenis dengan elektroda gelas. Adapun susunan dasar elektroda membran padat adalah:



Semua jenis elektroda membran padat menggunakan kerangka (body) yang keras, umumnya dari bahan polimer ABS, dengan bahan membran ditempatkan pada ujungnya. Berikut ini ditunjukkan 3 jenis model elektroda padat.



Gambar 3.6 Berbagai model elektroda selektif ion membran padat

- (i) sistem larutan dalam
- (ii) sistem susunan padat
- (iii) sistem logam berlapis

- (i) Untuk jenis elektroda padat pertama, terdiri larutan dalam dan elektroda pembanding dalam. Jenis ini sama dengan elektroda gelas. Salah satu jenis elektroda ini adalah elektroda untuk ion  $F^-$ . Elektroda  $F^-$  ini mengandung larutan dalam yang terdiri dari, KF, KCl dan AgCl yang yang dicelupkan elektroda Ag, AgCl.
- (ii) Elektroda jenis kedua tidak menggunakan larutan dalam dan membran dihubungkan langsung dengan kabel ke voltmeter melalui kawat perak.

Kawat perak ditempatkan pada permukaan dalam membran dan dilekatkan dengan lem epoksi. Jenis elektroda ini dipakai sebagai bentuk utama elektroda membran padat. Keuntungan utama jenis ini karena tidak menggunakan larutan yang dapat menguap ataupun terjadi kebocoran.

- (iii) Elektroda jenis ketiga menggunakan sistem pelapisan garam ionik pada permukaan logam. Kabel dari voltmeter dihubungkan langsung melalui kawat perak ke lempengan logam. Dalam banyak hal jenis ketiga ini sangat mirip dengan jenis kedua.

Kedua jenis elektroda (kedua dan ketiga) mempunyai pola susunan elektroda dasar sebagai berikut:

larutan analit		senyawa ionik		logam
-------------------	--	------------------	--	-------

Perbedaan jenis kedua dan ketiga adalah mengenai ketebalan senyawa ioniknya. Pada jenis kedua senyawa ioniknya cukup tebal, sedang jenis ketiga hanya berupa lapisan tipis. Jenis ketiga relatif mudah membuatnya, akan tetapi bila lapisannya tipis dan porous, menyebabkan larutan dapat langsung kontak dengan logamnya. Hal ini menyebabkan selektivitasnya rendah, karena elektroda ini merespon perubahan reaksi redoks dalam larutan.

Variabel lain dalam pembuatan elektroda membran padat adalah bagaimana bagian membran dibuat. Cara yang paling sederhana dengan membuat dari senyawa ionik tunggal. Dengan kekuatan tertentu bahan membran dibentuk suatu padatan yang keras. Karena dari bahan ini maka akan sulit untuk membuat membran yang besar dan luas daripada yang kecil berupa lempengan, yang mana pembuatan ini seperti membuat lempengan KBr untuk analisis spektrofotometri infra merah. Perkembangan berikutnya adalah membran dibuat dari campuran senyawa ionik. Sebagai contoh, elektroda membran padat untuk analisis ion  $Pb^{2+}$  dibuat dari campuran timbal sulfida dan perak sulfida.

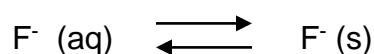
Apabila anda pernah membuat lempeng KBr, anda akan mengamati bagaimana lempeng ini dapat rapuh. Meskipun lempengannya dibuat cukup tipis, tetap didapatkan masalah. Untuk meningkatkan kekuatan campuran ini, kita

dapat menambahkan campuran bahan yang bukan merupakan bahan aktif, tetapi berfungsi untuk merekatkan bahan aktif. Sehingga saat dibuat lempengan mempunyai kekuatan yang baik (keras dan tidak mudah patah). Jenis-jenis bahan perekat ini seperti, PVC, karet silikon dan polietilin. Membran yang mengandung bahan perekat, akan menjadi membran yang bersifat heterogen. Sehingga pemakaian bahan ini diusahakan sekecil mungkin. Keuntungannya adanya bahan ini tidak mengganggu kinerja elektrodanya.

## 2. Cara kerja elektroda membran padat

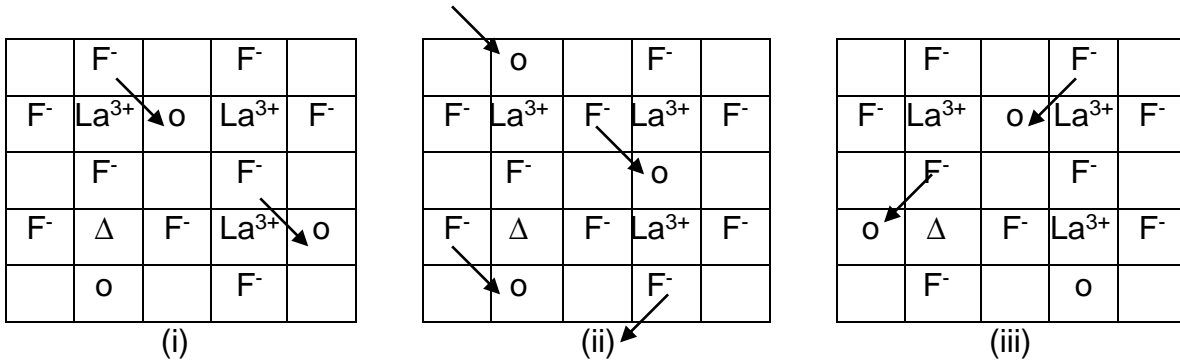
Pada bagian ini kita akan awali membahas teori yang mendasari cara kerja elektroda membran padat. Cara kerja elektroda membran padat dengan larutan dalam berbeda dengan semua jenis elektroda padat yang lain. Elektroda fluorida akan dipakai sebagai contoh awal dan elektroda garam perak sebagai contoh berikutnya.

Elektroda selektif ion untuk ion fluorida memakai kristal tunggal  $\text{LaF}_3$  sebagai bahan membran. Pada kedua sisi lapisan luar dan dalam membran akan terjadi kesetimbangan antara ion  $\text{F}^-$  pada permukaan padatan membran dengan ion  $\text{F}^-$  dalam larutan.



Hal ini sangat mirip dengan keadaan tentang potensial antar muka pada elektroda gelas. Berbeda dengan ion  $\text{H}^+$  dalam elektroda gelas, ion-ion  $\text{F}^-$  dalam  $\text{LaF}_3$  merupakan konduktor yang baik. Ion-ion  $\text{H}^+$  pada elektroda gelas hanya dijumpai pada bagian luar lapisan terhidrat. Ion-ion natrium pada elektroda gelas bersifat tetap pada kerangka membran gelas dan sangat sulit untuk berpindah-pindah, sehingga gelas merupakan konduktor yang kurang baik. Pada kristal  $\text{LaF}_3$ , bentuk ion-ion  $\text{F}^-$  merupakan bagian integral dari keseluruhan struktur kristal. Semua kristal ionik mengandung ruang kosong dan ion-ion  $\text{F}^-$  menggunakan tempat ini untuk berpindah. Hal ini lebih jelasnya dapat dilihat pada gambar 3.7. Pada gambar tersebut terlihat suatu ion dapat berpindah dari posisinya ke tempat kosong. Perpindahan ini akan meninggalkan ruang kosong

yang dapat diisi oleh ion lain. Ion-ion  $F^-$  ukurannya jauh lebih kecil dari pada ion-ion  $La^{3+}$ , sehingga ion-ion  $F^-$  lebih mudah bergerak, dengan demikian transport muatan lebih banyak dilakukan oleh ion-ion  $F^-$ .



Keterangan:  $\Delta$  = ruang kosong kation  
 $o$  = ruang kosong anion

Gambar 3.7 Perpindahan ion  $F^-$  pada ruang kosong kristal  $LaF_3$

Ketika kesetimbangan diantara ion  $F^-$  (aq) dan  $F^-$  (s) sudah mantap pada permukaan membran, aktivitas ion  $F^-$  pada permukaan dalam sedemikian akan berbeda dengan aktivitas  $F^-$  pada permukaan luar. Dengan demikian:

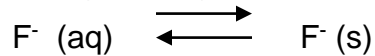
$$a(F^-, \text{ permukaan dalam}) \neq a(F^-, \text{ permukaan luar})$$

Hal ini akan menimbulkan potensial difusi antara dua permukaan, yang mirip dengan potensial cairan penghubung. Karena kemampuan mobilitas muatan ion  $F^-$  dan  $La^{3+}$  tidak sama, maka akan terjadi perbedaan muatan. Besarnya perbedaan muatan ini berakibat pada berubahnya potensial antara referen dalam dan larutan analit. Bila konsentrasi  $F^-$  pada larutan dalam konstan maka besarnya potensial difusi hanya tergantung pada besarnya  $F^-$  pada larutan analit. Besarnya ion  $F^-$  akan terespon sesuai persamaan Nernst sebagai berikut:

$$E(\text{sel}) = E^* - 0,0591 \log a(F^-)$$

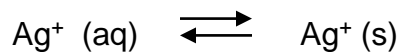
Untuk ion  $F^-$ , tanda persamaan akan negatif, hal ini ditentukan oleh muatan ion fluorida sama dengan  $-1$  ( $n = -1$ ). Slopee elektroda besarnya 0,0591 volt pada  $25^\circ C$ . Dengan  $E^*$  mencakup potensial pembanding dalam dan potensial elektroda standar.

Elektroda membran padat ini sangat selektif terhadap ion  $F^-$ . Sebagaimana kesetimbangan yang terjadi pada permukaan membran:



Sesuai struktur kristalnya, hanya ion yang mempunyai ukuran bentuk dan muatan yang mirip, yang dapat masuk dalam kristal dan membentuk kesetimbangan. Dengan didasari atas tiga parameter sifat dasar ion fluorida, ternyata elektroda ini cukup selektif dan tidak terganggu oleh ion lain seperti,  $Cl^-$  dan  $Br^-$ .

Semua elektroda membran padat, didasarkan pada pemakaian garam-garam yang sukar larut. Garam-garam yang umum biasanya halida perak ( $AgX$ ) atau sulfida perak ( $Ag_2S$ ) dan elektroda dapat selektif untuk ion lain selain ion  $Ag^+$  yang berupa kation maupun anion ( $X^-$  atau  $S^{2-}$ ). Dengan demikian hampir keseluruhan elektroda membran padat akan merespon ion perak yang ada dalam larutan. Hal ini karena antara ion perak dalam larutan dan ion perak pada membran terjadi kesetimbangan sebagai berikut:



Dengan demikian besarnya potensial yang terukur pada 25 °C adalah sesuai persamaan Nernst:

$$E (sel) = E^* + 0,0591 \log a (Ag^+)$$

Selain itu apabila dalam membran padat ini kita memakai bahan aktif berupa garam  $Ag_2S$ , maka elektroda akan merespon adanya ion sulfida dalam larutan. Besarnya potensial karena ion sulfida ini adalah:

$$E (sel) = E^* - 0,0591 / 2 \log a (S^{2-})$$

Atau:  $E (sel) = E^* - 0,0296 \log a (S^{2-})$

Pada dasarnya elektroda dengan bahan membran garam perak ini akan selalu merespon ion perak. Akan tetapi bila dalam permukaan membran terjadi kesetimbangan kelarutan dari garam  $Ag_2S$ , sesuai dengan persamaan nilai kelarutannya, yaitu:

$$K_{sp} (Ag_2S) = a^2 (Ag^+) \cdot a (S^{2-})$$

Dimana  $K_{sp} (Ag_2S)$  adalah hasil kali kelarutan garam perak sulfida. Beberapa bagian membran akan terlarut sampai terjadi kesetimbangan. Keuntungannya adalah garam  $Ag_2S$  sangat sukar larut atau sedikit sekali yang terlarut. Setelah terjadi kesetimbangan ion sulfida yang ada dalam larutan berasal dari bahan membran yang terlarut dan dari larutan sampel. Akan tetapi bila kita menganggap membran yang terlarut sangat kecil maka besarnya ion sulfida hanya berasal dari larutan sampel. Dari rumus kelarutan di atas, maka besarnya aktivitas ion perak adalah:

$$a^2 (Ag^+) = K_{sp} (Ag_2S) / a (S^{2-})$$

$$a (Ag^+) = [ K_{sp} (Ag_2S) / a (S^{2-}) ]^{1/2}$$

Seperti pada rumusan persamaan Nernst, besarnya potensial untuk ion perak adalah:

$$E (sel) = \text{Tetapan} + 0,0591 \log a (Ag^+)$$

Dengan mengganti nilai aktifitas ion perak yang mengandung variabel ion sulfida maka persamaannya menjadi:

$$\begin{aligned} E (sel) &= \text{Tetapan} + 0,0591 \log [ K_{sp} (Ag_2S) / a (S^{2-}) ]^{1/2} \\ &= \text{Tetapan} + 0,0591 \log [ K_{sp} (Ag_2S) ]^{1/2} - 0,0591 \log [a (S^{2-}) ]^{1/2} \end{aligned}$$

Karena nilai hasil kali kelarutan garam  $Ag_2S$  pada temperatur tertentu adalah konstan, maka nilai  $0,0591 \log [ K_{sp} (Ag_2S) ]^{1/2}$  juga konstan. Nilai-nilai yang konstan digabungkan menjadi nilai baru yang disebut  $E^*$ , sehingga persamaannya menjadi:

$$\begin{aligned} E (sel) &= E^* - 0,0591 \log a (S^{2-})^{1/2} \\ &= E^* - 0,0591 \cdot 1/2 \log a (S^{2-}) \\ &= E^* - 0,0296 \log a (S^{2-}) \end{aligned}$$

Nilai ini sama persis dengan hasil rumusan dasar sebelumnya. Dari persamaan ini tampak jelas bahwa elektroda akan merespon secara Nernstian terhadap ion sulfida.



### 3. Membran yang mengandung lebih dari satu senyawa aktif

Telah dibahas sebelumnya bahwa elektroda selektif ion perak, dapat merespon anionnya, disamping ion  $\text{Ag}^+$  itu sendiri. Kemudian kita dapat mengembangkan ide ini untuk membran padat yang mengandung senyawa aktif lebih dari satu. Sebagai contoh, tembaga sulfida ( $\text{CuS}$ ) dan perak sulfida ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) dapat saling mengendap dalam larutan. Endapan yang ada kemudian ditekan dan dibuat membran untuk elektroda selektif ion. Permukaan dalam membran biasanya dihubungkan dengan voltameter dengan kawat perak, seperti umumnya elektroda membran padat. Sekarang akan dilihat apa yang terjadi bila elektroda kontak dengan larutan yang mengandung ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

Seperti sudah dibahas sebelumnya, bahwa elektroda ini selektif terhadap ion  $\text{Ag}^+$ . Pada permukaan membran akan terjadi kesetimbangan yang lebih kompleks, jika setiap senyawa mempunyai nilai kelarutan sesuai persamaan berikut:

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{S}^{2-})$$

$$\text{dan, } K_{sp}(\text{CuS}) = a(\text{Cu}^{2+}) \cdot a(\text{S}^{2-})$$

Aktivitas ion perak dan ion sulfida akan relatif kecil, karena garamnya sukar larut, sedangkan aktivitas ion tembaga akan relatif besar karena larutannya mengandung ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Aktivitas ion  $\text{Cu}^{2+}$  dalam larutan hanya ditentukan jumlah ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang ada dalam sampel, karena kelarutan  $\text{CuS}$  sangat kecil ( $K_{sp} \text{CuS} = 10^{-16} \text{ mol/L}$ ). Besarnya aktivitas ion sulfida adalah:

$$a(\text{S}^{2-}) = [K_{sp}(\text{CuS})] / a(\text{Cu}^{2+})$$

Maka besarnya  $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})$  akan menjadi

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = a^2(\text{Ag}^+) \cdot [K_{sp}(\text{CuS})] / a(\text{Cu}^{2+})$$

Dengan penyusunan ulang:

$$a^2(\text{Ag}^+) = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot a(\text{Cu}^{2+}) / [K_{sp}(\text{CuS})]$$

$$a(\text{Ag}^+) = [K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot a(\text{Cu}^{2+}) / K_{sp}(\text{CuS})]^{1/2}$$

Bila persamaan Nernst untuk elektroda perak dituliskan sebagai berikut:

$$E(\text{sel}) = \text{Tetapan} + 0,0591 \log a(\text{Ag}^+)$$

Dengan mensubstitusi nilai  $a(\text{Ag}^+)$ , persamaan Nernst akan menjadi:

$$E(\text{sel}) = \text{Tetapan} + 0,0591 \log [K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) \cdot a(\text{Cu}^{2+}) / K_{sp}(\text{CuS})]^{1/2}$$

$$E(\text{sel}) = \text{Tetapan} + 0,0591 \log \left[ \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})}{K_{sp}(\text{CuS})} \right]^{1/2} + 0,0591 \log [a(\text{Cu}^{2+})]^{1/2}$$

Bila nilai-nilai hasil kelarutan adalah konstan pada temperatur tertentu maka besaran  $0,0591 \log \left[ \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})}{K_{sp}(\text{CuS})} \right]^{1/2}$  nilainya juga konstan. Nilai-nilai yang konstan dari persamaan ini disatukan dan menjadi satu nilai yang konstan yaitu  $E^*$ . Sehingga persamaannya akan menjadi:

$$\begin{aligned} E(\text{sel}) &= E^* + 0,0591 \log a(\text{Cu}^{2+})^{1/2} \\ &= E^* + 0,0591 \cdot 1/2 \log a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= E^* + 0,0296 \log a(\text{Cu}^{2+}) \end{aligned}$$

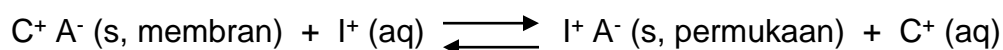
Dari persamaan ini cukup jelas bahwa elektroda mampu merespon ion  $\text{Cu}^{2+}$  secara Nernstian dan ini menunjukkan bahwa jenis elektroda membran padat dapat merespon berbagai ion. Dengan dasar ini maka dapat dikembangkan berbagai campuran sulfida untuk bahan membran yang dapat selektif untuk ion-ion tertentu. Macam-macam bahan elektroda membran padat dapat dilihat pada tabel 3.1 berikut.

Tabel 3.1 Berbagai contoh elektroda selektif ion membran padat

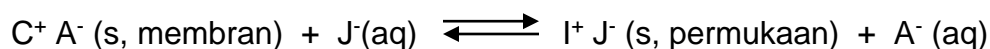
Ion selektif	Membran	Batas pengukuran terendah (mol/L)
$\text{F}^-$	$\text{LaF}_3$	$10^{-7}$
$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl}$	$10^{-5}$
$\text{Br}^-$	$\text{AgBr}$	$10^{-6}$
$\text{I}^-$	$\text{AgI}$	$10^{-8}$
$\text{S}^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$10^{-7}$
$\text{SCN}^-$	$\text{AgSCN}$	$10^{-6}$
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$10^{-8}$
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgS} / \text{Ag}_2\text{S}$	$10^{-8}$
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuS} / \text{Ag}_2\text{S}$	$10^{-9}$
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdS} / \text{Ag}_2\text{S}$	$10^{-7}$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbS} / \text{Ag}_2\text{S}$	$10^{-7}$
$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Ag}_2\text{S}$	$10^{-11}$

#### 4. Selektivitas

Selektivitas elektroda membran padat melibatkan reaksi pada permukaan membran. Jika kita menuliskan senyawa ionik bahan membran sebagai  $C^+ A^-$ , dan ion pengganggu lain sebagai  $I^+$  atau  $J^-$ , ada dua macam reaksi permukaan yang mungkin. Untuk elektroda selektif kation, gangguan ion positif sesuai reaksi:



Sedangkan untuk elektroda selektif anion, gangguan ion negatif sesuai reaksi:

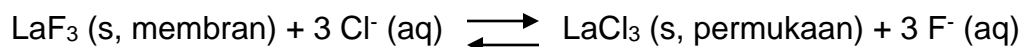


Besarnya gangguan sangat relatif, yang tergantung pada kelarutan padatnya. Sebagai contoh kristal  $LaF_3$  sifatnya kurang larut daripada  $La(OH)_3$ . Maka sesuai kesetimbangannya berikut:



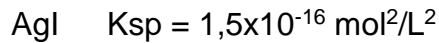
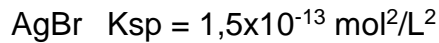
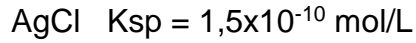
yang akan bergeser ke sebelah kiri. Jumlah gangguan relatif kecil, pada kondisi normal. Akan tetapi jika konsentrasi  $F^-$  sangat rendah dan konsentrasi  $OH^-$  sangat tinggi, kesetimbangan akan bergeser ke kanan.

Dalam banyak hal untuk ion klorida juga sama untuk ion  $F^-$ , yang dapat menyebabkan gangguan potensial ion. Ion klorida dapat masuk pada kesetimbangan sesuai reaksi:

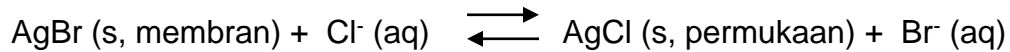
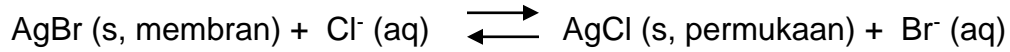


Keuntungannya, nilai tetapan kesetimbangan sangat kecil. Meskipun adanya jumlah  $Cl^-$  yang berlebihan, jumlah  $LaCl_3$  yang terbentuk sangat sedikit. Tetapan selektivitas  $K_{F,Cl}$  adalah sangat kecil sehingga kita dapat mengabaikan pengaruh ion  $Cl^-$  pada elektroda selektif ion ini. Sehingga kenyataannya hanya ion  $OH^-$  yang relatif mengganggu pada elektroda ini.

Gangguan ion lain dapat diprediksi dari nilai kelarutan. Apabila nilai-nilai kelarutan garam perak ditunjukkan sebagai berikut:



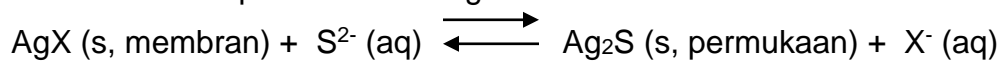
Dari data tersebut kita prediksi pengaruh ion  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{I}^-$  terhadap membran  $\text{AgBr}$ . Dua buah ion pengganggu akan bereaksi sebagai berikut:



$\text{AgBr}$  kurang larut daripada  $\text{AgCl}$ . Dengan demikian, kesetimbangan akan bergeser ke kiri. Maka ion klorida tidak cukup mengganggu pada elektroda selektif untuk ion bromida. Hal yang berbeda untuk  $\text{AgI}$  yang kurang larut daripada  $\text{AgBr}$ . Pada kesetimbangan kedua akan bergeser ke kanan, sehingga ion iodida akan cukup mengganggu pada penentuan ion bromida.

Berdasarkan prediksi diatas, kita harapkan tetapan selektivitas elektroda selektif ion bromida untuk ion bromida akan lebih kecil dan untuk ion iodida akan lebih besar. Hal ini dapat dibuktikan dari data tetapan selektivitas berikut,  $K_{\text{Br,Cl}} = 3 \times 10^{-3}$  dan  $K_{\text{Br,I}} = 5 \times 10^3$ .

Pada saat kita menguji membran yang mengandung campuran ion, yang dituliskan sebagai  $\text{MS} / \text{Ag}_2\text{S}$ . Ion sulfida dari logam yang ditentukan ( $\text{M}^{2+}$ ), kurang larut daripada  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Gangguan akan berasal dari kation garam sulfida yang kurang larut daripada garam  $\text{MS}$ . Meskipun nilai kelarutan dan hasil kali kelarutan dapat dipakai untuk memprediksi gangguan ion, namun hal ini tidak selalu benar. Hal ini dapat kita lihat pada contoh ini, bagaimana ion sulfida tidak cukup mengganggu elektroda halida perak, meskipun nilai  $K_{sp} \text{Ag}_2\text{S} = 10^{-49} \text{ mol/L}$ . Hal ini karena nilai tetapan kesetimbangan relatif besar.

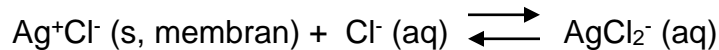


Akan tetapi laju reaksi kekanan sangat lambat, maka pengukuran memerlukan waktu yang cukup lama, sehingga akan menimbulkan masalah. Sedangkan jika elektroda ada pada larutan dalam waktu cukup lama akan terjadi pergeseran nilai potensial.

## 5. Waktu respon dan rentang pengukuran

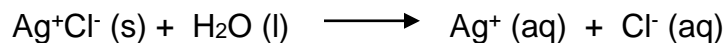
Elektroda membran padat dapat merespon paling cepat diantara semua jenis elektroda yang lain. Pada pengadukan yang baik, potensial antar muka akan timbul dalam sesaat. Pada kondisi ideal dengan volume yang sedikit dan pengadukan yang baik dan dengan konsentrasi yang lebih besar dari batas pengukuran, elektroda merespon terhadap perubahan konsentrasi sampai nilai ratusan hanya beberapa milidetik. Hanya jika volume yang banyak, waktu respon didapatkan hingga beberapa detik.

Rentang konsentrasi yang dapat terespon akan bervariasi dari salah satu bahan membran ke bahan yang lain. Pada awalnya akan dimulai dari batas pengukuran tertinggi. Baik  $\text{LaF}_3$  dan  $\text{Ag}_2\text{S}$  keduanya bersifat inert terhadap ion yang diukur dan akan dilakukan pada larutan yang pekat.  $\text{AgCl}$  dan bahan membran halida yang lain akan bereaksi dengan anion dalam larutan yang pekat membentuk kompleks haloargentat (I) seperti;



Nilai tertinggi yang dapat ditoleransi untuk pengukuran dalam banyak membran padat adalah 1 mol/L. Dengan alasan yang sama, elektroda jangan disimpan dalam larutan pekat yang mengandung anion, jika tidak digunakan.

Batas pengukuran terendah juga tergantung pada kenampakan (*nature*) dari membran. Pada kasus utama sebelumnya, batas pengukuran terendah ditentukan dengan kelarutan membran. Jika diperhatikan untuk membran  $\text{AgCl}$ , akan terlarut sesuai reaksi:



Dengan nilai hasil kali kelarutan ditrumuskan:

$$K_{sp} (\text{AgCl}) = a (\text{Ag}^+) \cdot a (\text{Cl}^-)$$

Pada pembahasan masalah waktu respon, kita asumsikan untuk ion perak dalam larutan setelah kesetimbangan akan diperoleh:

$$a (\text{Ag}^+, \text{larutan}) \gg a (\text{Ag}^+, \text{membran})$$

Dimana kriteria larutan dan membran keaslian ion sebelum kesetimbangan. Untuk pengukuran dengan larutan yang sangat encer,  $a(\text{Ag}^+, \text{larutan})$  akan menjadi lebih kecil dan asumsi kita bahwa:

$$a(\text{Ag}^+, \text{larutan}) + a(\text{Ag}^+, \text{membran}) = a(\text{Ag}^+, \text{larutan})$$

tidak dapat dipenuhi dan kita akan memperoleh pergeseran pengukuran dari yang Nernstian. Dengan larutan yang sangat encer akan didapatkan keadaan:

$$a(\text{Ag}^+, \text{larutan}) < a(\text{Ag}^+, \text{membran})$$

Bagian  $a(\text{Ag}^+, \text{membran})$  sekarang akan ditentukan oleh jumlah  $[a(\text{Ag}^+, \text{larutan}) + a(\text{Ag}^+, \text{membran})]$ . Akan tetapi untuk larutan yang sangat encer jumlahnya tidak dapat kurang dari  $a(\text{Ag}^+, \text{membran})$ . Batas terendah ion halida yang dapat terespon lebih kecil dari hasil pelarutan membran. Seperti pada membran AgCl respon Nernstian terkecil untuk ion  $\text{Cl}^-$  sekitar  $10^{-4}$  mol/L, meskipun batas pengukuran terendah teoritis sekitar  $10^{-5}$  mol/L.

Argumen yang sama dapat dipakai untuk elektroda membran padat yang lain. Jika permukaan membran terkontaminasi dengan zat lain, seperti adanya ion-ion pengganggu, batas pengukuran akan lebih rendah. Hal ini telah ditunjukkan pada contoh elektroda fluorida. Suatu lapisan  $\text{La}(\text{OH})_3$  yang terbentuk pada larutan yang sangat encer, akan menyebabkan waktu respon yang lama, sehingga elektroda tidak dapat digunakan.

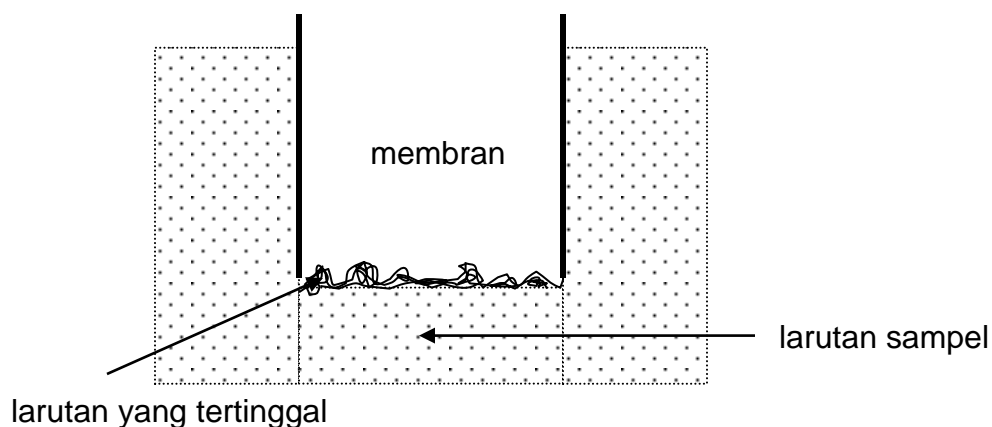
Kesimpulannya, selain membran bereaksi dengan larutan yang diukur, batas pengukuran tinggi adalah karena larutan yang pekat. Disamping itu untuk hal yang berbeda, batas pengukuran terendah adalah merupakan fungsi dari kelarutan membran.

## 6. Kestabilan dan waktu respon

Elektroda membran padat adalah diantara berbagai jenis elektroda yang stabil. Dalam larutan, dengan pengadukan yang baik dan temperatur yang sesuai, elektroda selektif ion fluorida akan bergeser kurang dari 0,1 milivolt/jam. Nilai slopee kebanyakan elektroda cukup konstan sampai beberapa bulan dengan pemakaian yang rutin.

Dua hal yang menyebabkan masalah kestabilan elektroda membran padat, yaitu:

- (i) Jika elektroda digunakan secara rutin dengan larutan yang mengandung ion pengganggu, endapan tipis pada permukaan akan terbentuk. Hal ini akan meningkatkan waktu respon dan kestabilannya terganggu.
- (ii) Permasalahan kedua, jika terjadi perubahan pada permukaan elektroda. Setelah pemakaian, khususnya dengan larutan yang sangat encer, beberapa bagian membran akan terlarut. Kejelekannya, permukaan membran yang terlarut sifatnya tidak teratur dan permukaan membran menjadi tidak rata (berlubang-lubang), seperti ditunjukkan pada gambar 3.8. Pelubangan ini mengganggu reproduksibilitas dan waktu respon elektroda. Ada sedikit volume larutan yang tertinggal pada celah (lubang) dan akan terikut untuk pengukuran sampel berikutnya.



Gambar 3.8. Penjebakan larutan dalam celah membran padat yang terlarut

Untuk mengatasi kedua masalah tersebut, disarankan untuk melapisi permukaan membran dengan serbuk pemoles yang bagus, seperti serbuk pemoles bouksit setebal  $0,25 \mu\text{m}$  atau yang sejenis. Hal ini menjadikan permukaan membran lebih segar dan rata walaupun ada dalam larutan. Pengulangan memoles tergantung pada seringnya penggunaan elektroda dan pengalaman pemakai terhadap bergesernya pembacaan dan waktu respon. Jika digunakan secara rutin membran padat akan memberikan hasil yang sangat baik untuk dua sampai tiga tahun. Jika digunakan secara insidental (hanya waktu-

waktu tertentu saja) dapat bertahan lebih lama. Akan tetapi jika dipakai untuk larutan yang mengandung ion pengganggu yang bereaksi dengan membran, waktu hidup akan berkurang. Sebagai contoh jika elektroda untuk ion iodida dengan bahan membran AgI yang disimpan dalam larutan KI 1,0 mol/L akan mempunyai kemampuan sebagai elektroda selektif ion setelah 12 jam.

### C. Elektroda Berdasarkan Pertukaran Ion dan Carrier Netral

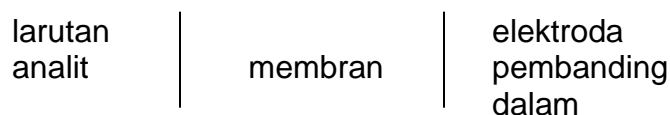
Pada awal dari bagian kedua bab 3 sebelumnya telah dibahas bagaimana elektroda gelas dan membran padat bekerja. Kedua jenis elektroda tersebut hanya dapat mendeteksi perubahan spesies ionik dalam larutan. Meskipun elektroda gelas merespon dengan tepat kation monovalen, elektroda membran padat pada berbagai ion dengan garam yang tidak larut, keduanya tidak ada yang merespon beberapa ion penting seperti,  $\text{NO}_3^-$ , dan  $\text{Ca}^{2+}$ .

Elektroda berdasarkan pertukaran ion dan carrier netral dapat dipakai lebih luas untuk berbagai senyawa daripada elektroda gelas dan membran padat, tetapi sifat selektivitas kurang dan waktu hidup tidak sebaik elektroda sebelumnya. Ada tiga contoh elektroda ini yang sifatnya cukup baik, yaitu yang dipakai untuk ion selektif  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , dan  $\text{K}^+$ .

Pada bagian ini kita awali dengan berbagai ide, bagaimana kita dapat membuat jenis-jenis elektroda yang baru. Kita juga akan menguji berbagai spesies yang dapat mengganggu selektivitas dari kebanyakan elektroda ini dan faktor-faktor yang dapat mempengaruhi sifat elektroda tersebut.

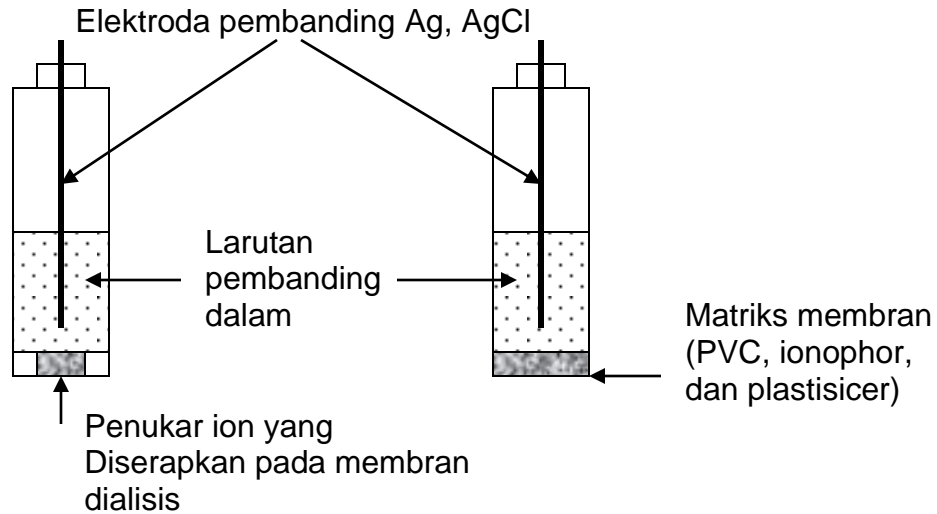
#### 1. Konstruksi

Konstruksi elektroda berdasarkan senyawa penukar ion dan carrier netral mirip dengan elektroda membran padat dengan larutan pembanding dalam. Prinsip dasar elektroda ini dapat dibuat skema sebagai berikut:





Bodi luar sama seperti elektroda padat, umumnya dibuat dari bahan polimer yang kuat seperti ABS. Perbedaan utama terletak pada membrannya. Ada dua jenis bentuk utama elektroda ini, yang dapat dilihat pada gambar 3.9.



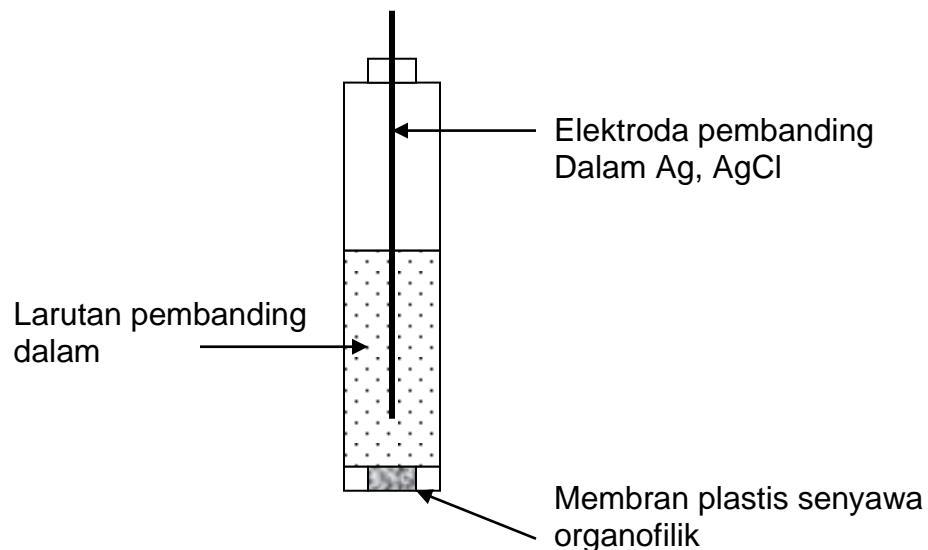
Gambar 3.9. (i) elektroda membran cair penukar ion  
(ii) elektroda membran padat penukar ion PVC sebagai sensor

Jenis (i) merupakan elektroda dengan membran cair. Jenis ini memakai senyawa penukar ion atau carier netral yang dilarutkan dalam pelarut organik yang tidak bercampur dengan air. Larutan ini kemudian diserapkan dalam bahan milipori-pori atau penyaring. Saringan ini kemudian ditempelkan pada bagian dasar elektroda dan diskrup.

Jenis (ii) sebagai membran padat berpendukung, yang umumnya dibuat dari bahan PVC. Senyawa penukar ion atau carier netral disenyawakan/dicampurkan menjadi matrik yang inert. Pada permukaan membran padat berpendukung sifatnya heterogen, akan tetapi PVC sebagai matrik pendukung, bukan sebagai pengikat. Jumlah PVC pada membran dan cara pembuatannya masing-masing sangat berbeda. Pada membran padat berpendukung ini biasanya ditempelkan pada dasar elektroda sebagai penyekat yang porous.

Pemakaian istilah membran padat ini seringkali membingungkan. Disini akan dipakai istilah membran padat berpendukung untuk merujuk pada elektroda berdasarkan penukar ion atau carier netral dan istilah membran padat saja untuk sistem elektroda didasarkan senyawa ionik.

Secara umum mudah menyamakan elektroda membran cair dan membran padat berpendukung. Cara kerja kedua jenis elektroda ini mirip dan hasilnya tidak cukup berbeda mengenai selektivitasnya. Elektroda membran cair pada umumnya tahan lebih lama, mudah mengalami pergeseran pH dan responya lebih cepat daripada membran padat. Jenis elektroda membran cair pada awalnya sulit membuatnya, akan tetapi perkembangannya dapat dibuat dengan relatif mudah seperti pada contoh elektroda membran cair pada gambar 3.10 berikut.

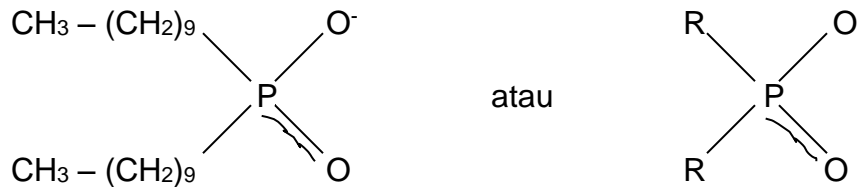


Gambar 3.10 Salah satu jenis elektroda nitrat dengan tipe membran cair

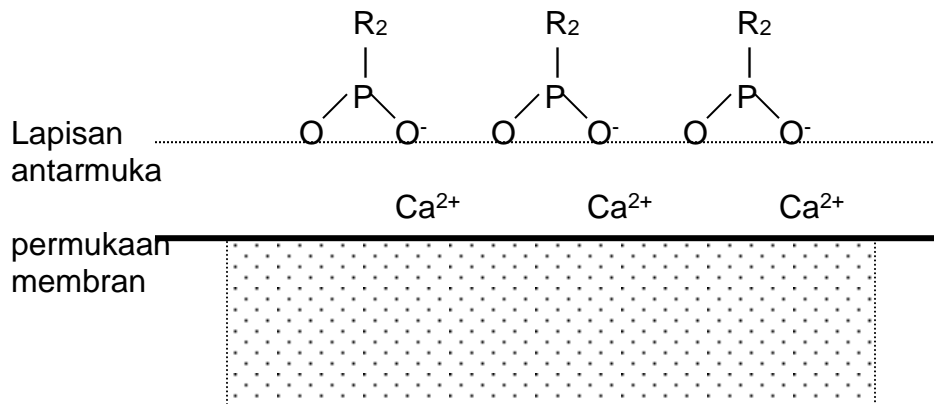
Secara umum jika elektroda dipakai analisis secara rutin atau monitoring berkelanjutan, adalah lebih baik memakai elektroda membran cair. Untuk pemakaian yang insidental misalnya untuk titrasi potensiometri lebih baik memakai membran padat berpendukung.

## 2. Prinsip kerja elektroda

Prinsip kerja elektroda dengan pertukaran ion dan carier netral adalah hampir sama. Prinsip kerja ini akan dijelaskan melalui contoh elektroda  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{K}^+$ . Elektroda  $\text{Ca}^{2+}$  menggunakan sistem pertukaran ion. Pada keadaan sendirian ion  $\text{Ca}^{2+}$ , sejumlah zat penukar ion dapat digunakan. Kebanyakan menggunakan senyawa dasar organik fosfat seperti bis(di-n-desil) fosfat.



Senyawa ini mengandung gugus organik rantai panjang dan gugus fosfat yang bermuatan pada ujungnya. Pada kedua permukaan membran bagian ujung fosfat yang polar akan berinteraksi dengan air, sedangkan gugus non polar akan bergerak pada pusat membran, seperti digambarkan pada skema berikut:



Gambar 3.11 Ilustrasi interaksi ion antara ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan molekul penukar ion pada permukaan membran .

Awalnya senyawa fosfat akan membentuk struktur terpolarisasi dan dengan adanya ion  $\text{Ca}^{2+}$  akan terjadi pertukaran ion, dengan reaksi sebagai berikut:



Pertukaran ion akan terjadi pada kedua permukaan membran yang dikondisikan sama yaitu permukaan luar yang berhubungan dengan larutan yang diukur dan permukaan dalam yang berhubungan dengan larutan pembanding dalam.

Kalau diperhatikan pada permukaan membran bagian dalam, terdapat ion-ion  $\text{Ca}^{2+}$  pada permukaan membran dan dalam larutan dalam. Potensial antar muka timbul karena perbedaan ion-ion  $\text{Ca}^{2+}$  di kedua tempat ini. Apabila besarnya aktivitas ion  $\text{Ca}^{2+}$  dalam larutan dalam konstan, maka besarnya potensial antar muka pada lapisan dalam ini juga akan konstan. Hal ini akan berfungsi sebagai pembanding dalam, seperti hanya pada elektroda gelas.

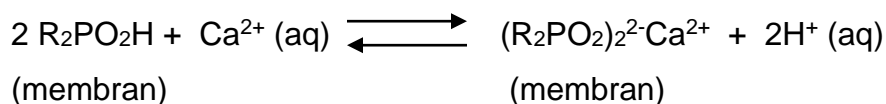
Pada bagian permukaan luar membran akan berhubungan dengan larutan yang diukur dan besarnya potensial antar muka akan sebanding dengan aktivitas ion  $\text{Ca}^{2+}$  dalam larutan. Dengan demikian keseluruhan potensial yang terukur dari sistem elektroda akan ditentukan oleh aktivitas ion  $\text{Ca}^{2+}$  dalam larutan yang diukur. Sesuai dengan persamaan Nernst besarnya potensial yang terukur dapat dituliskan sebagai:

$$E(\text{sel}) = E^* + 0,0296 \log a(\text{Ca}^{2+})$$

Dimana  $E^*$  adalah gabungan potensial pembanding luar maupun dalam.

Selektivitas elektroda ini tergantung pada kestabilan yang tinggi dari kompleks kalsium-bis(di-n-desil) fosfat. Kestabilan kompleks bis(di-n-desil) fosfat, dengan ion-ion lain seperti, natrium, kalium dan magnesium relatif kurang stabil dan sedikit sisi organik yang akan berinteraksi dengan ion-ion lain.

Selanjutnya akan dilihat bagaimana pengaruh pH terhadap respon elektroda ini. Pada proses awal pertukaran ion ketika elektroda dikondisikan dalam larutan yang mengandung ion  $\text{Ca}^{2+}$  akan terjadi kesetimbangan:



Dari persamaan tersebut tampak jelas bahwa, pada pH rendah (larutan-larutan asam) kesetimbangan akan bergeser kekiri. Bagian permukaan membran yang berinteraksi dengan ion  $\text{Ca}^{2+}$  lebih sedikit dan kemampuan elektroda merespon

ion  $\text{Ca}^{2+}$  akan berkurang. Dalam hal ini disarankan untuk bekerja pada daerah pH antara 5,5 sampai 11. Diatas pH 11 adanya konsentrasi ion  $\text{OH}^-$  yang tinggi akan menimbulkan endapan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Kenampakan suatu elektroda dan hubungannya dengan pelarut yang dipakai untuk melarutkan senyawa aktif penukar ion secara umum, secara umum pelarut mempengaruhi kestabilan kompleks yang terjadi. Pada jenis elektroda  $\text{Ca}^{2+}$  diatas dipakai pelarut di-n-oktil fenil fosfonat. Dengan pelarut tersebut  $\text{Ca}^{2+}$  terbentuk kompleks yang kuat, sedangkan ion  $\text{Mg}^{2+}$  tidak. Jika pelarutnya diganti dengan pelarut yang lebih polar seperti decanol, baik ion  $\text{Ca}^{2+}$  maupun ion  $\text{Mg}^{2+}$  membentuk kompleks yang kuat, sehingga keduanya memberikan respon potensial. Jadi besarnya potensial yang terukur akan sesuai dengan persamaan berikut:

$$E(\text{sel}) = E^* + 0,0296 \log [ a(\text{Ca}^{2+}) + a(\text{Mg}^{2+}) ]$$

Jenis elektroda ini akan cocok untuk elektroda yang dipakai untuk mengukur kesadahan air.

Elektroda selektif ion untuk ion nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) dibuat dengan prinsip yang sama yaitu dengan memilih senyawa organik yang memiliki gugus bermuatan yang dapat berpasangan dengan ion yang diukur. Kemampuan yang dimiliki harus mencakup, yaitu sifatnya yang sukar larut dalam air dan mampu menukar ion di permukaan. Zat penukar ion yang dipakai untuk elektroda selektif nitrat biasanya senyawa organik struktur besar yang berinteraksi dengan nitrat dan digambarkan sebagai  $\text{R}^+\text{NO}_3^-$ . Senyawa ini kebanyakan jenis garam-garam amonium quartener seperti, (tri dodesil) heksa desil-amonium nitrat.

Carier netral bekerja dengan cara yang sama seperti senyawa penukar ion di atas. Dalam merancang elektroda ini kita pilih senyawa netral yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan ion yang diukur. Kita perhatikan untuk elektroda selektif ion  $\text{K}^+$  yang menggunakan prinsip ini. Antibiotik valinomisin bertindak sebagai carier netral di daerah antara membran dan larutan dan kesetimbangan akan terjadi seperti berikut:



Dimana  $V$  merupakan lambang valinomisin. Skema sel yang terjadi adalah sebagai berikut:

larutan yang diukur $K^+$	lapisan antar muka $K^+ V$	membran $V$	lapisan antarmuka $K^+ V$	larutan dalam $K^+$
------------------------------	-------------------------------	----------------	------------------------------	------------------------

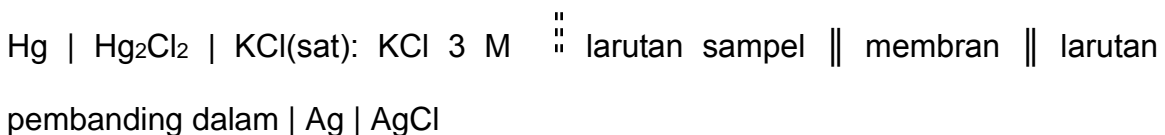
Potensial antar muka terbentuk dari kesetimbangan ion  $K^+$  di larutan yang diukur dan di lapisan antar muka permukaan membran. Hal ini sangat mirip dengan peristiwa pada sistem penukar ion dan besarnya potensial sesuai persamaan Nernst, yaitu:

$$E(\text{sel}) = E^* + 0,0591 \log a(K^+)$$

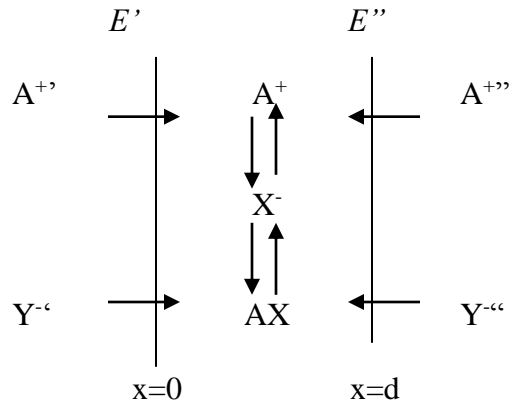
Membran elektroda selektif ion diteliti pada kondisi arus nol dengan model sel Galvani. Secara umum konstruksi ESI dengan sistem larutan dalam digambarkan sebagai diagram berikut:

elektroda pembanding (luar)	larutan sampel	membran	larutan dalam	elektroda pembanding dalam
-----------------------------	----------------	---------	---------------	----------------------------

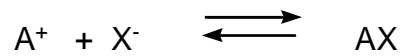
Secara khusus untuk sel dengan elektroda pembanding luar kalomel jenuh dan elektroda pembanding dalam perak-perak klorida jika dibuat notasi sel adalah sebagai berikut:



Mekanisme timbulnya potensial sangat tergantung dari proses mekanisme reaksi keseimbangan antara analit dengan ligan dalam membran. Ada dua jenis proses reaksi yaitu sistem dengan membran mengandung ligan bermuatan dan sistem dengan membran mengandung ligan netral. Pada sistem dengan membran ligan bermuatan, maka mekanisme timbulnya potensial listrik dapat dilihat menurut skema berikut (Laksminarayaniah, 1990).



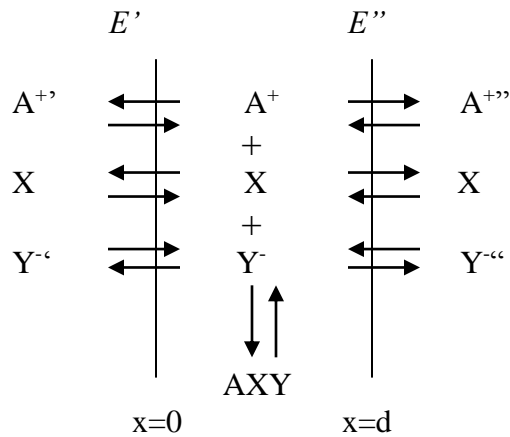
Dalam membran akan terjadi keseimbangan sebagai berikut:



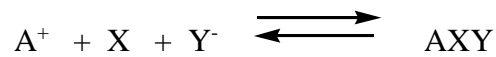
Besarnya potensial kimia spesies dalam membran adalah:

$$\mu_{AX} = \mu_{A^+} + \mu_{X^-}$$

Sedangkan pada sistem dengan membran ligan netral, maka mekanisme timbulnya potensial listrik dapat dilihat menurut skema berikut.



Dalam membran akan terjadi keseimbangan sebagai berikut:



Besarnya potensial kimia spesies dalam membran adalah:

$$\mu_{AXY} = \mu_{A^+} + \mu_X + \mu_{Y^-}$$

Pada elektroda yang memiliki sistem larutan dalam dengan skema dasar elektroda seperti pada susunan elektroda di atas maka besarnya potensial sel

merupakan penjumlahan masing-masing potensial yang terjadi pada sistem tersebut. Secara umum besarnya potensial sel dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$E_{mf} = E_{konstan} + E_J + E_M$$

Dengan mengasumsikan bahwa dalam sistem tidak terjadi potensial cairan penghubung ( $E_J$ ) maka besarnya potensial sistem sel hanya ditentukan oleh potensial membran. Besarnya potensial membran untuk sistem sel seperti pada skema di atas jika dirumuskan adalah sebagai berikut:

$$E_M = 2 E_{PB} + E_{Dif}$$

Dengan  $E_{PB}$  adalah potensial batas fasa dan  $E_{dif}$  adalah potensial difusi.

Apabila potensial batas fasa (*interphase*) dapat diasumsikan tidak tergantung pada sampel, potensial difusi menjadi berpengaruh jika terjadi gradien konsentrasi ion dalam membran. Walaupun hubungan antara potensial membran dengan potensial difusi masih menjadi pembahasan yang serius dan sulit dimengerti, namun usaha-usaha eksperimen mengarah untuk mengabaikan nilai potensial difusi dengan mengatur konsentrasi larutan dalam. Dengan menganggap nilai  $E_{dif} = 0$ , maka besarnya potensial membran menjadi:

$$E_M = E_{Konstan} + E_{PB}$$

$E_{PB}$  adalah potensial batas fasa, yang dapat diturunkan secara termodinamika sebagai berikut. Untuk menjelaskan besarnya nilai potensial batas fasa ini maka kita tinjau dahulu besarnya nilai potensial kimia dari sistem dalam membran. Apabila besarnya potensial elektrokimia,  $\mu_e$ , pada fasa air adalah:

$$\begin{aligned} \mu_e(aq) &= \mu(aq) + zF\phi(aq) \\ &= \mu^o(aq) + RT \ln a_i(aq) + zF\phi(aq) \end{aligned}$$

dan jika air tersebut kontak dengan fasa organik, maka besarnya nilai potensial elektrokimia pada fasa organik adalah:

$$\mu_e(org) = \mu(org) + zF\phi(org)$$



$$= \mu^{\circ} (\text{org}) + RT \ln a_i (\text{org}) + zF\phi (\text{org})$$

Di sini  $\mu$  adalah potensial kimia ( $\mu^{\circ}$  adalah potensial kimia standar),  $z$  adalah valensi ion dan  $a_i$  adalah aktivitas ion bebas  $i$ ,  $\phi$  adalah potensial listrik, sedangkan  $R$ ,  $T$  dan  $F$  adalah nilai tetapan umum gas, temperatur absolut dan tetapan Faraday.

Jika diasumsikan bahwa transfer ion dan reaksi kompleksasi pada antar fasa terjadi sangat cepat dan terjadi reaksi keseimbangan, maka potensial kimia untuk kedua fasa adalah sebanding. Hal ini akan dapat menyusun besarnya potensial batas fasa menjadi berikut:

$$E_{PB} = \Delta\phi = - \frac{\mu^{\circ} (\text{org}) - \mu^{\circ} (\text{aq})}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_i (\text{aq})}{a_i (\text{org})}$$

Dari persamaan tersebut maka besarnya nilai potensial membran dapat dirumuskan menjadi:

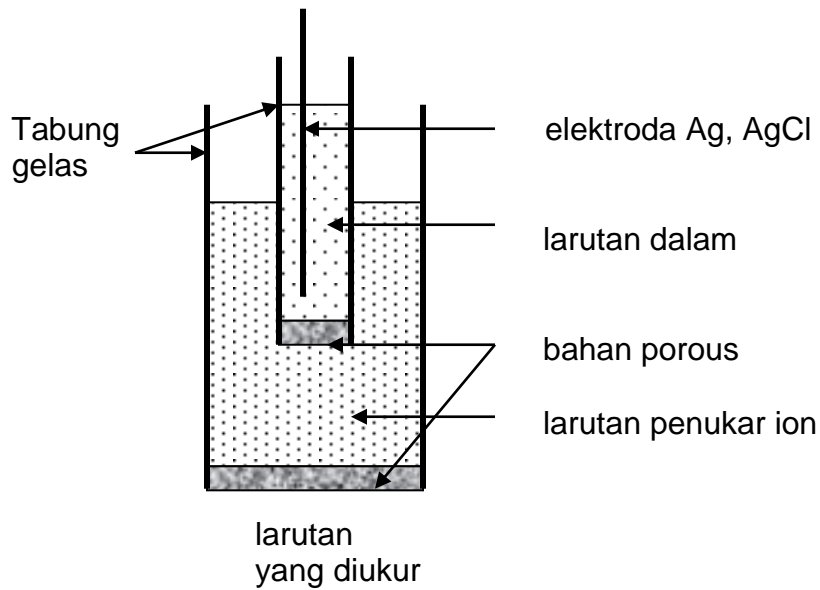
$$E_{PB} = E_{\text{Konstan}} - \frac{\mu^{\circ} (\text{org}) - \mu^{\circ} (\text{aq})}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_i (\text{org}) + \frac{RT}{zF} \ln a_i (\text{aq})$$

Dengan mengatur kondisi sedemikian hingga nilai  $a_i (\text{org})$  tidak berpengaruh dan variabel lain juga, maka persamaan tersebut akan menjadi:

$$E_M = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_i (\text{aq})$$

Dengan rumusan tersebut tampak bahwa nilai potensial membran hanya tergantung pada besarnya aktivitas ion analit. Persamaan ini lebih terkenal dengan persamaan Nernst yang merupakan dasar kerja pengukuran sistem potensiometri.

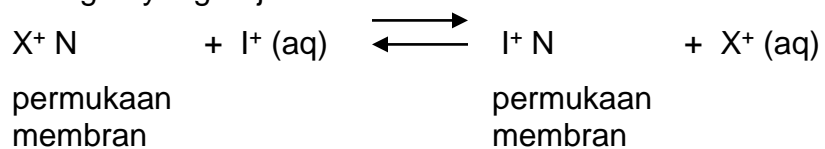
Pada kesempatan ini kita hanya akan membahas jenis elektroda yang populer. Akan tetapi berbagai elektroda jenis ini dengan mudah dapat dibuat sendiri di laboratorium dengan berbagai bahan aktif (baik sistem penukar ion maupun carier netral) dengan pelarut tertentu. Bentuk sederhana elektroda ini dapat dilihat pada gambar 3.12.



Gambar 3.12. Bentuk sederhana elektroda menggunakan sistem penukar ion

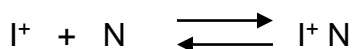
### 3. Selektivitas

Elektroda berdasarkan senyawa penukar ion atau carier netral umumnya kurang selektif dibandingkan jenis elektroda yang lain. Selektivitas suatu membran bergantung pada stabilitas kompleks yang terbentuk antara senyawa aktif dengan ion-ion pengganggu. Dalam hal ini akan dibuat suatu perumpamaan elektroda yang merespon ion positif. Bila bahan aktif dilambangkan sebagai N, ion yang diukur sebagai  $X^+$  dan ion-ion pengganggu sebagai  $I^+$ , maka kesetimbangan yang terjadi adalah:



Jika  $X^+ N$  lebih stabil dari  $I^+ N$ , maka elektroda akan selektif terhadap  $X^+$ . Namun apabila  $I^+ N$  lebih stabil dari  $X^+ N$ , maka  $I^+$  akan sangat mengganggu pada pengukuran  $X^+$ . Diantara keadaan tersebut bila ion-ion yang cukup mengganggu lebih dari satu keadaannya akan lebih rumit.

Bila nilai tetapan kestabilan kompleks ditentukan oleh kesetimbangan ini.



Maka kita dapat mengatur tingkat ion-ion pengganggu yang mungkin. Kita ingat kembali bahwa sistem kesetimbangan dalam membran menggunakan pelarut-pelarut tertentu. Telah dibahas bahwa dengan mengubah pelarut pada elektroda  $\text{Ca}^{2+}$ , maka selektivitasnya akan berubah.

Selain itu gangguan juga dapat terjadi oleh molekul-molekul organik struktur besar yang muatannya sama dengan ion yang diukur yang ada dalam larutan. Meskipun molekul ini lebih mudah larut dalam membran daripada dalam air, yang kelarutannya ditentukan oleh koefisien partisipasinya. Apabila membran mengandung ion yang sejenis, menyebabkan sebagian molekul mudah terlepas dari membran dan akan mengurangi aktivitas pada membran, yang sekaligus mempengaruhi nilai potensial antar muka. Hal ini akan menyebabkan kesalahan pada pengukuran sel. Contoh dari gangguan ini adalah pada elektroda ion  $\text{K}^+$  berdasarkan senyawa valinomisin. Kation garam amonium quartener dengan gugus organik besar (lebih dari 5 unsur karbon), seperti heksadesil trimetil amonium bromida dapat mengganggu sistem ini. Ion ini mempunyai sifat sebagai sulfaktan dan berdifusi diantara lapisan antarmuka membran. Karena muatannya mirip  $\text{K}^+$ , maka akan terlepas dari membran, sehingga aktivitas ion  $\text{K}^+$  akan bertambah.

Tingkat gangguan ion dalam elektroda selektif ion umumnya ditunjukkan sebagai koefisien selektivitas. Dengan elektroda membran padat, koefisien selektivitas mempunyai nilai yang konstan pada suatu rentang konsentrasi dan dapat diukur secara tepat dengan cara larutan terpisah untuk jenis ion pengganggu tunggal. Ketidakuntungannya, tidak mudah untuk memperoleh nilai tetapan selektivitas pada elektroda dengan sistem penukar ion dan carier netral. Koefisien selektivitas elektroda sistem penukar ion secara khusus cukup bervariasi yang tidak tergantung pada jumlah ion yang diukur maupun ion pengganggu. Beberapa nilai biasanya diambil nilai pendekatannya. Sedangkan nilai koefisien selektivitas pada sistem carier netral lebih stabil dan hanya sedikit berubah.

#### 4. Waktu respon dan batas deteksi

Waktu respon jenis elektroda ini lebih lama daripada elektroda membran padat dan elektroda gelas. Pada kondisi ideal, elektroda dapat merespon hingga 95% analit dalam waktu 2 atau 3 detik, pada setiap perubahan konsentrasi. Berbagai eksperimen yang berbeda dapat memperoleh waktu 15 dan 30 detik untuk volume analit yang besar (kira-kira 50 mL) yang ditempatkan dalam bekgelas. Umumnya, 30 detik adalah waktu respon yang normal. Adanya ion-ion pengganggu atau elektroda telah terkontaminasi, ternyata waktu respon menjadi lebih lama.

Batas deteksi baik untuk daerah tinggi maupun daerah rendah dipengaruhi oleh berbagai faktor. Batas deteksi daerah tinggi untuk membran jenis ini biasanya untuk konsentrasi sekitar 0,1 mol/L. Alasannya adalah pada kondisi ini membran telah terjenuhkan dengan ion yang diukur. Dengan konsentrasi dibawah 0,1 mol/L ion-ion terkomplekskan dengan bahan aktif pada lapisan antarmuka di permukaan membran. Diatas konsentrasi tersebut ion berdifusi ke dalam membran dan kompleksnya berada dibawah lapisan antarmuka. Pada pengukuran yang telah dilakukan, ion-ion yang ada dalam membran akan keluar dan menyebabkan bergesernya pembacaan. Kemudian, meskipun elektroda dapat merespon untuk konsentrasi lebih pekat dari 0,1 mol/L, akan diperlukan waktu yang lebih lama untuk merespon dan pengukuran menjadi tidak tepat. Sehingga daerah konsentrasi ini menjadi batas maksimum, konsentrasi yang diperbolehkan.

Difusi ion dalam larutan induk, juga terjadi jika membran kontak dengan larutan yang mengandung ion pengganggu dengan konsentrasi tinggi. Ion-ion akan berdifusi keluar menuju larutan yang lebih encer dan menjadikan pergeseran pembacaan.

Elektroda dengan sistem pertukaran ion dan carier netral yang mengguankan membran padat akan mempunyai batas respon yang lama dan bukan disebabkan oleh selain ion yang diukur dan ion pengganggu. Masalahnya adalah bahwa bahan aktif sifatnya kurang mobil pada membran padat dan difusi

ke dalam membran sangat lama sekali. Elektroda akan sudah dipindahkan dari larutan, dimana pembacaan belum sempurna.

Membran padat dan cair mempunyai batas terendah dari respon Nernstian yang hampir sama. Batas pengukuran tergantung pada kelarutan bahan aktif dan pelarutnya dalam larutan yang diukur. Batas pengukuran rendah biasanya sekitar konsentrasi  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  mol/L. Besarnya batas pengukuran juga dapat lebih rendah dari nilai tersebut. Pada tabel 3 berikut ditunjukkan nilai batas pengukuran berbagai elektroda.

Daerah pengukuran pH pada elektroda jenis ini akan bervariasi dari membran satu ke membran yang lain. Secara umum, pH yang dipilih akan ditunjukkan. Untuk elektroda kation, ion  $H^+$  akan menjadi ion pengganggu, yang dikomplekskan dengan bahan aktif. Maka pH basa selalu digunakan, tetapi jangan terlalu basa, karena ion  $OH^-$  yang terlalu tinggi akan menyebabkan pengendapan. Untuk elektroda anion, ion-ion  $OH^-$  dapat menyebabkan sebagai ion pengganggu.

Tabel 3.2. Respon dan daerah pH beberapa elektroda komersial dengan sistem pertukaran ion dan carier netral

Nama Ion	Membran	Batas respon (mol/L)		Daerah pH
		Rendah	Tinggi	
$Ca^{2+}$	Cair (I)	1	$10^{-6}$	6-10
$Ca^{2+}$	Padat (I)	1	$10^{-6}$	5-9
$Ca^{2+}$	Padat (N)	1	$10^{-6}$	4-10
$K^+$	Cair (N)	1	$10^{-6}$	3-10
$K^+$	Padat (N)	1	$10^{-6}$	3-10
$NH_4^+$	Cair (N)	$10^{-1}$	$10^{-6}$	5-8
$NO_3^-$	Cair (I)	1	$10^{-6}$	4-11
$NO_3^-$	Padat (I)	$10^{-1}$	$10^{-6}$	5-11
$Cl^-$	Cair (I)	1	$10^{-5}$	3-10

Keterangan: I = untuk jenis membran dengan sistem penukar ion

N = untuk jenis membran dengan sistem carier netral

## 5. Kestabilan dan waktu hidup

Banyak sekali telah ditulis tentang kestabilan elektroda selektif ion berdasarkan pertukaran ion dan carier netral. Akan tetapi cukup sulit untuk memperoleh nilai yang tepat dari pengaruh konsentrasi ion dan tingkat gangguannya. Ketika bekerja dengan larutan yang murni, pergeseran elektroda hanya pada order 1 mVolt per jam. Adanya ion-ion pengganggu akan meningkatkan pergeseran pembacaan. Dalam banyak kejadian elektroda ini umumnya lebih mudah mengalami pergeseran daripada elektroda gelas dan membran padat.

Beberapa hal dapat menyebabkan gangguan kestabilan dan waktu hidup elektroda berdasarkan pertukaran ion dan carier netral. Adapun hal-hal tersebut antara lain:

- (i) Jika elektroda digunakan pada larutan yang pekat, membran akan terjenuhkan. Bila ini berlangsung lama akan menyebabkan difusi keluar dari membran dan dalam banyak hal menyebabkan elektroda kurang dapat dipakai.
- (ii) Masalah kedua juga melibatkan perubahan pada permukaan membran. Setelah pemakaian yang rutin, dengan ion-ion pengganggu di lapisan antarmuka akan kehilangan ion-ion yang dipakai untuk elektroda selektif. Elektroda menjadi selektif untuk ion-ion pengganggu.
- (iii) Ion-ion pengganggu, tidak hanya mengganggu pada permukaan membran tetapi juga dapat berdifusi masuk dalam membran. Hal ini dapat menyebabkan pergeseran pembacaan. Dengan terjenuhkan dengan ion pengganggu menyebabkan elektroda tidak dapat digunakan.
- (iv) Dua masalah yang terjadi karena pengaruh ion yang diukur dan ion-ion pengganggu yang berhubungan dengan kelarutannya. Apabila kita mempunyai sampel dalam fase air, maka bahan aktif dan pelarutnya akan mempunyai kelarutan yang kecil dalam air. Jika pengukuran telah

dilakukan beberapa kali, maka membran akan mulai rusak, yaitu ada sedikit bagian membran yang terlarut dalam air dan sebagian ion-ion fase air juga masuk dalam membran. Hal ini akan menyebabkan kespesifikan membran dari waktu ke waktu menurun.

Meskipun faktor-faktor tersebut mempengaruhi kestabilan dan waktu hidup elektroda, tiga hal yang awal mempengaruhi kestabilan. Dengan pemakaian yang normal, dengan memperhatikan faktor keempat waktu hidup elektroda dapat bertahan hingga 2 bulan. Pelubangan permukaan membran sistem ini lebih kecil daripada elektroda membran padat.

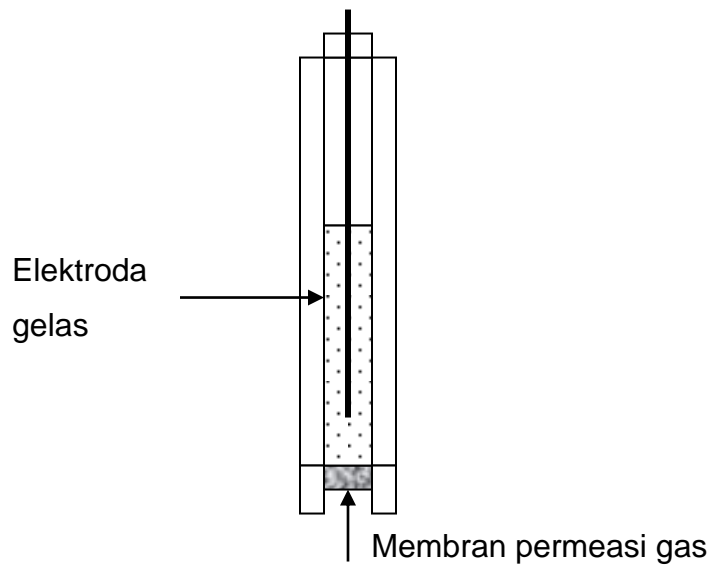
Jika elektroda digunakan untuk pelarut-pelarut nonaqueous, kelarutan membran dalam larutan analit akan lebih besar. Hal ini akan menyebabkan waktu hidup elektroda dan mengurangi nilai batas pengukuran.

#### **D. Elektroda Sensor Gas**

Elektroda sensor gas didasari oleh semua elektroda yang telah dibahas sebelumnya dan menggunakan 2 membran. Jenis ini merupakan yang paling selektif diantara jenis elektroda yang lain dan mempunyai waktu respon yang lama. Beberapa elektroda biasanya untuk mengukur  $\text{CO}_2$  atau  $\text{NH}_3$  yang terlarut, dan beberapa jenis yang lain untuk gas  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  dan gas nitrogen oksida seperti  $\text{NO}$  dan  $\text{NO}_2$ .

##### **1. Konstruksi dan teori**

Bentuk elektroda sensor amonia sebagai contoh dari tipe sensor gas dapat dilihat pada gambar 3.14. Elektroda ini terdiri dari sel dalam dengan pembanding  $\text{Ag}$ ,  $\text{AgCl}$  dan elektroda gelas pH yang dicelupkan dalam larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sel dalam ini dipisahkan dari larutan yang diukur dengan membran penyerap gas yang hidropobik. Membran ini menyerap gas untuk berdifusi secara selektif. Membran ini tidak memisahkan ion-ion dalam larutan untuk tidak masuk ke larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



Gambar 3.14. Jenis elektroda sensor gas amonia

Amonia yang terlarut dalam sampel akan berdifusi ke membran hingga tekanan parsial larutan dalam sebanding dengan larutan yang diukur. Untuk mendapatkan jumlah  $\text{NH}_3$  yang berdifusi ke membran maksimum, volume larutan dalam dijaga sedikit. Jika aktivitas amonia yang terlarut, membentuk kesetimbangan di larutan dalam yang sesuai reaksi berikut:



Dengan tetapan kesetimbangan dirumuskan sebagai:

$$K = \frac{a [\text{NH}_4^+]}{a [\text{NH}_3] \cdot a [\text{H}^+]}$$

Sehingga aktivitas ion  $\text{H}^+$  adalah:

$$a [\text{H}^+] = \frac{a [\text{NH}_4^+]}{K \cdot a [\text{NH}_3]}$$

Sel dalam terdiri dari elektroda gelas dan pembanding dalam Ag, AgCl, dengan konsekuensi respon tergantung pada perubahan pH. Pada 298°K respon terhadap ion  $\text{H}^+$  sesuai persamaan:

$$E (\text{sel}) = E^{\circ} + 0,0591 \log a (\text{H}^+)$$



Dengan mengganti nilai  $H^+$  dengan harga sesuai persamaan diatas, maka:

$$E(\text{sel}) = E^* + 0,0591 \log (a [\text{NH}_4^+] / K .a [\text{NH}_3])$$

Aktivitas ion  $\text{NH}_4^+$  dari larutan dalam  $\text{NH}_4\text{Cl}$  akan relatif jauh lebih tinggi daripada aktivitas  $\text{NH}_4^+$  dari hasil difusi  $\text{NH}_3$  yang membentuk kesetimbangan dalam membran. Dengan demikian aktivitas  $\text{NH}_4^+$  dianggap hanya berasal dari larutan dalam, dan dianggap konstan. Karena nilai  $K$  juga konstan maka kedua sisi ini menjadi nilai yang konstan dan akan menjadi nilai gabungan dalam nilai  $E^*$ . Pada akhirnya nilai potensial hanya akan merupakan fungsi dari aktivitas gas  $\text{NH}_3$ , sesuai persamaan:

$$E(\text{sel}) = E^* + 0,0591 \log [1/a (\text{NH}_3)]$$

Atau:

$$E(\text{sel}) = E^* - 0,0591 \log a (\text{NH}_3)$$

Dari persamaan ini tampak jelas bahwa sensor gas tersebut merespon aktivitas amonia yang terlarut di larutan dalam.

Jenis-jenis lain dari sensor gas mempunyai prinsip kerja yang sama dengan sensor amonia diatas hanya perbedaannya pada pemilihan elektrolit dalam dan elektroda selektif ionnya. Pada tabel 3.3. berikut akan ditunjukkan berbagai macam sensor gas yang sudah diperdagangkan.

Tabel 3.3. Macam-macam sensor gas

Gas yang diukur	Elektrolit dalam	ESI dalam	Membran
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	pH	ptfe
$\text{CO}_2$	$\text{NaHCO}_3$	pH	ptfe
$\text{NO}_x$	$\text{NaNO}_2$	pH	ptfe
$\text{SO}_2$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	pH	Karet silikon
$\text{H}_2\text{S}$	Buffer sitrat	$\text{S}^{2-}$	Karet silikon

## 2. Selektivitas dan daerah respon

Selektivitas yang sangat baik dari elektroda sensor gas karena menggunakan 2 buah membran. Membran pemisah gas bagian luar menangkap semua ion dan bahan non volatil lain. Kemudian hanya gas yang terlarut yang

masuk dalam sel dalam. Gas yang diukur akan membentuk kesetimbangan dengan larutan dalam. Membran bagian dalam dari elektroda selektif ion bersifat selektif terhadap hasil atau reaktan dari proses kesetimbangan pada elektroda dalam. Gangguan yang mungkin hanya terjadi bila lebih dari satu jenis gas dapat mengalami kesetimbangan dengan elektrolit dalam. Hal ini jarang terjadi, tetapi jika terjadi gas-gas pengganggu harus dipisahkan terlebih dahulu dari larutan yang diukur.

Batas pengukuran daerah atas untuk sensor amonia dan gas karbondioksida adalah kira-kira 1 mol/L meskipun jenis yang lain dapat lebih kecil. Untuk sensor amonia, batas Nernstian daerah atas terjadi ketika aktivitas ion  $\text{NH}_4^+$  yang terbentuk dari difusi  $\text{NH}_3$  cocok terhadap nilai yang seharusnya ada, dalam hal ini ketika  $a[\text{NH}_4^+]$  menjadi konstan. Nilai batas tersebut dikontrol dengan kekuatan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  yang ada. Alasan yang sama juga berlaku untuk sensor gas yang lain.

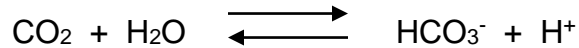
Konsentrasi elektrolit dalam mempengaruhi batas pengukuran daerah atas. Konsentrasi larutan dalam yang lebih pekat, tekanan osmotik menembus membran akan lebih besar, menjadikan terjadinya pengenceran elektrolit dalam. Proses osmosis akan lebih lambat dan meskipun terjadi perpindahan tempat aktivitas semua spesies di elektrolit dalam akan berubah dan akan terjadi penurunan pembacaan potensial secara terus-menerus.

Batas pengukuran daerah rendah dari sensor gas tidak selalu sama dengan elektroda selektif ion. Akan sangat sulit untuk menyiapkan air yang mengandung  $\text{NH}_3$  kurang dari  $10^{-6}$  mol/L. Maka ini dianggap nilai paling rendah penentuan  $\text{NH}_3$  yang paling efektif. Hal yang hampir sama, akan sangat sulit untuk menangkap  $\text{CO}_2$  diudara dengan konsentrasi dibawah  $10^{-5}$  mol/L. Beberapa hal disarankan bahwa batas pengukuran daerah rendah untuk kedua sensor,  $\text{CO}_2$  dan  $\text{SO}_2$  dikontrol dengan hidrolisis elektrolit dalam.

Untuk sensor amonia, dilalukan kerja pada nilai pH basa (lebih dari pH 12). Hal ini untuk menjaga agar tidak terbentuk ion amonium dalam larutan, karena pH yang rendah akan terjadi kesetimbangan sebagai berikut:



Untuk sensor CO<sub>2</sub> dan SO<sub>2</sub> pengaruh pH adalah sebaliknya dan lebih disarankan untuk digunakan pada pH asam (kurang dari pH 3). Hal ini akan terjadi hidrolisis dari gas, sesuai reaksi:



### 3. Kestabilan dan waktu hidup

Telah dibahas bahwa konsentrasi elektrolit dalam dan larutan yang diukur secara substansi adalah berbeda, tekanan osmotik akan menyebabkan perubahan uap air. Hal ini akan menyebabkan penurunan pembacaan sensor dan disarankan dengan menyesuaikan kekuatan ion total dalam dua larutan tersebut. Hal ini dilakukan dengan pengenceran larutan sampel atau meningkatkan konsentrasi elektrolit dalam.

Sebab lain dari penurunan pembacaan adalah jika temperatur elektrolit dalam dan larutan sampel berbeda. Tekanan parsial uap air tergantung dari temperatur dan jika larutan sampel temperaturnya berbeda dengan elektrolit dalam penurunan pembacaan akan berlangsung sampai diperoleh temperatur yang cocok. Berbeda dengan dua kasus diatas umumnya sensor gas sifatnya dapat membaca dengan stabil untuk jangka waktu yang lama.

Waktu hidup sensor gas relatif pendek, namun mudah dan murah untuk diganti. Kesalahan lebih banyak terletak pada sistem membran, sehingga cukup mengganti pada bagain luar saja. Jika sensor ini dipakai untuk larutan yang dapat menyebabkan endapan, kemungkinannya permukaan membran akan terlapisi dan celah-celah porous membran akan tertutup. Kesalahan yang lain disebabkan oleh pengadukan yang terlalu cepat dan rusaknya membran.

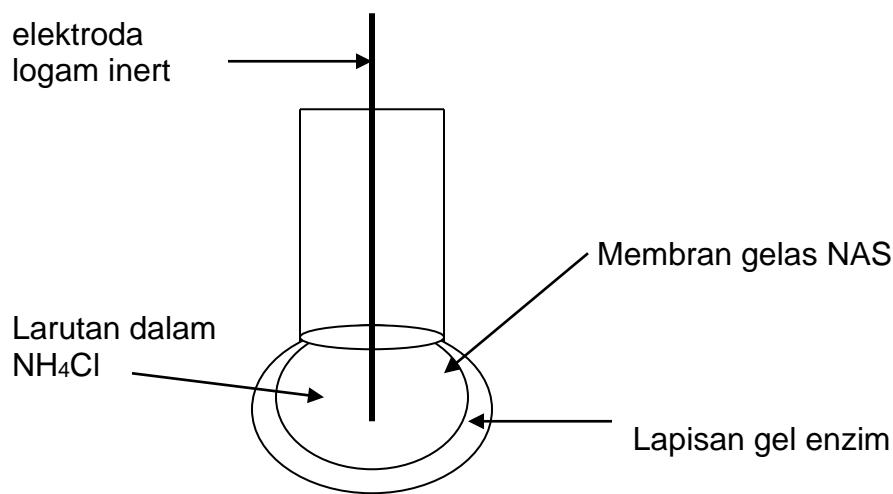
Untuk memperoleh kondisi yang optimum, sensor gas perlu dirawat secara rutin. Membran sering diganti dan elektrolit dalam juga diganti. Perlu dijaga sekrup penghubung cukup rapat supaya elektrolit dalam tidak bocor, sehingga volumenya menjadi berkurang.

## E. Elektroda Enzim

Seperti pada alat sensor gas, elektroda enzim menggunakan salah satu jenis elektroda selektif yang telah dibahas sebelumnya. Enzim digunakan untuk mengubah spesies yang diukur menjadi ion yang terukur oleh elektroda selektif. Enzim mempunyai kemampuan reaksi yang spesifik, sehingga proses analisis atas dasar sistem ini juga akan sangat selektif. Meskipun hal ini selalu benar, namun beberapa hal dapat mengalami gangguan. Ada beberapa jenis elektroda enzim, meskipun pada bagian ini hanya akan ditunjukkan satu jenis sebagai gambaran dasar.

### 1. Konstruksi dan Teori

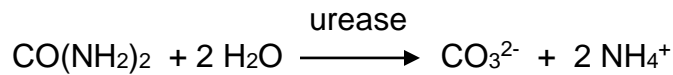
Elektroda selektif ion enzim urea adalah salah satu jenis elektroda ini. Ini merupakan jenis elektroda pertama yang dikembangkan oleh Katz dan Rochnitz pada tahun 1963. Ada sedikit variasi dan secara umum bentuknya dapat dilihat pada gambar 3.15.



Gambar 3.15. Diagram elektroda selektif ion enzim urea

Elektroda ini terdiri dari elektroda gelas amonia, yang pada permukaannya dilapisi dengan enzim urease. Enzim ini dibuat dari gel poliakrilamid dan ditempatkan secara tepat pada permukaan. Alternatif lain menempatkan gel tersebut dengan bentuk suspensi air yang ditempatkan di sekeliling elektroda secara dialisis membran. Beberapa eksperimen menggunakan enzim dalam bentuk pasta yang ditempelkan pada membran dengan pembungkus nilon.

Urease merupakan enzim yang mengkatalisis reaksi hidrolisis urea, sesuai reaksi berikut:



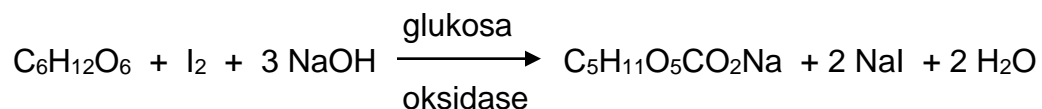
Ion  $\text{NH}_4^+$  hasil reaksi secara kuantitatif sebanding dengan aktivitas urea. Ion amonium akan terdifusi ke lapisan gel atau ke larutan pada permukaan elektroda dalam. Sehingga elektroda gelas amonia sifatnya merespon ion amonium yang secara tidak langsung akan merespon amonia.

Hidrolisis urea hanya terjadi pada permukaan enzim dan cukup sedikit enzim yang terpakai. Maka elektroda akan dapat dipakai secara berulang-ulang dalam waktu relatif lama untuk sejumlah analisis. Respon elektroda terhadap urea secara kuantitatif dirumuskan sesuai persamaan Nernst sebagai berikut:

$$E(\text{sel}) = E^* + 0,0296 \log a(\text{urea})$$

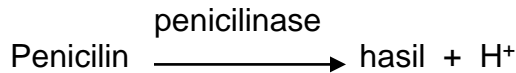
Elektroda enzim ini sangat berguna untuk pengukuran pada sistem biologi. Sebagai contoh untuk berbagai reaksi asosiasi berikut:

(i) Glukosa



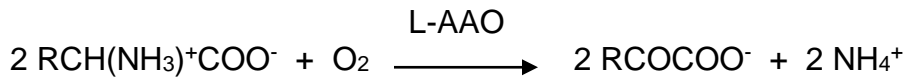
Gel enzim juga terdiri  $\text{I}_2$  dan kita gunakan ion  $\text{I}^-$  untuk memonitor jumlah glukosa. Adanya alkali dalam sistem ini sangat diperlukan.

## (ii) Penicilin



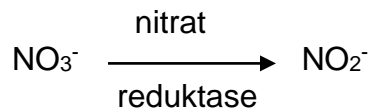
Kita menggunakan elektroda gelas pH untuk memonitor jumlah penicilin.

## (iii) Asam-asam amino L



Dimana L-AAO merupakan enzim oksidase asam amino L. Elektroda dalam pada sistem ini dipakai elektroda gelas amonia.

(iv) Untuk gabungan beberapa enzim juga banyak dilakukan beberapa ahli dalam mengukur berbagai ion pada reaksi-reaksi kimia. Sebagai contoh enzim yang dipakai untuk mengukur ion nitrat. Pada sistem ini dipakai gabungan dua buah enzim yaitu enzim reduktase nitrat dan nitrit reduktase.



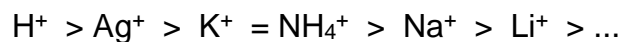
ion nitrit yang terjadi kemudian direduksi dengan enzim reduktase yang lain menjadi amonium sesuai reaksi:



Kemudian ion amonium ditentukan dengan elektroda gelas amonia seperti pada bahasan diatas.

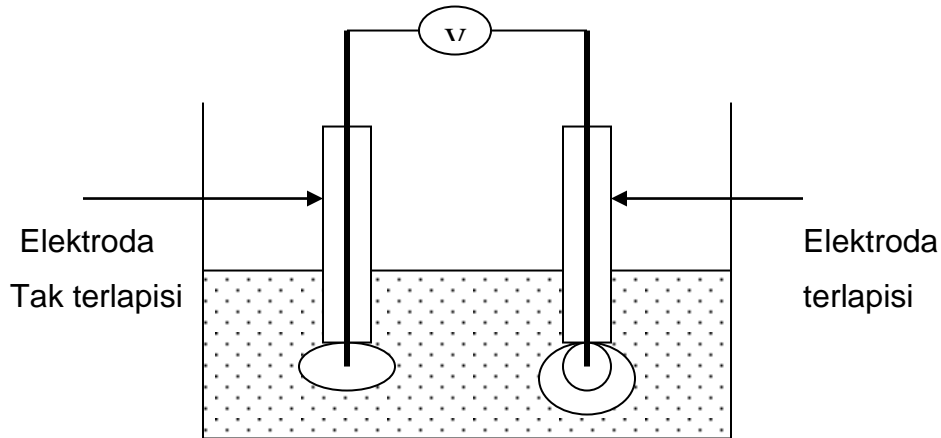
## 2. Selektivitas dan range pengukuran

Enzim katalase bereaksi sangat spesifik dan elektroda merespon sangat selektif. Sehingga hanya urea yang diubah menjadi ion amonium. Masalah gangguan utama adalah adanya ion  $\text{Na}^+$  dan  $\text{K}^+$  dalam darah. Ion-ion tersebut dapat terdifusi ke lapisan enzim, dengan cara yang sama dengan ion  $\text{NH}_4^+$ . Selektivitas elektroda gelas amonia jika diurutkan sesuai:



Tampak jelas bahwa ion  $\text{K}^+$  akan merespon sama seperti ion  $\text{NH}_4^+$ . Langkah yang dapat dilakukan untuk mengatasi masalah ini adalah dengan memisahkan

ion  $\text{Na}^+$  dan  $\text{K}^+$  dalam darah. Cara yang bagus telah dilakukan oleh Gilbault, dengan menyusun alat seperti dapat dilihat pada gambar 3.16 berikut:



Gambar 3.16. Teknik pengukuran ion  $\text{NH}_4^+$  dengan membandingkan elektroda gelas amonia yang dilapsi enzim dengan yang tidak dilapsi enzim.

Dari alat diatas Gilbault, memakai elektroda gelas amonia yang tidak dilapsi enzim sebagai elektroda pembanding dan elektroda gelas amonia yang dilapsi enzim sebagai elektroda kerja. Selisih potensial yang dihasilkan dari kedua elektroda ini sangat sebanding dengan jumlah ion  $\text{NH}_4^+$  yang prinsipnya akan sebanding pula dengan jumlah urea.

Elektroda enzim yang lain terjadi interferensi dengan cara yang sama. Dua langkah yang sering dilakukan adalah dengan memisahkan ion pengganggu atau dengan analisis sistem adisi standar dengan menambahkan ion-ion yang sejenis dengan ion pengganggu. Salah satu hal yang sering dilupakan adalah elektroda enzim sangat terganggu dengan adanya ion perak dan raksa walaupun dalam jumlah yang sangat kecil.

Rentang respon elektroda selektif ion enzim tidak selalu mempunyai nilai yang tetap. Umumnya batas pengukuran daerah rendah ditentukan oleh waktu respon elektroda. Walaupun dengan waktu yang lambat batas pengukuran dapat diperoleh. Nilai yang diperoleh sangat tergantung pada ketrampilan analis dan kecepatan metode yang dipilih. Elektroda enzim urea dan glukosa mempunyai

batas pengukuran sekitar  $10^{-4}$  mol/L, sedangkan elektroda asam amino L dapat dipakai hingga  $10^{-5}$  mol/L. Batas pengukuran daerah atas untuk elektroda urea adalah  $10^{-1}$  mol/L dan elektroda glukosa  $10^{-3}$  mol/L. Ini merupakan rentang pengukuran yang pendek terutama untuk elektroda glukosa.

### 3. Waktu respon dan umur elektroda

Respon elektroda selektif ion enzim lebih lambat daripada semua jenis elektroda selektif ion yang lain. Alasan dari hal tersebut adalah, pertama, reaksi katalis dari enzim lebih lambat dibandingkan dengan proses dengan sistem potensial antar muka. Kedua, sistem ini melibatkan proses difusi ke lapisan enzim yang waktunya juga relatif lama. Pada kondisi ideal, elektroda enzim dapat merespon secara tetap dengan waktu antara 30 sampai 60 detik. Lebih lama lagi akan diperoleh nilai yang lebih tetap. Waktu respon ini sangat menentukan akurasi dari pembacaan. Waktu yang pendek dapat menimbulkan kesalahan dan waktu yang terlalu lama juga mengandung resiko kesalahan. Oleh sebab itu kita harus mencari waktu respon yang tepat hingga diusahakan kesalahan sekitar 2 sampai 15 %.

Kinetika reaksi enzim sangat tergantung pada temperatur dan pH. Temperatur kerja yang optimum selalu pada  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan pembacaan dijaga dengan termostat pada temperatur ini. Elektroda juga perlu dikalibrasi pada temperatur ini, karena slope akan sangat berbeda dengan temperatur kamar. Dengan demikian lebih disarankan menggunakan teknik adisi standar.

Reaksi enzim dapat berlangsung pada pH tertentu, maka pemakaian larutan buffer menjadi sangat vital. Namun ketidakuntungan dari cara ini adalah pH optimum reaksi enzim tidak sama dengan pH optimum elektroda pembanding dalam. Ini merupakan masalah utama dari elektroda sistem ini.

Terdapat beberapa variabel yang perlu diperhatikan untuk bekerja dengan sistem elektroda ini. Maka diperlukan penjelasan yang lebih detail terutama tentang reproduibilitas untuk setiap hasil analisis dari seorang analis, sehingga hasil perlu dikontrol setiap waktu.



Waktu hidup elektroda ini sangat ditentukan oleh enzimnya itu sendiri. Sekali pelapisan enzim dapat dipakai untuk beberapa kali analisis yang normal, hingga diperoleh hasil yang kurang baik. Jika membran dilapisi dengan lapisan tipis selophan akan meningkatkan waktu hidup dan waktu respon. Faktor lain yang menyebabkan kerusakan adalah bila membran telah terkontaminasi. Waktu hidup elektroda ini sangat tergantung dari pemakaiannya dan dapat berlangsung untuk beberapa kali pengukuran hingga satu bulan.

#### **F. Soal-soal Latihan**

1. Manakah diantara hal-hal di bawah ini yang menyebabkan kesalahan basa:

- a. aktivitas dari ion  $\text{Na}^+$  yang tinggi
  - b. aktivitas dari ion  $\text{H}^+$  yang rendah
  - c. adanya pelarut non air
  - d. elektroda gelas mengandung  $\text{Li}_2\text{O}$
2. Apa pengaruhnya jika elektroda gelas yang komposisinya terdiri dari  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Si}_2\text{O}$  diganti dengan bahan lain yang komposisinya terdiri dari  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ :
- a. menyebabkan membran lebih keras
  - b. menyebabkan elektroda lebih selektif terhadap ion  $\text{H}^+$
  - c. menyebabkan elektroda lebih selektif terhadap ion  $\text{Na}^+$
  - d. mengubah elektroda sebagai ESI-alumunium
3. Manakah diantara ion-ion berikut yang paling mengganggu elektroda gelas kalium :
- |                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| a. $\text{Ag}^+$   | c. $\text{Na}^+$    |
| b. $\text{NH}_4^+$ | d. $\text{Ca}^{2+}$ |
4. Sebutkan 3 faktor yang mempengaruhi selektivitas elektroda jenis membran padat !
5. Manakah diantara zat-zat berikut yang dapat dipakai untuk membran padat elektroda selektif ion iodida !
- |                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| a. $\text{NaI}$          | c. $\text{AgI}$   |
| b. $\text{AgIO}_3$       | d. $\text{PbI}_2$ |
| e. $\text{CH}_3\text{I}$ |                   |
6. Perak sulfida lebih dipilih dari pada perak klorida ketika akan digunakan sebagai bahan membran padat untuk ESI-perak, karena:
- a. lebih banyak mengandung ion perak
  - b. hasil kali kelarutannya lebih rendah
  - c. ion-ion klorida mengganggu pengukuran
  - d. dapat membentuk permukaan yang lebih keras/kuat
7. Kelarutan beberapa ion logam sulfida adalah sebagai berikut:
- Arsen(III) =  $1 \times 10^{-5}$  M

$$\text{Kadmium(II)} = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Tembaga(II)} = 2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{Germanium(II)} = 3 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Besi(II)} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Timbal (II)} = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Mangan (II)} = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Timah (II)} = 2 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Perkirakan ion-ion mana yang lebih mengganggu pada pengukuran ion  $\text{Pb}^{2+}$  dengan menggunakan ESI-Pb yang memakai bahan membran padat campuran  $\text{PbS/Ag}_2\text{S}$ .

8. Timbal kromat kelarutannya lebih kecil dari pada timbal sulfida. Manakah yang mungkin lebih baik dipakai untuk membuat ESI-Pb bersama-sama dengan garam peraknya. Jelaskan alasannya !
9. Jelaskan alasan dalam pemilihan zat sebagai penukar ion dan carier netral pada elektroda selektif ion.
10. Manakah diantara zat-zat berikut yang dapat dipakai sebagai bahan aktif untuk elektroda selektif ion klorida:
  - a. tetraoktilamonium nitrat
  - b. dioktadesil fosfor klorida
  - c. asam klorovalerat
  - d. dimetil dioktadesil amonium klorida
11. Manakah diantara ion-ion berikut yang mengganggu pada pengukuran ion kalium dengan ESI-kalium yang menggunakan bahan aktif membran valenomicin !

$$- \text{Na}^+ \text{ dengan } K_{K,Na}^{Pot} = 10^{-4}$$

$$- \text{NH}_4^+ \text{ dengan } K_{K,NH_4}^{Pot} = 10^{-2}$$

$$- \text{Cs}^+ \text{ dengan } K_{K,Cs}^{Pot} = 10^{-1}$$

$$- \text{Rb}^+ \text{ dengan } K_{K,Rb}^{Pot} = 5$$

- Li<sup>+</sup> dengan  $K_{K,Li}^{Pot} = 10^{-4}$

- Ca<sup>2+</sup> dengan  $K_{K,Ca}^{Pot} = 10^{-5}$

- Mg<sup>2+</sup> dengan  $K_{K,Mg}^{Pot} = 10^{-5}$

12. Tuliskan persamaan reaksi bagaimana ESI-kalium dengan valenomicin sebagai netral carier merespon ion kalium !
13. Mana diantara zat-zat berikut jika dalam larutan dapat mengganggu saat pengukuran aktivitas gas CO<sub>2</sub> terlarut dengan menggunakan elektroda gas !
  - a. NaCl
  - b. CH<sub>3</sub>COOH
  - c. SO<sub>2</sub>
  - d. NaOH
14. Mengapa elektroda gas amonia dapat mengalami pergeseran (drift) jika dipakai dalam waktu lama secara terus-menerus ?
15. Elektroda glukosa dapat digunakan dengan elektroda ESI-iodida pada penentuan glukosa. Diantara ion-ion berikut, manakah yang dapat mengganggu pengukuran glukosa:
  - a. Cl<sup>-</sup>
  - b. Na<sup>+</sup>
  - c. S<sup>2-</sup>
  - d. Ca<sup>2+</sup>

## 4. ANALISIS SECARA POTENSIOMETRI LANGSUNG (*DIRECT POTENTIOMETRY*)

### A. Pendahuluan

Analisis cara potensiometri merupakan analisis elektrokimia atas dasar hubungan antara jumlah analit dengan potensial sel yang terukur, sebagaimana yang telah dirumuskan oleh Nernst .

$$E(\text{sel}) = E^* \pm \frac{RT}{nF} \ln a(\text{analit})$$

Pada bagian ini akan dibahas prinsip dasar pengukuran potensial dan alat-alat yang digunakan untuk pengukuran. Untuk lebih memperjelas tentang topik analisis cara potensiometri maka pada bab ini juga akan diberikan contoh-contoh analisis kimia secara potensiometri.

### B. Alat Pengukur Potensial Sel

Pada bab II, telah disinggung secara singkat bahwa dalam sistem potensiometri, diperlukan rangkaian alat yang dapat dilihat pada gambar 2.2 halaman 30. Alat-alat yang diperlukan antara lain:

#### 1. Alat Pengukur Potensial

Secara umum alat listrik untuk mengukur potensial atau tegangan listrik digunakan voltmeter. Di pasaran banyak dijumpai alat voltmeter. Pada

dasarnya alat tersebut dapat dipakai, namun untuk tujuan analisis hasil yang diperoleh kurang baik, karena alat ini umumnya tidak dilengkapi pengatur impedansi yang tinggi. Pada analisis potensiometri, arus listrik harus dijaga tetap nol. Untuk mendapatkan kondisi ini maka pada alat volmeter harus dipasang tahanan yang tinggi, sehingga potensial yang terukur relatif stabil. Alat pengukur potensial jenis ini biasanya dirancang khusus oleh pabrik maupun ahli elektro. Alat ini lebih sering disebut sebagai potensiometer.

## 2. Elektroda

Elektroda terdiri dari dua jenis, yaitu elektroda kerja (*indicator electrode*) dan elektroda pembanding (*reference electrode*), yang keduanya telah dibahas pada bab II dan bab III. Untuk hasil yang baik biasanya 2 jenis elektroda pembanding yang sering dipakai yaitu elektroda kalomel jenuh, ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) dan elektroda perak, perak klorida ( $\text{Ag}$ ,  $\text{AgCl}$ ). Elektroda kerja yang dipakai sangat tergantung dari analit yang dianalisis dan cara apa yang dipilih untuk analisis. Pada prinsipnya kita pakai elektroda yang selektif terhadap analit yang diukur. Elektroda selektif ion dapat dalam berbagai tipe misalnya, tipe membran padat, membran cair, elektroda gelas dan lain-lain.

## 3. Tabung tempat analit

Analit biasanya ditempatkan dalam tabung dari kaca atau plastik polimer. Hal ini tergantung pada macam analit dan jenis pelarutnya. Besar kecilnya tabung tergantung dari jumlah/volume analit. Umumnya volume analit sekitar 20 – 50 mL, sehingga kita menyiapkan tabung yang sesuai.

## 4. Magnet dan Pengaduknya

Untuk pengukuran yang baik dengan hasil yang stabil diperlukan pengadukan. Pengadukan biasanya dilakukan dengan kecepatan sedang. Untuk itu diperlukan alat

pengaduk magnet (stirrer) yang ada pengatur kecepatan dan dilengkapi dengan batang magnet sebagai pengaduk.

### C. Prinsip Pengukuran Potensial

Seperti telah dibahas sebelumnya pada sistem potensiometri adalah melakukan pengukuran potensial. Dengan peralatan pada sub bagian B diatas dan menyusun alat sesuai gambar 2.2., maka setiap larutan analit siap diukur potensialnya.

Berbagai faktor dapat mempengaruhi nilai yang terukur, yang telah dibahas secara detail pada bab I, II dan III. Pada bagian ini kita akan langsung mengukur dan mengetahui prinsip pengukuran potensial.

Untuk lebih mudah memahami prinsip pengukuran potensial berikut ini akan diberikan contoh-contoh dan hasil pengukuran untuk larutan yang mengandung analit ion logam lantanum(III). Untuk mengukur potensial ion logam  $\text{La}^{3+}$  kita sediakan elektroda pembanding kalomel jenuh, ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) dan elektroda kerja ESI La. Elektroda kerja yang dipakai merupakan jenis elektroda membran cair berpendukung dengan matriks membran terdiri dari PVC, ionophor Bis(2-ethyl hexyl) phosphate (D2-EHPA) dan plasticiser TBP (tri butyl phosphate). Larutan dalam yang dipakai terdiri dari  $\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$  dan  $\text{La}^{3+} 10^{-3} \text{ M}$ . Kedua elektroda dicelupkan dalam larutan ion  $\text{La}^{3+}$  dan dihubungkan dengan kabel pada alat potensiometer. Untuk sejumlah larutan  $\text{La}^{3+}$  dengan konsentrasi antara  $10^{-7} \text{ M}$  sampai  $10^{-1} \text{ M}$  diukur potensialnya. Hasil pengukuran dapat dilihat pada table 4.1.

Tabel 4.1 Nilai potensial sejumlah larutan  $\text{La}^{3+}$  pada berbagai konsentrasi

No	Konsentrasi $\text{La}^{3+}$ (M)	Potensial (mV)
1	$10^{-7}$	31,70
2	$10^{-6}$	28,57
3	$10^{-5}$	41,93
4	$10^{-4}$	69,90
5	$10^{-3}$	95,83
6	$10^{-2}$	106,13
7	$10^{-1}$	106,57

Dari data tersebut sudah dapat kita ukur potensial suatu larutan. Langkah berikutnya adalah kita memberikan makna terhadap nilai potensial hasil pengukuran. Data diatas adalah hasil pengukuran dari sejumlah larutan standar ion  $\text{La}^{3+}$  dari konsentrasi  $10^{-7} - 10^{-1}$  M. Data tersebut kemudian kita buat grafik hubungan antara E (mV) dengan log konsentrasi  $\text{La}^{3+}$ . Data tabel 4.1 dikembangkan menjadi data pada tabel 4.2.

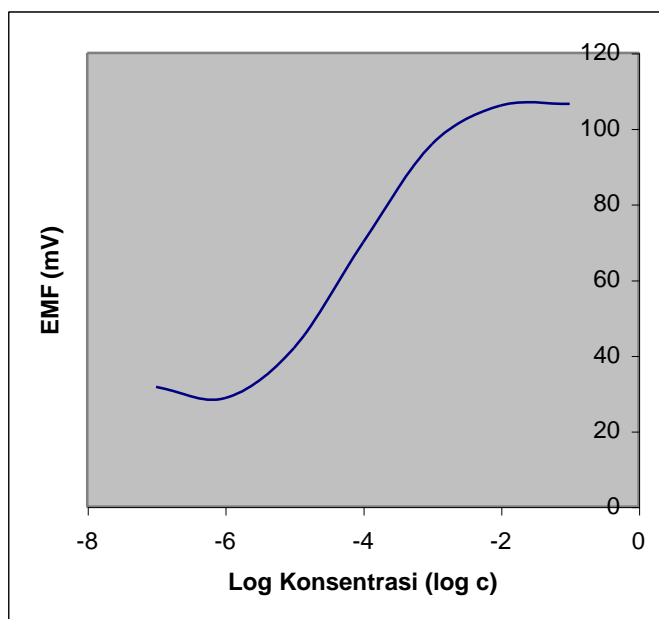
Tabel 4.2 Data perhitungan hasil pengukuran potensial

No	Konsentrasi $\text{La}^{3+}$ (M)	Log C	Potensial (mV)
1	$10^{-7}$	-7	31,70
2	$10^{-6}$	-6	28,57
3	$10^{-5}$	-5	41,93



4	$10^{-4}$	-4	69,90
5	$10^{-3}$	-3	95,83
6	$10^{-2}$	-2	106,13
7	$10^{-1}$	-1	106,57

Dengan membuat grafik hubungan antara log C dan E diperoleh grafik berikut.



Gambar 4.1: Grafik hubungan Konsentrasi dan potensial

Dari grafik tersebut kemudian dihitung nilai-nilai yang mencerminkan untuk tujuan analisis antara lain, slope, batas deteksi dan rentang pengukuran. Nilai slope atau kemiringan dihitung dengan persamaan garis regresi. Untuk nilai teoritis biasanya  $0,0591/n$  Volt atau  $59,1/n$  mVolt. Maka untuk ion bervalensi satu slopenya sekitar  $59,1$  mV.

Untuk ion valensi dua sekitar 59,1/2 mV dan untuk ion valensi 3 59,1/3 mV. Contoh data diatas diperoleh slope sebesar 20,183 mV.

Batas deteksi, diperoleh dari perpotongan garis lurus dari grafik kemiringan dengan nilai datar. Pada data di atas diperoleh nilai batas deteksi sekitar  $10^{-6}$  M. Sedangkan rentang pengukuran pada daerah ion lantanum antara konsentrasi  $10^{-6} - 10^{-2}$  M.

Hal yang sama cara pengukuran potensial untuk larutan sampel. Nilai potensial yang terukur kita bandingkan dengan nilai potensial larutan standar. Dengan demikian konsentrasi larutan sampel dapat dihitung.

#### **D. Beberapa Contoh Metode Analisis Potensiometri.**

Pada bagian ini secara detail akan diberikan beberapa contoh analisis ion dengan sistem potensiometri. Berbagai hal diuraikan secara khusus untuk memperoleh nilai yang akurat.

##### **1. Analisis ion Fluorida ( $F^-$ ) dalam air minum olahan**

Air olahan diperlukan untuk industri air minum. Di beberapa wilayah air minum perlu ditambahkan ion  $F^-$  untuk menghindari kerusakan gigi. Ion  $F^-$  ditambahkan setelah pengolahan air dengan konsentrasi sekitar 1 ppm (1 mg/L). Tujuan analisis ini adalah untuk mengontrol kadar ion  $F^-$  yang telah ditambahkan.

Beberapa parameter yang perlu menjadi catatan dalam analisis ini adalah:

- Ion yang dideteksi :  $F^-$
- Konsentrasi : 1 ppm

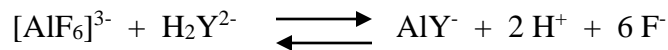
- Jumlah sampel : 15 / hari
- Volume sampel : tidak tentu
- Akurasi yang diperlukan:  $\pm 5\%$
- Sampel juga mengandung :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$

Langkah pertama yang diperhatikan adalah memilih elektroda selektif ion untuk  $\text{F}^-$ . Untuk sistem ini kita hanya mempunyai pilihan yang sedikit. Elektroda membran padat  $\text{LaF}_3$  merupakan pilihan yang cukup efektif. Hal ini karena sistem ini tidak terinterferensi adanya ion  $\text{Cl}^-$ . Elektroda pembanding Ag, AgCl dipakai sebagai pembanding.

Hal kedua yang perlu diperhatikan adalah dalam pemilihan metode. Dengan 15 sampel setiap hari, pemakaian metode standar adisi dan metode titrasi akan memerlukan waktu yang cukup lama. Penggunaan metode dengan sistem kurva kalibrasi merupakan metode yang efisien. Kita membuat kurva kalibrasi pada awal hari, seterusnya tinggal mengukur potensial sampel. Standar kalibrasi yang dipilih sebaiknya dalam daerah konsentrasi antara 0,1 ppm sampai 10 ppm merupakan daerah yang baik. Karena kita mengukur berdasarkan konsentrasi (bukan aktivitas ion) maka penambahan zat pengatur kekuatan ion merupakan hal yang penting untuk memperoleh hasil yang baik, dengan kesalahan kurang dari 5%.

Adanya gangguan ion lain juga harus diperhatikan. Hanya ion  $\text{OH}^-$  yang mengganggu pada elektroda selektif ion  $\text{F}^-$ . Jika elektroda sudah diset pada pH optimum dengan larutan buffer pada pH 5 – 6, maka diharapkan tidak timbul gangguan ion  $\text{OH}^-$ . Akan tetapi, meskipun ion-ion lain tidak mengganggu, namun

adanya zat lain yang bereaksi dengan ion  $F^-$  dapat menjadi mengganggu. Sebagai contoh jika dalam larutan terdapat ion  $Al^{3+}$ , yang dapat bereaksi dengan ion  $F^-$  membentuk kompleks  $[AlF_6]^{3-}$ . Elektroda ESI ion  $F^-$  hanya merespon ion  $F^-$  tetapi tidak merespon kompleksnya, maka akibatnya adanya  $Al^{3+}$  akan mengganggu pembacaan. Kalau ini terjadi biasanya cara mengatasi adalah dengan menambahkan zat pengompleks (*complexing agent*), yang akan membentuk kompleks yang kuat dengan ion pengganggu. Sebagai contoh zat pengompleks adalah EDTA (etelin diamin tetra asetat) yang dapat membentuk kompleks yang kuat dengan  $Al^{3+}$  dan ion-ion lain yang sejenis. Jika kita lambangkan EDTA dengan  $Y^{4-}$ , reaksi diprotonasi yang terjadi adalah:



Dari reaksi tersebut tampak bahwa EDTA dapat mengubah spesi ion fluorida dari kompleks menjadi ion  $F^-$ . Adanya ion  $H^+$  yang terbentuk ditahan dengan larutan buffer, sehingga pH larutan relatif tidak berubah. Jika pada sistem ini pemakaian buffer dan zat pengompleks secara sekaligus akan dapat mengatur kekuatan ion total. Maka sistem ini sering disebut buffer pengatur kekuatan ion total (*total ionic strength adjuster buffer*, tisab).

Temperatur dapat mempengaruhi slope kurva kalibrasi. Seperti kita ketahui nilai  $\text{slope} = 2,303 RT/nF$ , oleh sebab itu pengukuran potensial antara larutan standar dan sampel harus dilakukan pada temperatur yang sama.

Adapun langkah-langkah analisis ion  $F^-$  selengkapnya adalah sebagai berikut:

a. Siapkan larutan standar ion  $F^-$  dengan konsentrasi antara 0,1 ppm sampai 10 ppm dengan menggunakan bahan kristal NaF.

b. Siapkan larutan tisab

Orion memberikan cara pembuatan larutan tisab ini sebagai berikut:

Masukkan 500 mL akuades dalam bekgelas 1 L. Tambahkan 57 mL asam etanoat glacial, 58 gram natrium klorida dan 4 gram COTA (cyclo hexyl dinitril acetic acid). Aduk hingga larut dan atur pH antara 5 – 5,5 dengan menggunakan larutan NaOH 5 M. Tambahkan akuades hingga volume 1 L dan simpan pada temperatur ruang.

c. Encerkan larutan standar untuk setiap konsentrasi dengan penambahan larutan tisab yang sama

d. Siapkan larutan yang akan diukur dalam bekgelas atau botol plastik

e. Masukkan elektroda kerja dan pembanding dalam larutan dan hubungkan dengan potensiometer

f. Catat nilai emf yang terbaca setelah didapatkan nilai yang stabil (*steady*)

g. Untuk nilai emf sederet larutan standar, buatlah grafik hubungan antara emf dengan log konsentrasi.

h. Baca emf larutan sampel, kemudian hitung konsentrasi larutan sampel.

Metode di atas dipandang cukup baik dan dapat dikembangkan untuk analisis-analisis yang lain. Misalnya untuk analisis ion  $F^-$  dalam air laut dan air limbah, untuk analisis HF dalam pasta gigi. Analisis ion  $F^-$  dalam bahan bakar minyak dilakukan dengan cara adisi standar.

## 2. Analisis Kadar Kalsium ( $Ca^{2+}$ ) dalam beer

Beer merupakan larutan yang sangat kompleks yang mengandung sejumlah ion logam yang terlarut dan senyawa-senyawa organik. Pada dasarnya beer dibuat dengan pemakaian air mineral, sehingga akan mengandung sejumlah ion logam.

Beberapa parameter yang perlu menjadi catatan dalam analisis ini adalah:

- Ion yang dideteksi :  $\text{Ca}^{2+}$
- Konsentrasi : 100 ppm
- Jumlah sampel : 1 / hari
- Volume sampel : tidak tentu
- Akurasi yang diperlukan:  $\pm 5 \%$
- Sampel juga mengandung : sejumlah kation monovalen dan divalent, zat pengompleks Ca, protein-protein

Hal pertama yang diperhatikan adalah dalam memilih jenis elektroda kerja dan elektroda pembanding. Ada sejumlah elektroda kerja  $\text{Ca}^{2+}$  dengan sistem membran padat, membran cair penukar ion dan carier netral.

Gangguan spesies-spesies lain dapat ditekan dengan memakai membran cair pada pusat elektroda, yang dapat menyebabkan pergeseran pada pembacaan. Elektroda dengan sistem carier netral biasanya tidak cukup selektif, maka pada percobaan ini akan dipakai sistem membran padat penukar ion, yang merupakan pilihan yang terbaik. Seperti pada elektroda ESI ion  $\text{F}^-$ , ESI ion  $\text{Ca}^{2+}$  tidak terganggu adanya ion  $\text{Cl}^-$  dan dapat memakai elektroda pembanding Ag, AgCl.

Dalam pemilihan metode analisis sangat tergantung dari jumlah sampel dan tingkat gangguan ion lain. Untuk analisis dengan jumlah sampel yang sedikit dan dengan tingkat gangguan ion lain yang tinggi maka metode adisi standar merupakan pilihan yang tepat. Untuk analisis beer dengan metode ini tidak perlu teknik pemisahan yang sulit, cukup dengan penyaringan beer sebelum dianalisis untuk menghindari partikel-partikel besar penyumbat membran. Untuk analisis ion  $\text{Ca}^{2+}$  sistem ini pH yang optimum diantara pH 5 dan 6. Untuk itu perlu dibuat buffer yang mendukung ini. Untuk menghindari gangguan karena temperatur maka dilakukan analisis pada temperatur yang sama.

Adapun langkah-langkah analisis ion  $\text{F}^-$  selengkapnya adalah sebagai berikut:

- a. Siapkan larutan standar ion  $\text{Ca}^{2+}$  dengan konsentrasi 100 ppm.  
Pipet 10 mL beer dan masukkan dalam beerglass. Atur pH-nya antara 5 dan 6 dengan menggunakan larutan NaOH.
- b. Encerkan larutan standar untuk setiap konsentrasi dengan penambahan larutan tisab yang sama
- c. Celupkan elektroda ESI  $\text{Ca}^{2+}$  dan elektroda pembanding kemudian ukur emf. Tambahkan 1 mL larutan standar ion  $\text{Ca}^{2+}$  100 ppm. Aduk larutan tersebut dan baca emf setelah nilainya stabil. Ulangi langkah-langkah diatas untuk 3 kali penambahan larutan standar ion  $\text{Ca}^{2+}$  100 ppm dengan volume yang berbeda, misalnya 3 mL, 5 mL dan 10 mL.
- d. Buatlah grafik hubungan antara emf dan jumlah volume larutan standar. Kemudian estimasi kadar ion  $\text{Ca}^{2+}$  dalam beer dengan grafik tersebut.

### 3. Penentuan Kadar nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) dalam Jaringan Tumbuhan

Pada percobaan ini agak berbeda dengan 2 percobaan sebelumnya karena pada percobaan ini perlu perlakuan pendahuluan yang relatif sulit. Dalam hal ini kita akan

mengekstrak jaringan tumbuhan agar diperoleh ion nitrat. Pada analisis ini akan diukur total ion nitrat sebagai proses berat.

Adapun detail analisis ini spesifikasinya adalah:

- Ion yang dideteksi :  $\text{NO}_3^-$
- Konsentrasi : 10 ppm setelah ekstraksi
- Jumlah sampel : 10 / 20 buah
- Volume sample : tidak tentu
- Akurasi yang diperlukan: makin tetap makin baik
- Sampel juga mengandung : kation dan anion monovalen dan divalent, khususnya ion  $\text{Cl}^-$ .

Langkah awal yang penting adalah pemilihan jenis elektroda selektif ion. Untuk ion nitrat, biasanya digunakan ESI tipe penukar ion dengan dibuat membran padat. Elektroda nitrat biasanya terganggu adanya ion  $\text{Cl}^-$ , oleh sebab itu perlu dihindari pemakaian elektroda pembanding kalomel jenuh dan Ag, AgCl. Lebih baik dipakai elektroda pembanding raksa(I) sulfat dan natrium sulfat sebagai jembatan garam.

Untuk menganalisis ion nitrat dalam tumbuhan maka kita harus memisahkan/mengekstrak dahulu nitrat dari tumbuhan. Sejumlah berat bahan (sekitar 10 gram) ditempatkan dalam tabung ekstraktan dengan volume tertentu (sekitar 50 mL). Tambahkan 50 mL ekstraktan yang mengandung garam perak sulfat untuk menghindari ion  $\text{Cl}^-$  ikut terlarut dan juga larutan buffer 3, karena elektroda ini optimum pada pH tersebut.



Pada pengukuran larutan standar juga harus ditambahkan larutan pengekstrak untuk menyamakan kondisi sampel. Untuk pengukuran nitrat dengan jumlah sampel banyak metode kurva kalibrasi merupakan pilihan yang tepat. Seperti umumnya metode ini, maka langkah awal adalah membuat larutan standar nitrat dengan konsentrasi antara 1 sampai 20 ppm dan mengukur nilai emf masing-masing. Kemudian membuat kurva kalibrasi. Dengan mengukur emf sampel maka konsentrasi nitrat dalam sampel dapat dihitung.

#### 4. Penentuan natrium ( $\text{Na}^+$ ) dalam sampel Air Minum

Air minum biasanya mengandung sejumlah mineral diantaranya termasuk natrium. Kandungan natrium dapat dimonitor dengan analisis sistem potensiometri dengan menggunakan elektroda gelas. Di pasaran banyak dijual elektroda gelas natrium dari berbagai pabrik misalnya, ORION 80-03, AMEL 201-Na, Beckman 39278, Corning 47621000 dan masih banyak lagi. Instrumen untuk pengukuran natrium biasanya dirancang secara khusus baik secara otomatis maupun secara manual, dengan menghindari pemakaian alat-alat gelas (biasanya dipakai plastik atau stainless steel).

Reagen yang diperlukan untuk analisis adalah larutan standar natrium 23 ppm yang dibuat dengan melarutkan 0,117 gram NaCl kering (telah dipanaskan pada temperatur 250-350°C selama 1-2 jam) dengan akuades hingga volume 2 liter. Larutan disimpan dalam botol polietilen dan dapat bertahan stabil paling tidak untuk jangka waktu 6 bulan. Untuk pengukuran biasanya ditambahkan basa aditif untuk mengatur pH dan kekuatan ion. Berbagai bahan basa aditif yang dapat dipakai antara lain, amonia, tris (hidroksimetil) aminometan, sikloheksilamin, dimetilamin,

dietilamin dan amina-amina primer dan sekunder yang lain. Penambahan basa aditif ini hingga diperoleh pH antara 10 – 11.

Adapun prosedur analisis secara langkah adalah sebagai berikut:

- a. Semprot elektroda dengan akuades sebelum dimasukkan dalam tabung sel.
- b. Ukur potensial sejumlah larutan standar antara 1 – 30 ppm dan catat datanya.
- c. Buatlah grafik kurva kalibrasi antara konsentrasi ion natrium dengan potensial yang terukur.
- d. Ukurlah potensial larutan sampel, kemudian hitung konsentrasi ion nitrat dalam sampel.

## **5. Penentuan Ion Perak dalam Air Minum**

### **Pendahuluan**

Berbagai jenis elektroda perak dapat dipakai untuk analisis ion perak dalam air. Elektroda sistem membran padat dari garam sulfida banyak dipakai (sebagai contoh: Orion 96-16, Philips IS 550.Ag, Beckman 39610, Corning 476129000, Ingold 157208, EDT ISE 308, AMEL 201-S, HNU ISE-30-47-00, Horiba 8011-06T, Metrohm G-0502.180 dan Russel 944169. Logam perak dalam bentuk kawat / plat dapat juga dipakai selain juga logam platina. Penggunaan perak halida untuk elektroda membran padat juga dapat dilakukan, namun diperoleh limit deteksi kurang baik dibandingkan perak sulfida, karena kelarutan perak halida lebih besar.

### **Peralatan**

Perak mudah teradsorpsi pada dinding / wadah zat yang dipakai, oleh sebab itu perlu peralatan yang spesifik. Berikut beberapa bahan wadah yang urutannya makin kurang

baik, yaitu PTFE < polisterin < polipropilen < gelas vicor (silika). Sebaiknya dihindari pemakaian tabung gelas dari bahan yang mengandung bahan natrium dan borosilika, untuk bekerja dengan ion perak dalam jumlah kecil (*trace*).

### **Bahan-bahan**

Air yang dipakai merupakan air bebas mineral dengan konduktivitas kurang dari  $0,2 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$  pada  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Larutan standar Ag 1000 ppm dibuat dengan melarutkan 1,574 gram perak nitrat (yang sudah dipanaskan  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 24 jam) dalam labu takar 1 liter dan ditambahkan akuades hingga tanda. Larutan disimpan dalam botol yang berwarna gelap. Dari larutan ini kemudian diencerkan untuk membuat larutan standar perak 1 sampai 10 ppm. Larutan ini tidak digunakan lebih dari 1 minggu.

Larutan kalium nitrat 1 M dibuat dengan melarutkan 101,11 gram garam kalium nitrat dalam labu takar 1 liter dan ditambahkan akuades hingga tanda. Untuk dipakai sebagai larutan cairan penghubung (*double junction*), larutkan 10 mL larutan KCl dengan 100 mL akuades.

### **Pengambilan sampel**

Ambillah sampel dengan botol plastik dan simpan dalam botol yang gelap. Sampel sebaiknya sudah dianalisis dalam waktu 6 jam setelah pengambilan. Jaga sampel agar tidak terkontaminasi, termasuk dari kemungkinan adanya ion klorida dari kulit kita.

### **Pengondisian dan penyimpanan elektroda**

Pada setiap kali melakukan analisis, semprot ujung elektroda dengan akuades dan keringkan dengan tisu. Simpan elektroda dengan penutup permukaan yang aman. Pada saat pengukuran yang mengandung ion klorida, cucilah elektroda dengan larutan amonia. Ganti larutan cairan penghubung dalam larutan penghubung luar elektroda pembanding paling sedikit sekali dalam seminggu.

### **Rentang konsentrasi pengukuran dan satuan**

Elektroda selektif ion perak mempunyai rentang pengukuran yang nernstian pada konsentrasi antara 10 – 100 ppb, dengan larutan perak nitrat dan tergantung dari keadaan permukaan membran. Kerusakan pada permukaan elektroda, karena teroksidasi atau hal lain dapat mengurangi kinerja elektroda. Pemakaian yang lebih umum dilakukan untuk konsentrasi perak diatas 100 ppb.

Beberapa satuan yang dapat menjadi acuan antara lain:

$$10^{-3} \text{ M Ag}^+ = 107,9 \text{ ppm}$$

$$9,268 \times 10^{-6} \text{ M Ag}^+ = 1 \text{ ppm}$$

### **Cara analisis**

**Metode A** : Untuk konsentrasi  $\text{Ag}^+$  di atas 1 ppm dengan tidak adanya zat pengompleks

1. Pipet 50 mL larutan standar perak dengan konsentrasi S1 ke dalam beerglass 100 mL. Tambahkan 5 mL larutan kalium nitrat 1 M. Konsentrasi S1 sebaiknya tertentu, tetapi harus lebih besar dari konsentrasi ion perak dalam sampel.

2. Cuci elektroda dengan larutan standar dan celupkan dalam larutan dalam beerglass, kemudian diaduk hingga homogen.
3. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai E1.
4. Ulangi langkah 1 dan 2 dengan menggunakan larutan standar kedua, S2, yang konsentrasinya diharapkan lebih kecil dari konsentrasi ion perak dalam sampel.
5. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai E2
6. Hitung nilai slope (kemiringan) dengan rumus:

$$K = \frac{E1 - E2}{\text{Log}(S1) - \text{log}(S2)} \approx 59,7 \text{ mV}$$

7. Ulangi langkah 1 dan 2 dengan menggunakan larutan sampel.
8. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai Ex.
9. Hitung nilai perbedaan potensial dengan rumus:  $\Delta E = E1 - Ex$
10. Kemudian hitung konsentrasi ion perak dalam sampel dengan rumus:

$$C = \frac{S1}{\text{Antilog}(\Delta/k)}$$

**Metode B** : Untuk konsentrasi  $\text{Ag}^+$  antara 10 - 100 ppm dengan adanya zat pengompleks

1. Pipet 50 mL larutan standar perak dengan konsentrasi S1 ke dalam beerglass 100 mL. Tambahkan 5 mL larutan kalium nitrat 1 M. Konsentrasi S1 sebaiknya tertentu, tetapi harus lebih besar dari konsentrasi ion perak dalam sampel.
2. Tambahkan 1 mL larutan pekat zat pengompleks
3. Cuci elektroda dengan larutan standar dan celupkan dalam larutan dalam beerglass, kemudian diaduk hingga homogen.
4. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai E1.
5. Tambahkan sejumlah volume, V mL larutan standar perak nitrat dengan konsentrasi 5 ppm. Volume perak nitrat (V) sebaiknya lebih dari 1 mL dan

konsentrasinya (S) sebaiknya mendekati nilai yang memenuhi persamaan  $V \times S = 50 \times C'$ , dengan  $C'$  adalah perkiraan konsentrasi ion perak dalam larutan sampel.

6. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai E2
7. Hitung nilai faktor Q dengan rumus:

$$Q = \text{antilog} \left[ \frac{(E2 - E1)}{K} \right]$$

Dengan  $k \approx 59,7 \text{ mV}$

8. Kemudian hitung konsentrasi ion perak dalam sampel dengan rumus:

$$C = \frac{V \times S}{50 (Q - 1)} \text{ ppm}$$

Penggunaan kurva kalibrasi untuk analisis ion perak dengan Metode A dan Metode B.

1. Dengan cara pada masing-masing metode diukur potensial sejumlah konsentrasi larutan standar ion perak (misalnya S1, S2, S3, S4 dan S5) dengan konsentrasi makin besar berurutan.
2. Besarnya potensial dicatat sebagai E1, E2, E3, E4, dan E5.
3. Buat grafik hubungan antara konsentrasi larutan standar (S) dengan potensial yang terukur (E), dengan program regresi linier. Dengan cara ini akan diperoleh nilai slope (s) dan intersep (k) dengan persamaan regresi:  $E = k + s \log [Ag^+]$
4. Ukurlah besarnya potensial larutan sampel dan catat nilai emf sebagai Ex. Dengan memasukkan pada persamaan  $E = k + s \log [Ag^+]$ , maka konsentrasi ion perak,  $[Ag^+]$ , dapat dihitung.

## 6. Penentuan ion tembaga (II) dalam air minum

### Pendahuluan

Keseluruhan elektroda selektif ion tembaga yang diperdagangkan berdasarkan sistem membran padat biasanya dengan mengkombinasikan tembaga sulfida dan perak sulfida. (Orion 94-29A, Beckman 39612, Russel 944299 dan Radiometer F 3002). Pada Radiometer F 1112 Cu digunakan kristal tunggal  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  sebagai bahan membran dan pada elektroda Radelkis OP-Cu-7113 dipakai bahan AgCuSe. Elektroda-elektroda yang lain seperti Philips IS 550.Cu, Tacussel PCU 2M, Ingold 157202, EDT ISE 306, HNU ISE-30-29-00 dan Metrohm G-0502.140 menggunakan sistem yang sama yaitu  $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ .

### **Peralatan**

Elektroda tembaga, elektroda pembanding, pH-meter, pengaduk magnet. Elektroda pembanding yang menggunakan larutan KCl jenuh sering cepat mengalami pergeseran (drift) karena adanya gangguan ion klorida. Untuk mengatasi masalah tersebut disarankan menggunakan cairan penghubung ganda dengan  $\text{KNO}_3$  1 M.

### **Bahan-bahan**

Air yang dipakai merupakan air bebas mineral dengan konduktivitas kurang dari  $0,2 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$  pada  $25^\circ\text{C}$ . Seringkali Akuades yang didemineralisasi masih mengandung ion tembaga sekitar 0,1 ppb, sedangkan bila yang didemineralisasikan adalah air baku sering masih mengandung ion tembaga sekitar 5 ppb.

### Pembuatan Larutan standar tembaga A (1000 ppm)

Dilarutkan 3,930 gram tembaga (II) sulfat tujuh hidrat dengan akuades dalam labu takar 1 liter dan ditambahkan akuades hingga tanda.

Konversi satuan:  $1 \text{ mL} = 1 \text{ mg Cu}$

#### Pembuatan Larutan standar tembaga B (100 ppm)

Pipet 50 mL larutan standar tembaga A ke dalam labu takar 500 mililiter dan ditambahkan akuades hingga tanda.

Konversi satuan:  $1 \text{ mL} = 100 \mu\text{g Cu}$

#### Pembuatan Larutan standar tembaga C (10 ppm)

Pipet 50 mL larutan standar tembaga B ke dalam labu takar 500 mililiter dan ditambahkan akuades hingga tanda.

Konversi satuan:  $1 \text{ mL} = 10 \mu\text{g Cu}$

Semua larutan standar tembaga dibuat dengan cara yang sama seperti langkah di atas.

Untuk larutan standar tembaga di bawah 10 ppm sebaiknya selalu diganti tiap hari dan disimpan dalam botol polietilen.

#### Pembuatan Larutan NaOH 5 M

Dilarutkan 200 gram natrium hidroksida dengan akuades dalam labu takar 1 liter dan ditambahkan akuades hingga tanda. Simpan larutan yang terjadi dalam botol polietilen. Untuk pembuatan larutan NaOH yang lebih encer, dibuat dari larutan tersebut dengan cara pengenceran yang umum.



### Pembuatan Larutan HNO<sub>3</sub> 5 M

Dengan hati-hati tambahkan sedikit demi sedikit 317 mL asam nitrat pekat ke dalam 400 mL akuades. Pindahkan larutan tersebut ke dalam labu takar 1 liter dan ditambahkan akuades hingga tanda.

### Pembuatan Larutan pengatur kekuatan ion

Dilarutkan 21,2 gram natrium nitrat dengan akuades dalam labu takar 100 mililiter dan ditambahkan akuades hingga tanda. Larutan ini konsentrasi NaNO<sub>3</sub> adalah 2,5 M.

### **Pengondisian dan penyimpanan elektroda**

Berbagai jenis elektroda tembaga mempunyai karakter yang berbeda-beda. Elektroda Orion, Beckman dan Radiometr F1112Cu tidak perlu dikondisikan, cukup dibilas ujung elektroda dengan akuades setiap kali selesai digunakan, keringkan dengan tisu dan disimpan di udara kering dengan penutup ujung membran. Setelah pemakaian beberapa waktu, bila permukaan elektroda sudah mulai rusak perlu di polis atau dihaluskan lagi dengan cara digosok dengan kertas gosok atau serbuk silika. Untuk jenis elektroda Radiometr F3002, sebelum digunakan perlu dikondisikan dengan direndam dalam larutan NaEDTA 0,2 M. Elektroda ini harus disimpan dalam larutan EDTA.

### **Pengambilan sampel**

Samopel air ditampung/diambil dengan botol polietilen. Sebelum digunakan botol dicuci dengan HCl (1:1) dan direndam selama 2-3 hari dan selalu dihindari pengotor yang mungkin masuk. Sebelum digunakan botol dicuci dengan akuades. Saat pengambilan sampel tambahkan 10 mL HNO<sub>3</sub> 5 N setiap 1 liter volume sampel.

### **Rentang konsentrasi pengukuran dan satuan**

Metode ini sebaiknya digunakan untuk rentang pengukuran yang nernstian pada konsentrasi antara 0,05 – 650 ppm untuk semua jenis elektroda. Konsentrasi yang lebih tinggi dapat juga ditentukan tetapi harus dengan penambahan pengatur kekuatan ion (Metode A). Pengukuran pada daerah rendah, elektroda sebaiknya dicuci dengan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 M.

Beberapa satuan yang dapat menjadi acuan antara lain:

$$10^{-3} \text{ M} = 63,54 \text{ ppm}$$

$$1,574 \times 10^{-5} \text{ M} = 1 \text{ ppm}$$

### **Cara analisis**

#### **Metode A :**

1. Pipet 50 mL larutan standar tembaga ke dalam bekglas 100 mL yang ada pengaduk magnet. Tambahkan 1 mL larutan pengatur kekuatan ion. Larutan standar ini mempunyai konsentrasi, S1 sebaiknya lebih besar dari perkiraan konsentrasi ion tembaga dalam sampel.
2. Cuci elektroda dengan larutan standar dan celupkan dalam larutan dalam bekglas, kemudian diaduk hingga homogen.
3. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai E1.

4. Ulangi langkah 1 dan 2 dengan menggunakan larutan standar kedua, S2, yang konsentrasinya diharapkan lebih kecil dari konsentrasi ion tembaga dalam sampel.
5. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai E2.
6. Hitung nilai slope (kemiringan) dengan rumus:

$$K = \frac{E1 - E2}{\text{Log}(S1) - \text{log}(S2)} \approx 59,7 \text{ mV}$$

7. Ulangi langkah 1 dan 2 dengan menggunakan larutan sampel.
8. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai Ex.
9. Hitung nilai perbedaan potensial dengan rumus:  $\Delta E = E1 - Ex$
10. Kemudian hitung konsentrasi ion tembaga dalam sampel dengan rumus:

$$C = \frac{S1}{\text{Antilog}(\Delta/k)}$$

#### Metode B :

1. Pipet 100 mL larutan standar tembaga dengan konsentrasi S1 ke dalam beerglass plastik yang ada magnetnya. Tambahkan 1 mL larutan asam nitrat 5 N.
2. Cuci elektroda dengan larutan standar dan celupkan dalam larutan dalam beerglass, kemudian diaduk hingga homogen.
3. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai E1.
4. Tambahkan sejumlah volume, V mL larutan standar tembaga dengan konsentrasi 5 ppm. Volume larutan standar tembaga (V) sebaiknya lebih dari 1 mL dan konsentrasinya (S) sebaiknya mendekati nilai yang memenuhi persamaan  $V \times S = 50 \times C'$ , dengan C' adalah perkiraan konsentrasi ion tembaga dalam larutan sampel.
5. Ketika pembacaan potensial sudah stabil, catat nilai emf sebagai E2
6. Hitung nilai faktor Q dengan rumus:

$$(E2 - E1)$$

$$Q = \text{antilog} \left[ \frac{\text{-----}}{K} \right]$$

Dengan  $k \approx 59,7 \text{ mV}$

7. Kemudian hitung konsentrasi ion tembaga dalam sampel dengan rumus:

$$C = \frac{V \times S}{50 (Q - 1)} \text{ ppm}$$

Penggunaan kurva kalibrasi untuk analisis ion tembaga dengan Metode A dan Metode

B.

1. Dengan cara pada masing-masing metode diukur potensial sejumlah konsentrasi larutan standar ion tembaga (misalnya S1, S2, S3, S4 dan S5) dengan konsentrasi makin besar berurutan.
2. Besarnya potensial dicatat sebagai E1, E2, E3, E4, dan E5.
3. Buat grafik hubungan antara konsentrasi larutan standar (S) dengan potensial yang terukur (E), dengan program regresi linier. Dengan cara ini akan diperoleh nilai slope (s) dan intersep (k) dengan persamaan regresi:  $E = k + s \log [Ag^+]$ .
4. Ukurlah besarnya potensial larutan sampel dan catat nilai emf sebagai Ex. Dengan memasukkan pada persamaan  $E = k + s \log [Ag^+]$ , maka konsentrasi ion tembaga,  $[Cu^{2+}]$ , dapat dihitung.

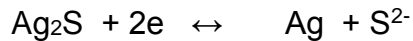
## 7. Pengukuran sulfida secara potensiometri

### ***Pendahuluan***

Elektroda selektif ion sulfida yang dipakai dalam sistem ini adalah elektroda sistem membran padat dimana kawat perak terlapis oleh lapisan tipis perak sulfida ( $Ag_2S$ ). Pada pembuatannya kawat perak direaksikan dengan larutan perak persulfat ( $S_2O_8^{2-}$ ) sehingga perak pada permukaan

kawat akan teroksidasi menjadi  $\text{Ag}^+$ . Kawat perak ini kemudian dicelupkan ke dalam larutan sulfida sehingga pada permukaan kawat perak terbentuk lapisan tipis  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Elektroda ini siap digunakan untuk pengukuran ion sulfida dalam sampel.

Ketika elektroda dicelupkan dalam larutan sulfida, maka pada permukaan elektroda terjadi reaksi berikut :



Reaksi ini menyebabkan timbulnya potensial pada permukaan elektroda. Potensial yang terbentuk bergantung pada aktivitas ion sulfida yang terdapat di dalam larutan dan nilainya pada 25 °C diberikan oleh persamaan Nernst berikut:

$$E_{\text{kerja}} = E_0 - \frac{0,059}{2} \log a(\text{S}^{2-})$$

Dimana  $a(\text{S}^{2-})$  adalah aktivitas ion sulfida dalam larutan. Karena hubungan antara aktivitas dengan konsentrasi dalam larutan diberikan oleh persamaan:

$$a(\text{S}^{2-}) = \gamma [\text{S}^{2-}]$$

Dimana  $\gamma$  adalah koefisien aktivitas, maka persamaan di atas dapat ditulis menjadi:

$$E_{\text{kerja}} = E_0 - \frac{0,059}{2} \log \gamma - \frac{0,059}{2} \log a(\text{S}^{2-})$$

Nilai koefisien bergantung pada kekuatan ion larutan yang diukur. Oleh karena itu hubungan linier antara potensial elektroda kerja dengan  $\log [\text{S}^{2-}]$  akan diperoleh jika kekuatan ion dari larutan-larutan baku yang diukur sama. Pengaturan kondisi seperti ini sangat menentukan di dalam analisis kuantitatif, karena perhitungan-perhitungan yang dilakukan didasarkan pada hubungan linier antara potensial elektroda kerja dengan  $\log [\text{S}^{2-}]$ . Jika kekuatan ion larutan-larutan yang diukur selalu sama, maka berdasarkan besarnya potensial sel dan konsentrasi ion sulfida sesuai persamaan:

$$E_{\text{kerja}} = E_0 - \frac{0,059}{2} \log a [S^{2-}]$$

Kinerja sebuah elektroda selektif ion dapat dinyatakan dengan beberapa parameter. Parameter yang paling umum digunakan adalah daerah linier dan kemiringan kurva kalibrasi (slope).

### ***Peralatan***

- Voltmeter
- Elektroda pembanding (kalomel jenuh atau Ag/AgCl)
- Pengaduk magnet dan batang magnet
- Berbagai alat-alat gelas

### ***Bahan-bahan yang digunakan***

- kawat perak
- kawat tembaga
- larutan HNO<sub>3</sub> 1:1
- larutan NaOH 0,1 M
- Larutan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,1 M
- Larutan Na<sub>2</sub>S 0,1 M dalam basa
- Larutan baku sulfida 10<sup>-1</sup> sampai 10<sup>-7</sup> M dalam larutan SAOB 25%

### ***Zat pengatur kekuatan ion***

Zat pengatur kekuatan ion adalah larutan SAOB yang dibuat dengan melarutkan 2 mol NaOH, 0,2 mol asam arkorbat dan 0,2 mol Na<sub>2</sub>EDTA di dalam 1 liter air.

### ***Pembuatan elektroda selektif ion sulfida***

Potong sekitar 2 cm kawat perak dan 10 cm kawat tembaga. Kedua kawat dihubungkan dengan cara disolder. Kawat dibungkus dengan tabung teflon dengan cara dilem, sehingga hanya ujung kawat perak (sekitar 1 cm) yang tampak. Ujung kawat perak permukaannya kemudian diampelas hingga lapisan pelindung permukaan kawat terkikis habis. Rendam kawat perak tersebut di dalam larutan asam nitrat 1:1 selama 10 detik dan kemudian dibilas dengan akuades. Rendam kawat perak tersebut di dalam larutan amonium persulfat 0,1 M selama 15 menit, kemudian dicuci dengan akuades. Selanjutnya yang terakhir rendam kawat tersebut dalam larutan  $\text{Na}_2\text{S}$  0,1 M selama 60 menit dan kemudian dibilas dengan akuades. Sebelum dilakukan pengukuran rendam elektroda ini di dalam larutan baku sulfida 0,1 M selama 5 menit.

#### **Analisis Kuantitatif:**

##### 1. Pembuatan kurva kalibrasi

- Hubungkan elektroda pembanding dan elektroda kerja ion sulfida pada voltmeter lalu bilas kedua elektroda dengan akuades.
- Tempatkan larutan baku sulfida yang paling encer di atas pengaduk magnet dan kemudian celupkan kedua elektroda tersebut ke dalamnya.
- Aduk perlahan-lahan larutan tersebut, kemudai baca potensial sel ketika nilai potensial sudah stabil (ready).
- Ulangi pengukuran potensial pada langkah di atas untuk larutan baku yang lain.
- Buat kurva kalibrasi dengan mengalurkan nilai potensial sel dengan log  $[\text{S}^{2-}]$ .
- Tentukan daerah linier dan kemiringan kurva kalibrasi.

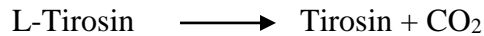
##### 2. Analisis sulfida larutan sampel

- Pipet 25 mL larutan sampel sulfida ke dalam labu takat 100 mL dan tambahkan 10 mL larutan  $\text{NaOH}$  0,1 M dan kemudian encerkan hingga tanda.

- Pipet 10 mL larutan di atas ke dalam wadah pengukuran dan ukur potensial sel larutan tersebut.
- Tambahkan 1 mL larutan baku sulfida 0,1 M dan kemudian ulangi pengukuran potensial. Catat potensial larutan tersebut.
- Dari potensial yang diperoleh hitung kadar sulfida dengan metode perbandingan larutan standar.

## 8. Penentuan L-Tirosin

Enzim tirosin dikarboksilase dapat dipakai untuk mengkatalisis reaksi berikut:



Enzim ini mempunyai selektivitas yang tinggi sehingga dapat dipakai untuk analisis hanya dengan sedikit gangguan.

Adapun detail analisis ini spesifikasinya adalah:

- Ion yang dideteksi : L-Tirosin
- Konsentrasi :  $10^{-3}$  M
- Jumlah sampel : 5 / hari
- Volume sample :  $10 \text{ cm}^3$
- Akurasi yang diperlukan:  $\pm 10 \%$
- Sampel juga mengandung : sejumlah asam-asam amino yang lain.

Pada analisis ini diperlukan elektroda enzim. Caranya enzim tirosin dikarboksilase dilapiskan pada membran ESI yang berupa membran dialysis. Adanya tirosin dalam sampel akan terjadi reaksi dan menghasilkan gas  $\text{CO}_2$ . Pada sisi dalam ditempatkan



sensor gas CO<sub>2</sub> dan elektroda pembanding. Maka besarnya potensial akan terukur yang menandakan jumlah gas CO<sub>2</sub> dan sekaligus sebanding dengan jumlah L-tirosin yang bereaksi.

Untuk bekerja dengan elektroda ini konsentrasi yang linier antara 10<sup>-4</sup> –10<sup>-2</sup> M dan waktu respon sekitar 5 menit. Waktu yang lama ini karena dalam sistem menunggu reaksi berlangsung, sehingga memerlukan waktu yang relatif lama. Dengan sistem kurva kalibrasi dari sejumlah konsentrasi larutan L-tirosin dapat dibuat grafik hubungan antara emf dan konsentrasi. Dari pembacaan emf larutan sampel maka kadar tirosin dapat dihitung.

**E. Soal-soal latihan**

1. Seorang mahasiswa mengkalibrasi elektroda selektif ion fluorida dengan sejumlah larutan standar, yang diperoleh data sebagai berikut :

Konsentrasi (ppm)	Emf (mV)
1	96,0
5	70,5
10	59,0
50	32,5
100	21,5

Buatlah kurva kalibrasi hasil pengukuran di atas dan hitung konsentrasi ion fluorida dalam sampel yang mempunyai nilai potensial masing-masing 73,0 mV, 69,5 mV, 42,0 mV dan 63,5 mV.

2. Jelaskan kelemahan penggunaan elektroda pembanding Ag, AgCl ataupun kalomel jenuh pada penentuan ion nitrat dengan elektroda selektif ion nitrat ?
3. Jelaskan perbedaan metode potensiometri langsung dan metode potensiometri tidak langsung !

4. Bagaimana makna nilai kemiringan kurva untuk ion-ion yang bermuatan +1, +2, +3, -1, -2 dan -3, terhadap sensitivitas pengukuran ?
  
5. Dari pengukuran larutan standar ion perak dengan elektroda selektif ion sistem Ag/Ag<sub>2</sub>S diperoleh slope 59,7 mV/dekade. Bila larutan standar Ag 10 ppm diukur potensialnya sebesar 150 mV dan potensial larutan sampel 170 mV, hitung konsentrasi Ag<sup>+</sup> dalam larutan sampel tersebut.
  
6. Jelaskan bagaimana cara pembuatanelektroda ion sulfida dengan sistem kawat terlapis ?
  
7. Apa fungsi pengkondisian elektroda sistem membran PVC pada elektroda selektif ion kalsium ?
  
8. Jelaskan apa yang dimaksud dengan istilah-istilah berikut yang terkait dengan elektroda selektif ion.
  - a. Limit deteksi
  - b. Waktu respon
  - c. Waktu hidup
  - d. Rentang pengukuran
  - e. Selektivitas



## 5. TITRASI POTENSIOMETRI

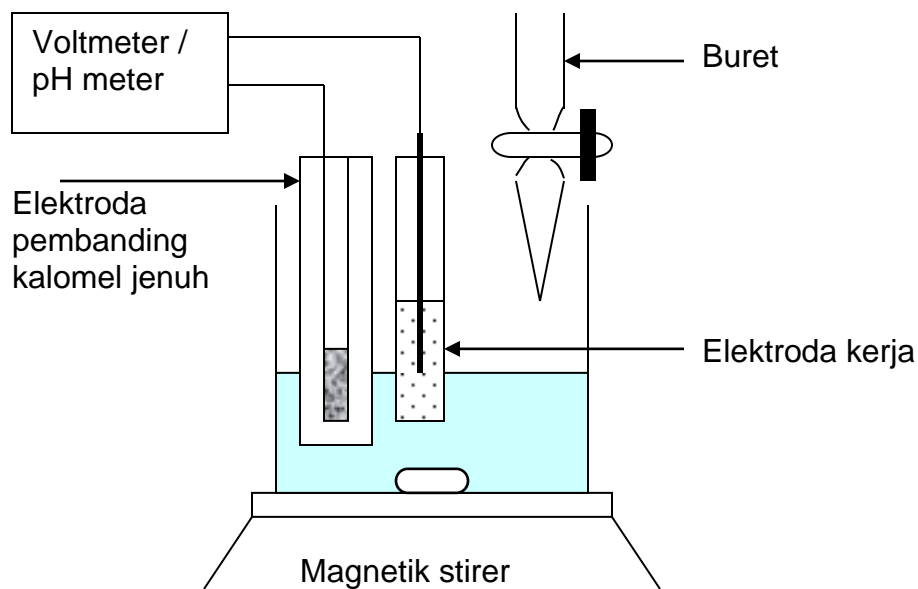
### A. Konsep Dasar Titrasi Potensiometri

Pada kuliah kimia analisis anda pasti sudah mengenal dan membahas tentang topik titrasi, terutama pada pokok titrasi volumetri (titrimetri). Suatu metode analisis kimia yang melibatkan pengukuran volume zat, yaitu zat penitrasi. Analisis volumetri umumnya menggunakan indikator sebagai tanda akhir suatu titrasi. Data titrasi potensiometri dapat lebih dipercaya daripada data titrasi biasa dengan menggunakan indikator kimia seperti perubahan warna dan timbulnya endapan. Dasar-dasar sistem ini yang akan dipakai untuk melakukan analisis sistem titrasi potensiometri, yang mana sistem ini tidak menggunakan indikator tetapi mengganti suatu besaran lain yaitu potensial kimia.

Analisis sistem titrasi potensiometri pada prinsipnya menggabungkan antara pengukuran potensial dan volume titran. Prinsip ini sangat berbeda dengan sistem potensiometri langsung yang hanya dengan pengukuran potensial langsung. Untuk memperjelas hal ini dapat diperhatikan pada contoh pengukuran potensial larutan HCl dan asam asetat 0,1 M. Kedua larutan mengandung 2 jenis konsentrasi ion  $H^+$  yang berbeda dimana pada asam asetat ion  $H^+$  hanya berasal

dari proses disosiasi asam. Pada potensiometri biasa keduanya akan mempunyai potensial yang berbeda, sedangkan pada titrasi potensiometri untuk kedua larutan yang mempunyai volume yang sebanding akan memerlukan volume zat standar yang sama.

Untuk melakukan analisis secara titrasi potensiometri dapat menggunakan alat yang sifatnya manual maupun dengan sistem rangkaian yang otomatis. Berikut ini merupakan rangkaian alat titrasi potensiometri secara manual.



Gambar 5.1. Rangkaian alat titrasi potensiometri

Dengan alat tersebut pada prinsipnya kita akan mengukur potensial setiap penambahan sejumlah volume titran. Sistem pengukuran potensial ini dapat dilakukan langsung maupun dengan sistem tidak langsung. Kedua sistem ini secara detail akan diuraikan pada bagian ini.

Titrasi potensiometri seringkali mempunyai beberapa keunggulan daripada metode potensiometri langsung. **Pertama**, metode ini dapat untuk menentukan konsentrasi suatu spesi dengan kecermatan lebih baik, khususnya pada konsentrasi tinggi. **Kedua**, data eksperimen lebih berhubungan langsung dengan total konsentrasi zat yang ditentukan daripada metode potensiometri

langsung., dimana pengukuran emf sebagai fungsi aktivitas bebas zat yang ditentukan dalam larutan dan hanya berhubungan dengan konsentrasi total melalui pengontrolan kondisi yang seksama. **Ketiga**, metode ini mungkin lebih akurat untuk menentukan zat, yang adanya spesi-spesi lain sering mengganggu pada pengukuran dengan elektroda, hal ini karena zat penitir bereaksi lebih selektif terhadap zat yang ditentukan. **Keempat**, zat-zat yang tidak selektif terhadap elektroda, dapat ditentukan dengan menitrasi dengan menggunakan spesi-spesi yang bersifat elektroaktif terhadap elektroda. **Kelima**, secara umum lebih sedikit gangguan pada hasil kestabilan slope kurva kalibrasi dan nilai potensial standar, dengan demikian elektroda-elektroda yang tidak cocok untuk cara potensiometri langsung dapat digunakan dengan metode titrasi potensiometri.

Titrasi potensiometri mempunyai beberapa kelemahan. **Pertama**, zat-zat lain walaupun tidak terespon oleh elektroda dapat mengganggu, karena dapat bereaksi dengan zat penitir. **Kedua**, waktu yang diperlukan untuk analisis lebih lama. **Ketiga**, metode ini tidak mungkin untuk analisis zat dalam jumlah kecil (*trace*).

Titrasi potensiometri dengan pengukuran potensial secara langsung dapat dilihat pada contoh titrasi potensiometri terhadap larutan yang mengandung ion klorida, dengan larutan standar  $\text{AgNO}_3$ . Dalam larutan yang mengandung 2,433 mmol ion  $\text{Cl}^-$ , dicelupkan elektroda kerja ESI klorida dan elektroda pembanding kalomel jenuh. Kedua elektroda dihubungkan dengan alat potensiometer untuk membaca nilai emf ( $E_{\text{sel}}$ ). Pada larutan ditambahkan sejumlah larutan standar  $\text{AgNO}_3$  0,1 M. Nilai emf diukur setiap penambahan larutan standar. Berikut adalah data emf dari titrasi potensiometri terhadap larutan 2,433 mmol ion  $\text{Cl}^-$  dengan larutan standar  $\text{AgNO}_3$  0,1 M.

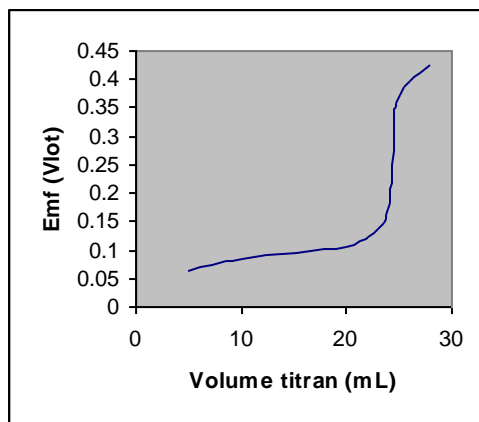
Tabel 5.1 Data emf titrasi potensiometri ion  $\text{Cl}^-$  dengan larutan standar  $\text{AgNO}_3$ 

Volume $\text{AgNO}_3$ (mL)	E (Volt)	$\Delta E/\Delta V$ (V/mL)	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ (V/mL)
5,0	0,062		
		0,002	
10,0	0,085		
		0,004	
20,0	0,107		
		0,008	
22,0	0,123		
		0,015	
23,0	0,138		
		0,016	
23,5	0,146		
		0,050	
23,8	0,161		
		0,065	
24,0	0,174		
		0,090	
24,1	0,183		0,20
		0,110	
24,2	0,194		2,80
		0,390	
24,3	0,233		4,40
		0,830	
24,4	0,316		- 5,90
		0,240	
24,5	0,340		- 1,30
		0,110	
24,6	0,351		- 0,40
		0,070	
24,7	0,358		
		0,050	
25,0	0,373		
		0,024	
25,5	0,385		
		0,022	
26,0	0,396		
		0,015	
28,0	0,426		

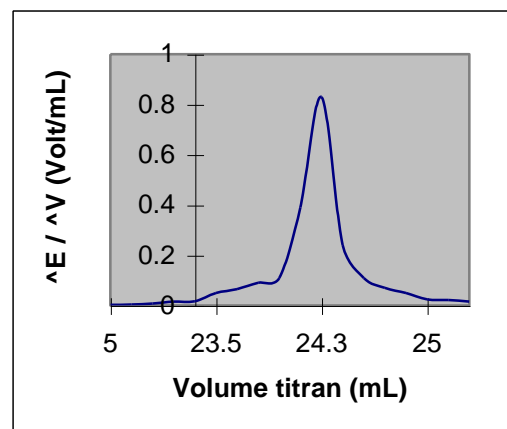
Dari data pada tabel 5.1, kemudian ditentukan saat titik ekuivalen untuk mengetahui jumlah ion  $\text{Cl}^-$  dalam larutan. Ada beberapa cara untuk mengetahui titik ekuivalen, yang pada prinsipnya dengan membuat grafik hubungan antara



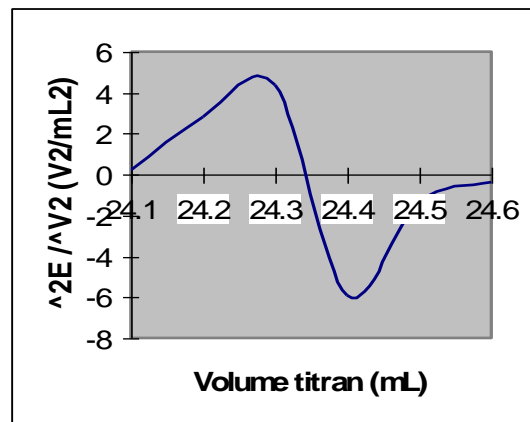
variabel potensial dan volume titran. Cara pertama adalah dengan membuat grafik hubungan antara emf yang diukur dengan volume titran yang ditambahkan. Pola bentuk grafiknya dapat dilihat pada gambar 5.2.a. Cara kedua adalah dengan membuat grafik hubungan antara selisih potensial dibagi dengan selisih volume titran ( $\Delta E/\Delta V$ ) dengan volume titran. Pola bentuk grafiknya dapat dilihat pada gambar 5.2.b. Cara ketiga adalah dengan membuat grafik hubungan antara turunan kedua hubungan potensial dan volume titran ( $\Delta^2 E/\Delta V^2$ ) dengan volume titran. Pola bentuk grafiknya dapat dilihat pada gambar 5.2.c.



(a)



(b)



(c)

Gambar 5.2. Bentuk grafik hubungan antara potensial dan volume titran  
(a) kurva titrasi      (b) kurva turunan pertama      (c) kurva turunan kedua

Dari grafik tersebut maka dapat diketahui saat akhir titrasi (titik ekuivalen). Jadi jika akhir titrasi pada penambahan volume NaOH sebanyak 25,05 mL. Apabila konsentrasi NaOH 0,1 M maka jumlah mmol asam asetat adalah 2,505 mmol. Sesuai dengan sistem reaksi jumlah mmol NaOH sebanding atau sama dengan jumlah mmol ion asetat maka jumlah mmol asam asetat adalah 2,505 mmol. Jika volume larutan ion klorida adalah 50 mL maka konsentrasi asam asetat dalam larutan adalah  $5,01 \cdot 10^{-2}$  M.

Metode lain dari titrasi potensiometri adalah dengan sistem pengukuran tidak langsung. Sebagai contoh adalah untuk sistem yang melibatkan ion  $H^+$  sebagaimana dari rumusan:

$$E(\text{sel}) = E^* + 0,0591 \log [H^+]$$

Jika  $-\log [H^+] = \text{pH}$ , maka:

$$E(\text{sel}) = \text{Konstan} - 0,0591 \text{ pH}$$

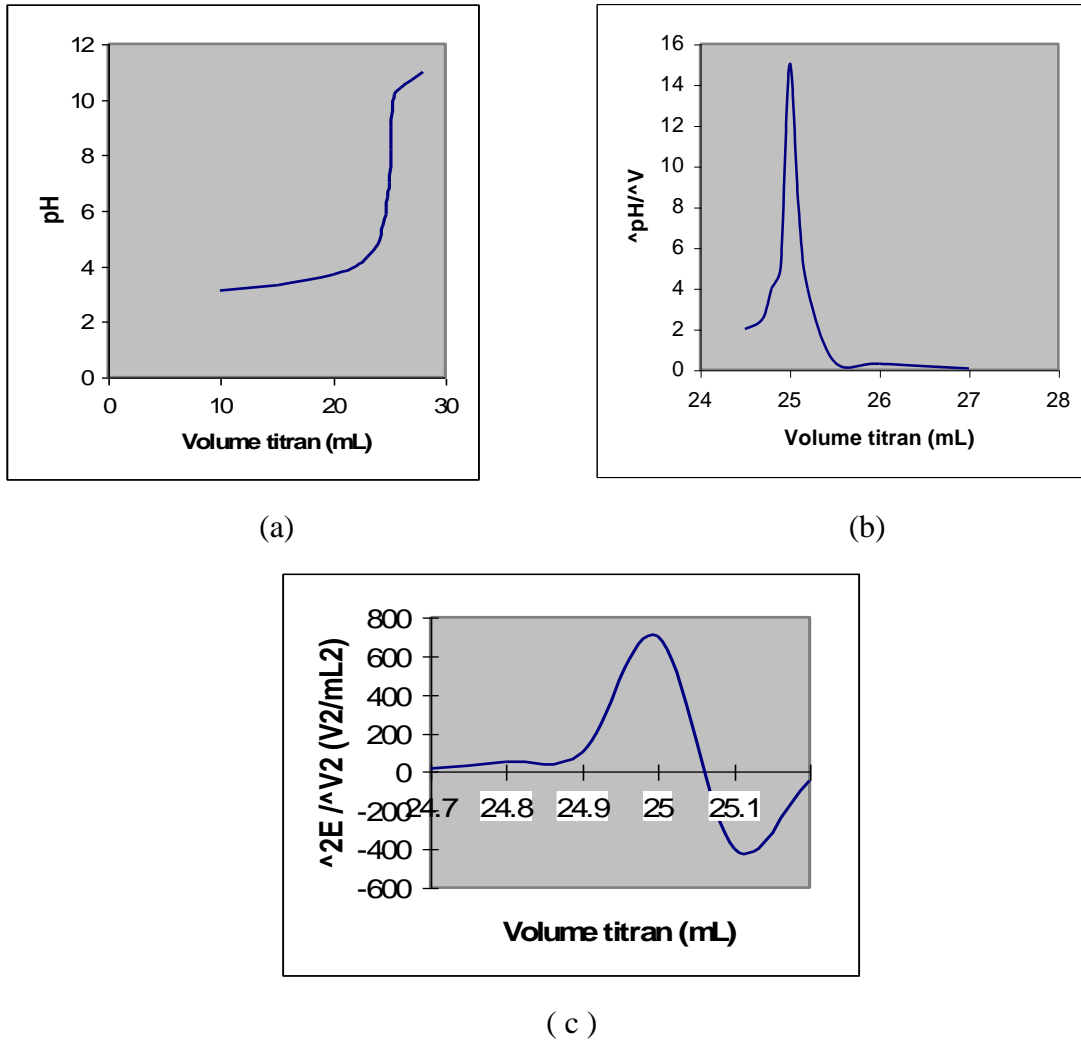
Maka untuk sistem ini nilai E (potensial) akan sebanding dengan pH larutan. Berdasarkan hubungan ini kita dapat mengganti pengukuran emf dengan pengukuran pH larutan pada sistem potensiometri tersebut. Untuk memperjelas hal ini dapat dilihat pada contoh titrasi potensiometri netralisasi asam asetat dengan larutan standar NaOH. Untuk sejumlah tertentu larutan asam asetat dititrasi dengan NaOH. Setiap penambahan larutan NaOH pH larutan diukur dengan pH meter. Besarnya nilai pH larutan dari contoh di atas selengkapnya dapat dilihat pada tabel 5.2.

Tabel 5.2 Data pH titrasi potensiometri asam asetat dengan larutan standar NaOH

Volume NaOH (mL)	pH larutan	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$
5,0	3,0		
10,0	3,1	0,02	
15,0	3,3	0,04	
20,0	3,7	0,08	

22,0	4,0	0,15	
23,0	4,3	0,30	
24,0	4,8	0,50	3,2
24,5	5,45	1,30	17,7
24,7	5,85	2,00	50,0
24,8	6,1	2,50	100,0
24,9	6,5	4,00	700,0
25,0	7,0	5,00	- 400,0
25,1	8,2	12,00	- 44,0
25,2	9,0	8,00	- 0,10
25,5	10,2	4,00	
26,0	10,4	0,40	
27,0	10,7	0,30	
30,0	11,0	0,08	

Dari data pada tabel 5.2, kemudian ditentukan saat titik ekuivalen untuk mengetahui jumlah ion  $H^+$  (asam) dalam larutan. Ada beberapa cara untuk mengetahui titik ekuivalen, yang pada prinsipnya dengan membuat grafik hubungan antara variabel pH larutan dan volume titran. Cara pertama adalah dengan membuat grafik hubungan antara pH yang diukur dengan volume titran yang ditambahkan. Pola bentuk grafiknya dapat dilihat pada gambar 5.3.a. Cara kedua adalah dengan membuat grafik hubungan antara selisih pH dibagi dengan selisih volume titran ( $\Delta pH/\Delta V$ ) dengan volume titran. Pola bentuk grafiknya dapat dilihat pada gambar 5.3.b. Cara ketiga adalah dengan membuat grafik hubungan antara turunan kedua hubungan pH dan volume titran ( $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ ) dengan volume titran. Pola bentuk grafiknya dapat dilihat pada gambar 5.3.c.



Gambar 5.3. Bentuk grafik hubungan antara potensial dan volume titran  
 (a) kurva titrasi      (b) kurva turunan pertama      (c) kurva turunan kedua

Dari grafik tersebut maka dapat diketahui saat akhir titrasi (titik ekuivalen). Jadi jika akhir titrasi pada penambahan volume NaOH sebanyak 25,05 mL. Apabila konsentrasi NaOH 0,1 M maka jumlah mmol asam asetat adalah 2,505 mmol. Sesuai dengan sistem reaksi jumlah mmol NaOH sebanding atau sama dengan jumlah mmol ion asetat maka jumlah mmol asam asetat adalah 2,505 mmol. Jika volume larutan ion klorida adalah 50 mL maka konsentrasi asam asetat dalam larutan adalah  $5,01 \cdot 10^{-2}$  M.

## B. Jenis-jenis Titrasi Potensiometri

Jenis titrasi potensiometri mengikuti jenis titrasi volumetri, yang sudah sering kita kenal. Pada bagian ini secara khusus walaupun tidak terlalu detail akan diuraikan satu per satu, meliputi topik titrasi potensiometri pengendapan, titrasi potensiometri kompleksasi, titrasi potensiometri netralisasi dan titrasi potensiometri reaksi redoks.

### 1. Titrasi Potensiometri Pengendapan

#### Sistem elektroda

Elektroda penunjuk untuk titrasi pengendapan seringkali berupa logam dari kation yang diukur. Elektroda membran untuk kation atau anion tertentu juga dapat digunakan. Kawat perak seringkali dipakai pada titrasi pengendapan. Sedangkan perak nitrat merupakan reagen yang banyak digunakan untuk titrasi pengendapan. Untuk keseimbangan reagen dan analit dengan konsentrasi 0,1 M atau lebih besar elektroda kalomel jenuh dapat langsung dipakai tanpa menimbulkan kesalahan akibat terjadinya pelucutan klorida dari garam penghubungnya. Pelucutan ini dapat menimbulkan kesalahan yang berarti dalam titrasi dengan konsentrasi larutan yang encer atau untuk mengkehendaki presisi yang tinggi. Untuk menghindari masalah ini selalu dilakukan perendaman elektroda kalomel jenuh dengan larutan kalium nitrat.

#### Kurva kalibrasi

Suatu kurva teoritis untuk titrasi potensiometri telah dijelaskan. Sebagai contoh, potensial elektroda perak titrasi argentometri ion klorida, besarnya dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$E(\text{Ag}) = E^{\circ}_{\text{AgCl}} - 0,0591 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 - 0,0591 \log [\text{Cl}^-]$$

Dimana  $E^{\circ}_{\text{AgCl}}$  adalah nilai potensial standar reaksi reduksi AgCl menjadi Ag. Dengan demikian potensial standar untuk reduksi ion perak dapat diperoleh potensial sebagai berikut:

$$E(\text{Ag}) = E^{\circ}_{\text{Ag}^+} - 0,0591 \log 1/[\text{Ag}^+] = 0,799 - 0,0591 \log 1/[\text{Ag}^+]$$

Dari dua persamaan di atas, bahwa besarnya potensial selama titrasi ditentukan atau dipengaruhi oleh konsentrasi ion klorida maupun ion perak. Pada awal hingga sebelum titik ekuivalen nilai potensial dipengaruhi oleh konsentrasi ion klorida, sedangkan pada saat setelah titik ekuivalen nilai potensial ditentukan oleh kelebihan konsentrasi ion perak. Bentuk kurva dasar sama seperti telah dijelaskan pada bagian A bab ini.

Adanya ion-ion lain yang ikut bereaksi dengan zat penitir dan membentuk endapan dapat mengganggu proses titrasi. Untuk mengatasi hal ini dengan dilakukan penambahan penitir yang pelan-pelan dan pengadukan yang homogen. Penambahan elektrolit pendukung seperti  $\text{KNO}_3$  atau  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  juga sangat membantu pada analisis jenis ion klorida, bromida dan iodida. Masalah lain dapat terjadi jika terjadi penyerapan endapan oleh zat pereaksi pada permukaan elektroda.

Beberapa titrasi dapat dipakai untuk penentuan berbagai ion logam. Contohnya selengkapnya dapat dilihat pada tabel 5.3.

Tabel 5.3. Beberapa sistem titrasi potensiometri pengendapan untuk analisis berbagai ion

Zat yang ditentukan	Zat penitir [ $n^a$ ] / elektroda	Keterangan
$\text{Ag}^+$ , ion perak(I)	$\text{KCl}$ , $\text{KBr}$ , $\text{KI}$ , [1] / $\text{Ag}$ Atau $\text{NaDDC}^b$ [1] / $\text{Ag}$	50 % etanol
$\text{AsO}_3^{3-}$ , ion arsenit(III)	$\text{AgNO}_3$ [3] / $\text{Ag}$	pH 11 ( $\text{NaOH}$ )
$\text{AsO}_4^{3-}$ , ion arsenat(V)	$\text{AgNO}_3$ [3] / $\text{Ag}$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [1], $\text{NaF}$ [3] / $\text{F}$	pH 11 ( $\text{NaOH}$ ) Titrasi balik adanya kelebihan $\text{La}^{3+}$
$\text{Ba}^{2+}$ , ion barium(II)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ [1] / $\text{Ba}$ Atau ditambahkan $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ [1] / $\text{Pb}$	Titrasi balik adanya kelebihan $\text{Pb}^{2+}$
$\text{Br}^-$ , ion bromida	$\text{AgNO}_3$ [1] / $\text{Ag}$	Dalam media $\text{KNO}_3$ 0,1 M
$\text{Cs}^+$ , ion sesium(I)	$\text{TPB}^c$ [1] / $\text{K}$	
$\text{Cl}^-$ , ion klorida	$\text{AgNO}_3$ [1] / $\text{Ag}$	Dalam media $\text{KNO}_3$ 0,1 M
$\text{ClO}_4^-$ , ion perklorat	Tetrafenil- $\text{AsCl}$ [1] / $\text{ClO}_4^-$	Dalam media $\text{KNO}_3$ 0,1 M

Co <sup>2+</sup> , ion kobalt (II)	Ditiooksamide [1] / CuS	pH 8,1 – 8,4 (NH <sub>3</sub> )
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ion kromat	AgNO <sub>3</sub> [2] / Ag	Diencerkan dalam metanol dengan perbandingan 1:1
CN <sup>-</sup> , ion sianida	AgNO <sub>3</sub> [1] / Ag	pH ≥ 9
F <sup>-</sup> , ion fluorida	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [0,33] / F	Diencerkan dalam metanol dengan perbandingan 1:1
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , ion merkuro(I)	KCl, KBr, KI, [2] / Hg	
Hg <sup>2+</sup> , ion merkuri(II)	KI, [2] / AgI atau Tioasetamide [2] / Ag <sub>2</sub> S	Fe <sup>3+</sup> mengganggu 0,033 M EDTA, 0,66 M NaOH, dan 0,4 % gelatin
K <sup>+</sup> , ion kalium(I)	TPB <sup>c</sup> [1] / K	
La <sup>3+</sup> , ion lantanum(III)	NaF [3] / F	Tanpa TISAB
Li <sup>+</sup> , ion litium (I)	NaF [1] / F	Diencerkan dalam metanol dengan perbandingan 1:1
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ion molibdat	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [1] / Pb	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ion nitrat	(difenil-TI) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [0,5] / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> atau nitron [1] / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Dalam media 0,1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ni <sup>2+</sup> , ion nikel (II)	NaDDC <sup>b</sup> [2] / Ag <sub>2</sub> S atau CuS	pH 4 – 6, 50 % etanol
PoO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ion fosfat	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [1], NaF [3] / F	Titrasasi balik adanya kelebihan La <sup>3+</sup>
Pb <sup>2+</sup> , ion timbal(II)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> [1] / Pb	Diencerkan dalam metanol dengan perbandingan 1:1
Rb <sup>+</sup> , ion rubidium(I)	TPB <sup>c</sup> [1] / K	
S <sup>2-</sup> , ion sulfida	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [1] / Pb	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ion sulfat	Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [1] / Pb Atau Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [1] / Ba	
SCN <sup>-</sup> , ion tiosianat	AgNO <sub>3</sub> [1] / Ag	
Th <sup>4+</sup> , ion thorium(IV)	NaF [4] / F	Tanpa buffer
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ion tungstat	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [1] / Pb	
Zn <sup>2+</sup> , ion seng(II)	NaDDC <sup>b</sup> [2] / Ag <sub>2</sub> S atau CuS	pH 4 – 6, 50 % etanol

Keterangan:

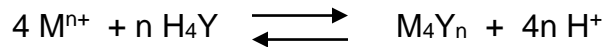
[n<sup>a</sup>] adalah jumlah mol titrant yang bereaksi terhadap setiap mol zat

DDC = dietilditiokarbamat (dalam 20-50 % metanol atau etanol)

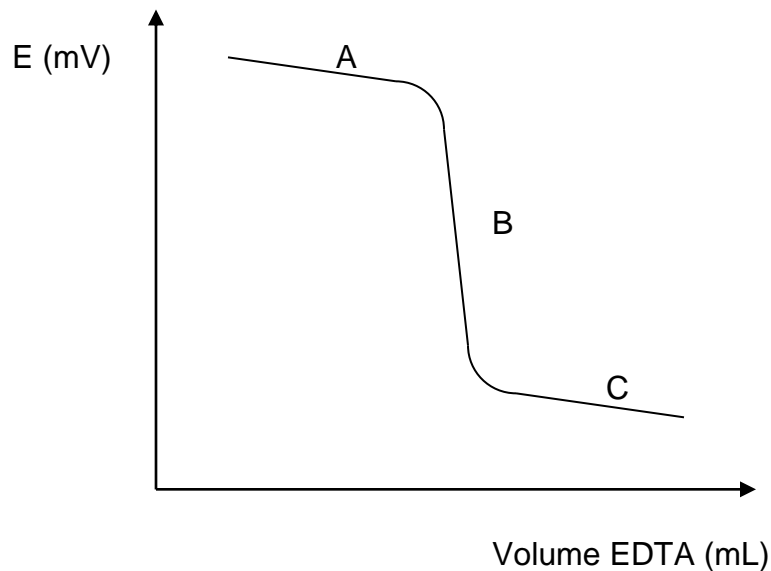
TPB = tetrafenilborat

## 2. Titrasi Potensiometri Pembentukan Kompleks

Pada titrasi potensiometri terhadap ion logam  $M^{n+}$ , biasanya menggunakan penitrer senyawa pengompleks tertentu. Sebagai contoh yang umum digunakan senyawa etilindiamintetraasetat (EDTA). Senyawa ini merupakan asam lemah poliprotik yang dilambangkan sebagai  $H_4Y$ . Adapun reaksi yang terjadi dengan ion logam adalah sebagai berikut.



Adanya ion  $M^{n+}$  dalam larutan ditentukan dengan sel potensiometri melalui pengukuran potensial. Setiap penambahan larutan  $H_4Y$  akan menggeser keseimbangan ke kanan dan jumlah  $M^{n+}$  akan makin berkurang. Perubahan jumlah  $M^{n+}$  yang makin kecil akan menurunkan nilai potensialnya. Perubahan nilai potensial selama titrasi terhadap kation  $M^{n+}$  biasanya mengikuti pola grafik yang dapat dilihat pada Gambar 5.4.



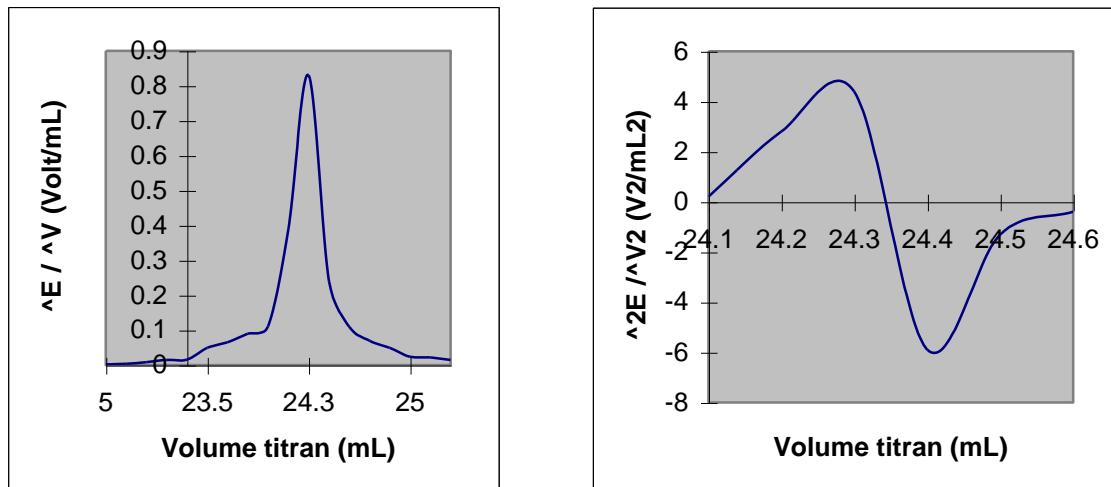
Gambar 5.4. Perubahan potensial selama titrasi potensiometri terhadap kation  $M^{n+}$

Berdasarkan Gambar 5.4 perubahan potensial dapat dibagi menjadi 3 bagian. Pada daerah A potensial sedikit menurun hal ini karena berkurangnya jumlah  $M^{n+}$  setiap penambahan EDTA. Pada daerah B, hampir semua  $M^{n+}$  bereaksi dengan EDTA maka terjadi perubahan potensial yang mencolok.



Daerah ini disebut sebagai daerah titik ekuivalen. Sementara itu, daerah C jumlah  $M^{n+}$  sudah habis bereaksi dengan EDTA, maka potensialnya relatif konstan.

Penentuan saat titik ekuivalen dapat pula dilakukan dengan membuat grafik turunan pertama dan kedua dari data perubahan potensial karena penambahan volume EDTA. Pola grafik turunan pertama dan kedua ditunjukkan pada Gambar 5.5.



Gambar 5.5. Grafik turunan pertama dan kedua titrasi potensiometri terhadap kation  $M^{n+}$

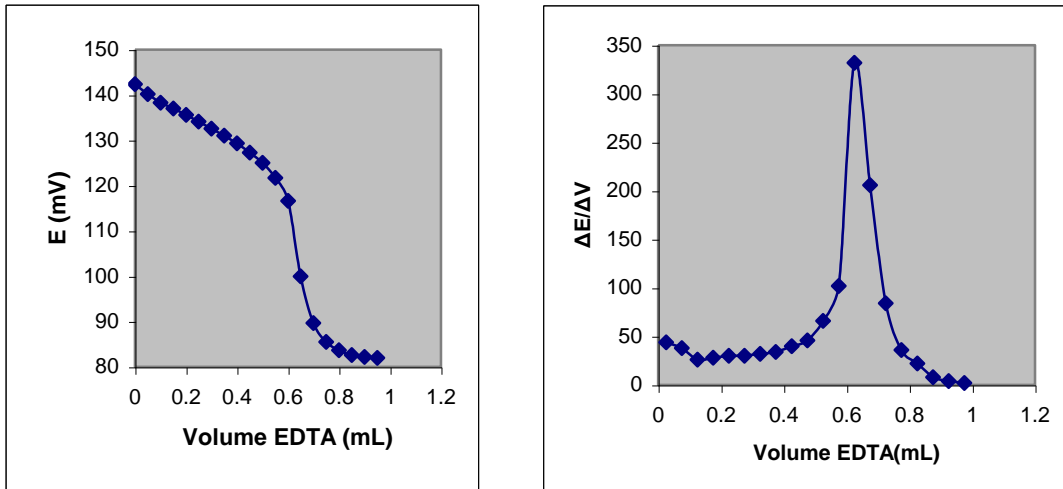
Berdasarkan grafik tersebut titik ekuivalen terjadi pada grafik turunan pertama berupa puncak (*peak*), sedangkan pada grafik turunan kedua titik ekuivalen terjadi pada grafik persinggungan dengan nilai  $x = 0$ .

Sebagai contoh adalah pada titrasi ion lantanum dengan ligan EDTA. Pada sistem ini dilakukan titrasi terhadap ion  $La^{3+}$  dengan ligan EDTA sebagai penitrasi. Jumlah ion  $La^{3+}$  dipantau dengan pengukuran potensial dengan ESI-La dan elektroda pembanding luar kalomel jenuh. Sebanyak 25 mL larutan  $La^{3+}$   $10^{-4}$  M dititrasi dengan larutan EDTA  $3,92 \times 10^{-3}$  M, dengan penambahan volume EDTA sebanyak 0,05 mL setiap kali. Besarnya potensial setiap penambahan larutan EDTA selengkapnya adalah sebagai berikut:

Tabel 5.4. Data titrasi potensiometri larutan  $\text{La}^{3+}$  dengan ligan EDTA dan perhitungan turunan pertama titrasi potensiometri

Volume EDTA(mL)	E (mV)	$\Delta E$ (mV)	$\Delta V$ (mL)	$\Delta E/\Delta V$	$V_2$ (mL)
0,00	142,4				
		2,2	0,05	44	0,025
0,05	140,2				
		1,9	0,05	38	0,075
0,10	138,3				
		1,3	0,05	26	0,125
0,15	137,0				
		1,4	0,05	28	0,175
0,20	135,6				
		1,5	0,05	30	0,225
0,25	134,1				
		1,5	0,05	30	0,275
0,30	132,6				
		1,6	0,05	32	0,325
0,35	131,0				
		1,7	0,05	34	0,375
0,40	129,3				
		2,0	0,05	40	0,425
0,45	127,3				
		2,3	0,05	46	0,475
0,50	125,0				
		3,3	0,05	66	0,525
0,55	121,7				
		5,1	0,05	102	0,575
0,60	116,6				
		16,6	0,05	332	0,625
0,65	100,0				
		10,3	0,05	206	0,675
0,70	89,7				
		4,2	0,05	84	0,725
0,75	85,5				
		1,8	0,05	36	0,775
0,80	83,7				
		1,1	0,05	22	0,825
0,85	82,6				
		0,4	0,05	8	0,875
0,90	82,2				
		0,2	0,05	4	0,925
0,95	82,0				
		0,1	0,05	2	
1,00	81,9				

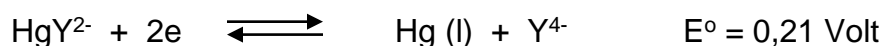
Data di atas kemudian dibuat grafik hubungan antara potensial dan volume EDTA yang ditambahkan. Bentuk grafik dapat dilihat pada Gambar 5.6. Selain itu juga dibuat grafik hubungan turunan pertama potensial ( $\Delta E/\Delta V$ ) dengan volume EDTA yang ditambahkan.



Gambar 5.6. Grafik titrasi potensiometri larutan  $\text{La}^{3+}$  dengan larutan EDTA

Dari grafik tersebut tampak bahwa ESI-La mampu merespon adanya ion  $\text{La}^{3+}$  dalam larutan. Hal ini terlihat pada pola grafik yang membentuk pola yang umum untuk titrasi potensiometri. Selain itu dari grafik tersebut dapat ditentukan pula titik ekuivalen titrasi, sebagai cara untuk mengukur jumlah ion  $\text{La}^{3+}$  dalam larutan. Berdasarkan perhitungan ESI-La ini mampu mengukur kadar  $\text{La}^{3+}$  dengan penyimpangan hanya 1,8 %.

Elektroda logam dan membran telah digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi potensiometri pembentukan senyawa kompleks. Elektroda merkuri banyak digunakan titrasi kation dengan EDTA ( $\text{Y}^{4-}$ ). Bila dalam larutan EDTA ditambahkan sejumlah  $\text{HgY}^{2-}$ , reaksi reduksi di katoda adalah:



Dengan besarnya potensial adalah:

$$E = 0,21 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{a_{\text{Y}^{4-}}}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

Bila tetapan pembentukan kompleks  $HgY^{2-}$  sangat besar yaitu  $6,3 \cdot 10^{21}$ , maka harga  $HgY^{2-}$  relatif kecil dan nyaris nilai E ditentukan oleh besarnya konsentrasi (aktifitas) ion  $Y^{4-}$ , yang dirumuskan dengan persamaan:

$$E = K - 0,0591 / 2 \log a_{Y^{4-}}$$

Dasar inilah yang dipakai untuk memonitor besarnya potensial dengan konsentrasi EDTA pada sistem titrasi potensiometri kompleksasi ini.

Pada titrasi potensiometri pembentukan kompleks, elektroda bersifat sensitif terhadap ion logam yang diukur dan ligan pengompleks, sehingga akan terbentuk kompleks yang akan menghasilkan kurva grafik yang sangat jelas pada saat titik ekuivalen (titik akhir titrasi). Beberapa jenis titrasi kompleksometri dapat dilihat pada tabel 5.5 berikut.

Tabel 5.5. Beberapa sistem titrasi potensiometri pembentukan kompleks

Zat yang ditentukan	Zat penitir [ n <sup>a</sup> ]	Elektroda	Keterangan
Al <sup>3+</sup>	NaF [2-3]	F	
Ba <sup>2+</sup>	DCTA	Ba atau Cu	Tambahkan jumlah tertentu Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> atau CuDCTA untuk kompetitor titrasi terhadap elektroda Cu
Ca <sup>2+</sup>	EGTA	Ca atau Cu	Tambahkan jumlah tertentu Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> atau CuDCTA untuk kompetitor titrasi terhadap elektroda Cu
Cd <sup>2+</sup>	EDTA	Cd	Tambahkan 1 mL bufer asetat 2 M setiap 100 mL sampel
Co <sup>2+</sup>	EDTA	Cu	Tambahkan Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> atau CuDCTA
Cu <sup>2+</sup>	EDTA	Cu	
K <sup>+</sup>	Kriptifix 222	K	Tambahkan trietanolamide agar pH menjadi 9-10
Li <sup>+</sup>	Kriptofix 211	Na	
Mg <sup>2+</sup>	EDTA	W,H atau Cu	Tambahkan jumlah tertentu Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> atau CuDCTA untuk kompetitor titrasi terhadap elektroda Cu

Mn <sup>2+</sup>	EDTA	Cu	Tambahkan Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> atau CuDCTA
Na <sup>+</sup>	DCTA atau Kriptofix 211	Na Na	Tambahkan piperidin agar pH menjadi 12,6 Tambahkan trietanolamide agar pH menjadi 9-10
Ni <sup>2+</sup>	TEPA	Cu	Tambahkan Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> atau CuDCTA
Sr <sup>2+</sup>	EDTA	Cu	Tambahkan Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> atau CuDCTA
Zn <sup>2+</sup>	TEPA	Cu	Tambahkan Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> atau CuDCTA

Keterangan:

DCTA = CDTA = trans-sikloheksan-1,2-diamin-N,N,N',N'-tertaasetat

EDTA = etilindiamintetraasetat

EGTA = 2,2'-etilindioksibis[etiliminodiasetat]

TEPA = tetraetilinpentamin

W.H. = *water hardness electrode*

### 3. Titrasi Potensiometri Netralisasi

Contoh dasar titrasi potensiometri netralisasi telah diberikan dan bentuk dasar kurva sebagai hubungan dengan pH larutan, serta profil titik ekivalennya. Dalam banyak hal sistem netralisasi yaitu antara asam dan basa, baik kuat maupun lemah banyak digunakan. Titrasi potensiometri netralisasi juga banyak dipakai untuk analisis campuran asam maupun asam-asam poliprotik. Secara khusus metode ini dapat dipakai untuk penentuan tetapan ionisasi asam lemah maupun basa lemah.

#### Penentuan tetapan ionisasi asam/basa

Salah satu aplikasi titrasi potensiometri netralisasi adalah untuk identifikasi asam lemah melalui penentuan tetapan ionisasi dan masa molekulnya. Asam lemah monoprotik (HA) di dalam larutan selalu berada dalam kesetimbangan dengan ion-ionnya (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dan A<sup>-</sup>).



Dengan tetapan disosiasi (K<sub>a</sub>):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Jika dinyatakan dalam  $-\log K_a$  ( $\text{p}K_a$ ) :

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

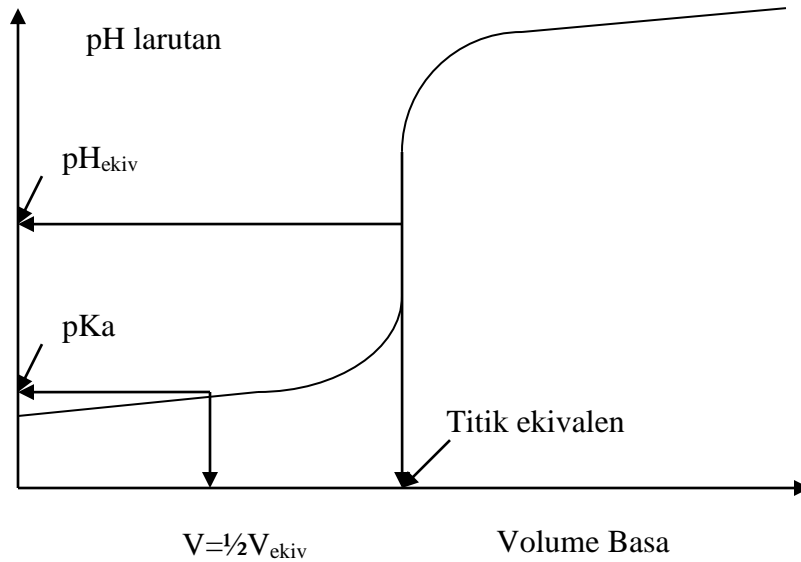
Nilai  $K_a$  atau  $\text{p}K_a$  sangat karakteristik untuk asam-asam lemah sehingga dapat digunakan untuk mengidentifikasi sebuah asam lemah. Persaan di atas menunjukkan bahwa  $\text{p}K_a$  akan sama dengan pH larutan jika  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ . Keadaan ini terpenuhi pada titik tengah titrasi penetralan asam lemah oleh basa kuat (volume titran =  $\frac{1}{2}$  volume titran pada titik ekuivalen, sehingga nilai  $\text{p}K_a$  dari asam lemah yang dititrasi dapat ditentukan dari pH larutan pada titik tengah titrasi tersebut.

Disosiasi asam lemah poliprotik di dalam larutan melibatkan beberapa kesetimbangan. Oleh karena itu asam lemah poliprotik memiliki beberapa tetapan disosiasi ( $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  ...dst) yang juga sangat karakteristik untuk asam tersebut. Sebagai contoh asam diprotik memiliki dua tetapan disosiasi  $K_{a1}$  dan  $K_{a2}$ . Nilai  $K_{a1}$  dari asam dapat ditentukan dengan cara yang sama seperti pada asam lemah monoprotik di atas. Sementara nilai  $K_{a2}$  dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\text{p}K_{a2} = 2 \text{pH}_{\text{ekv}} - \text{p}K_{a1}$$

dimana  $\text{pH}_{\text{ekv}}$  adalah pH larutan pada titik ekuivalen pertama. Dengan mengetahui pH larutan pada titik tengah titrasi proton pertama dan pH larutan pada titik ekuivalen pertama maka nilai  $K_{a1}$  dan  $K_{a2}$  dapat ditentukan.

Pada titrasi potensiometri nilai pH larutan yang diperlukan untuk menetapkan nilai-nilai tetapan disosiasi asam lemah tersebut dapat ditentukan langsung dari kurva titrasi asam-basa. Kurva titrasi asam basa berbentuk sigmoid dapat dibuat dengan mudah melalui titrasi potensiometri.



Gambar 5.7. Gambar titrasi asam-basa

Titration potentiometry encompasses the measurement of cell potential (which consists of a selective electrode and a reference electrode) as a function of titrant volume. Because during acid-base titration the concentration of hydrogen ions changes as a function of titrant volume, in potentiometric titration that will be performed, the selective electrode used is the hydrogen selective electrode. The general hydrogen selective electrode used is the glass electrode. The potential of the glass electrode is a linear function of pH, so the cell potential that is measured is also a linear function of the solution pH.

$$E_{sel} = K - 0,059 \text{ pH}$$

In this measurement, the solution pH can be read directly on a pH-meter. For this purpose, the pH-meter must be calibrated in advance using two buffer solutions that have known pH values with certainty. Through the calibration process, the pH meter will automatically determine the value of  $K$  and the slope (0,059 at 25 °C) so that in the measurement, the potential that is read is directly converted into the solution pH value.

An example is in the identification of weak diprotic acids. In this identification, the values of  $K_{a1}$  and  $K_{a2}$  will be determined and also calculated.

besarnya nilai masa molekul relatif asam tersebut. Massa molekul relatif asam lemah dapat dihitung dari volume titran pada titik ekuivalen titrasi jika berat asam lemah yang dititrasi diketahui dengan tepat. Untuk keperluan ini ditentukan titik ekuivalen titrasi secara teliti. Selain dari kurva titrasi normal yang berbentuk sigmoid, titik ekuivalen dapat juga ditentukan dari grafik turunan pertama dan kedua titrasi tersebut.

#### 4. Titrasi Potensiometri Reaksi Redoks

Suatu elektroda kerja inert yang terbuat dari platina umumnya dipakai untuk menentukan titik ekuivalen reaksi redoks. Meskipun logam-logam inert lain seperti perak, paladium, emas dan merkuri juga dapat digunakan. Bentuk dan profil kurva titrasi sama seperti halnya umumnya titrasi potensiometri dan demikian juga dalam penentuan titik akhir titrasi dan perhitungan konsentrasi analit.

Berbagai metode potensiometri dapat dijumpai untuk beberapa reaksi redoks. Contoh-contoh sistem titrasi potensiometri yang melibatkan reaksi redoks dapat dilihat pada tabel 5.6.

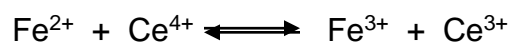
Tabel 5.6. Beberapa sistem titrasi potensiometri redoks

Oksidator	Reduktor	$n^a$	Kondisi titrasi
KMnO <sub>4</sub>	Arsenit, AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	1,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	Iodida, I <sup>-</sup>	5	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Nitrit, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,5	45 °C
	Nitrat, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,5	Tambahkan nitrit secara perlahan ke dalam larutan KMnO <sub>4</sub> (kelebihan sekitar 10 %) dan 0,75 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kemudian tambahkan KI berlebih dan nitrat dengan KMnO <sub>4</sub>
	Sulfit, SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,5	Tambahkan KMnO <sub>4</sub> secara berlebih ke dalam basa sulfit, tambahkan pula

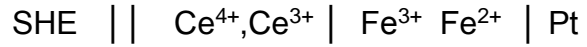


	Ferrosianit, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	5	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M dan KI, kemudian dititrasi dengan $\text{KMnO}_4$ .
	Besi II, $\text{Fe}^{2+}$	5	0,75 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Besi II, $\text{Fe}^{2+}$	6	> 0,4 M HCl atau > 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	Ferrosianit, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1	> 1M HCl atau $\text{H}_2\text{SO}_4$
	Hydrogen peroksida, $\text{H}_2\text{O}_2$	0,5	0,5-3 M HCl / asam asetat
	Iodida, $\text{I}^-$	1	
	Besi II, $\text{Fe}^{2+}$	1	$\text{H}_2\text{SO}_4$
	Asam oksalat $(\text{COOH})_2$	0,5	Tambahkan 20 mL HCl pekat + 10 mL 0,005 M Icl per 70 mL sampel
$\text{KIO}_3$	Iodida, $\text{I}^-$	5	$\text{H}_2\text{SO}_4$
	Sulfit, $\text{SO}_3^{2-}$	2,5	Langkah pertama
		0,5	Langkah kedua
			Tambahkan sulfit ke iodat dalam $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M
$\text{KBrO}_3$	Besi II, $\text{Fe}^{2+}$	6	HCl 5 %
	Ion Arsen, $\text{As}^{3+}$	3	HCl 10 %
	Ion Antimon, $\text{Sb}^{3+}$	3	HCl 5 %
	Iodida, $\text{I}^-$	6	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M
$\text{KBrO}$	Tiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,25	$\text{NaOH}$ 1 M
Ion Ferri, $\text{Fe}^{3+}$	Ion Timah, $\text{Sn}^{2+}$	0,5	HCl, 75 °C

Sebagai contoh aplikasi dari titrasi potensiometri reaksi redoks adalah titrasi potensiometri redoks terhadap ion besi (II) dengan larutan standar serium (IV). Sistem ini dapat dipakai untuk menentukan kandungan besi (II) dalam berbagai sampel. Adapun reaksi dasar redoks untuk titrasi ini adalah:



Sistem ini biasanya menggunakan elektroda kerja logam platina dan elektroda pembanding kalomel jenuh. Skema sel jika dituliskan adalah sebagai berikut:



Besarnya potensial yang terukur pada saat titik ekuivalen akan sesuai dengan persamaan matematis berikut:

$$E_{\text{eq}} = \frac{E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}}}{2}$$

Dengan dapat dideteksinya saat titik ekuivalen maka kandungan besi (II) dapat dihitung.

**C. Soal-soal latihan**

1. Jelaskan kelebihan dan kekurangan metode titrasi potensiometri dibandingkan dengan metode potensiometri langsung.
2. Jelaskan mengapa pada titrasi potensiometri asam-basa pengukuran potensial sel dapat diganti dengan pengukuran pH larutan. Tuliskan pula rumus yang mendasari pernyataan anda!
3. Titrasi larutan  $\text{Fe}^{2+}$  dengan larutan standar  $\text{Ce}^{4+}$  0,1095 M dapat dilakukan dengan elektroda kawat platina dan elektroda pembanding kalomel jenuh. Besarnya potensial yang terukur untuk setiap kali penambahan volume titran  $\text{Ce}^{4+}$  selengkapnya dapat dilihat pada tabel berikut.

Volume $\text{Ce}^{4+}$ (mL)	Emf (mV)
1,0	373
5,0	415
10,0	438
15,0	459
20,0	491
21,0	503
22,0	523
22,5	543
22,6	550
22,7	557
22,8	565
22,9	575
23,0	590
23,1	620
23,2	860
23,3	915
23,4	944
23,5	958
24,0	986

26,0	1067
30,0	1125

Dari data tersebut tentukan titik ekivalennya bila volume larutan sampel adalah 50 mL hitung konsentrasi  $\text{Fe}^{2+}$  dalam larutan sampel tersebut !

- Gambarkan pola grafik turunan pertama dan kedua titrasi potensiometri yang menggambarkan perubahan potensial terhadap perubahan volume titran. Jelaskan pula karakter yang menunjukkan saat titik ekuivalen !
- Pada titrasi potensiometri pembentukan kompleks terhadap ion  $\text{La}^{3+}$  dengan ligan (penitrir) larutan EDTA dapat dilakukan dengan elektroda kerja lantanum dan elektroda pembanding kalomel jenuh. Dari data titrasi terhadap 25 mL larutan ion  $\text{La}^{3+}$  dengan larutan EDTA  $3,95 \times 10^{-3}$  M pada tabel berikut, tentukan konsentrasi  $\text{La}^{3+}$  dalam larutan tersebut !

Vol EDTA (mL)	Emf (mV)
0,00	131,5
0,02	129,0
0,04	124,0
0,06	113,5
0,08	103,5
0,10	101,0
0,12	100,0
0,14	99,0
0,16	98,0
0,18	98,0
0,20	98,0
0,25	97,0
0,30	96,0
0,35	95,5
0,40	95,0

## DAFTAR PUSTAKA

- Atikah, (1996), *Fenomena Transport Ion Nitrat Melalui Membran Cair Berpendukung Plastik pada Elektrode Selektif Ion (ESI)*, Tesis Program Pascasarjana, Institut Teknologi Bandung.
- Bachiri, A.E., Hagege, A., dan Burgard, M., (1996), Recovery of silver nitrate by transport across a liquid membrane containing dicyclohexano 18 crown 6 as a carrier, *Journal of Membrane Science*, 121, 159-168.
- Bagnall, K.W., (1972), *Lanthanides and Actinides: Inorganic Chemistry Series One Volume 7*, University Park Press, Baltimore.
- Bakker, E., Pretsch, E, dan Buhlmann, P., (2000), Selectivity of potentiometric ion sensors, *Analytical Chemistry*, 72, 1127-1133.
- Bryan Hibbert, D., (1993), "*Introduction to Electrochemistry*", The Macmillan Press Ltd, London.
- Buhlmann P, Pretsch E, dan Bakker E., (1998), Carrier based ion selective electrodes and bulk optodes, ionophores for potentiometric and optical sensors, *Chem-Review*, 98, 1593-1687.
- Cammann K., (1979), *Working with Ion Selective Electrode*, John Wiley and Son, New York.
- Choudhury D.A, Ogata T. dan Kamato S., (1996), Samarium (III) selective electrodes using neutral bis (thiaalkylxanthato)alkanes, *Analytical Chemistry*, 68, 366-378.
- Cruz, J., Kawasaki, M, dan Gorski, W., (2000), Electrode coatings based on chitosan scaffolds, *Analytical Chemistry*, 72, 680-686.
- Diaz, M.T. dan Bakker, E., (2001), Effect of lipophilic ion-exchanger leaching on the detection limit of carrier-based ion-selective electrodes, *Analytical Chemistry*, 73, 5582-5589.
- Evan A., (1987), *Potentiometry and Ion Selective Electrode*, John Wiley & Sons, Chichester.
- 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.

- 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.
- Harvoi G., Toth, K., dan Pungor, E., (1989), Teoritical models of ion selective electrode membranes, *Analitica Chimica Acta*, 136, 395-176.
- Joseph Wang, (2000), *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, A John Willey & Sons, New York.
- Lakshminarayanan N., (1976), *Membrane Electrode*, Academic Press, New York.
- Lakshminarayanan N., (1990), Selectivity of ion sensing electrodes, in *Ion sensing Electrode and electrochemical instrumentation, Chapter 1*, Santhanam, Editor, World Scientific, Singapore.
- Midgley D and Torance K, (1991), "*Potentiometric Water Analysis*", John Willey and Sons, New York.
- Peter L. Bailey, (1976), "*Analysis with Ion Selective Electrode*", Heiden, London.
- Rakker, E., Pretsch, E, and Buhlmann, P., (2000), "Selectivity of Potentiometric Ion Sensors", *Analytical Chemistry*, 72, 1127-1133.
- Samec, Z., (1979), Charge transfer between two immiscible electrolyte solution part III: stationary curve of current vs potential of electron transfer across interface, *Journal Electroanalytical Science*, 103, 1-9.
- Shamsipur, M., Yousefi, M., dan Ganjali, M.R., (2000), PVC-based 1,5-trithiane sensor for cerium (III) ions, *Analytical-Chemistry*, 72, 2391-2394.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., dan Nieman, T.A., (1998), *Principles of Instrumental Analysis: Fifth Edition*, Sounders College Publising, Philadelphia.
- Skoog, D.A., West, M.D. dan Holler, F.J., (1996), *Fundamental of Analytical Chemistry: Seventh Edition*, Sounders College Publising, Fort Worth.
- Thomas, J.D.R., (1986), Solvent polimeric membrane ion selective electrode, *Analytical Chemistry*, 54, 1583-1588.
- Ulrich, S., Eric, B. dan Erno, P., (1995), Carrier Mecanism of acidic ionophore in solvent polymeric membrane ion-selective electrodes, *Analytical Chemistry*, 67, 3123-3132.

Umezawa, Y., Umezawa, K., dan Sato, H., (1995), Selectivity coefficients for ion selective electrodes: Recommended Methods for Reporting  $K_{AB}$  Values, *Pure & Appl Chem*, 67, 507-518.

Zolotov, Y.A., (1998 ), *Macrocyclic Compound in Analytical Chemistry*, New York: John Willey and Sons.

### DAFTAR MASSA ATOM UNSUR

Nomor	Nama Unsur (Inggris)	Nama Unsur (Indonesia)	Simbol	Nomor Atom	Massa Atom
1	Actinium	Actinium	Ac	89	227
2	Aluminum	Alumunium	Al	13	26,981539
3	Americium	Americanium	Am	95	243
4	Antimony	Antimon	Sb	51	121,757
5	Argon	Argon	Ar	18	39,948
6	Arsenic	Arsen	As	33	74,92159
7	Astatine	Astat	At	85	210
8	Barium	Barium	Ba	56	137,327
9	Berkelium	Berkelium	Bk	97	247
10	Beryllium	Berilium	Be	4	9,012182
11	Bismuth	Bismut	Bi	83	208,98037
12	Boron	Boron	B	5	10,811
13	Bromine	Brom	Br	35	79,904
14	Cadmium	Kadmium	Cd	48	112,411
15	Calcium	Kalsium	Ca	20	40,078
16	Californium	Kalifornium	Cf	98	251
17	Carbon	Karbon	C	6	12,011
18	Cerium	Serium	Ce	58	140,115
19	Cesium	Sesium	Cs	55	132,90543
20	Chlorine	Klor	Cl	17	35,4527
21	Chromium	Krom	Cr	24	51,9961
22	Cobalt	Kobal	Co	27	58,93320
23	Copper	Tembaga	Cu	29	63,546
24	Curium	Kurium	Cm	96	247
25	Dysprosium	Disprosium	Dy	66	162,50
26	Einsteinium	Eisntenium	Es	99	252
27	Erbium	Erbium	Er	68	167,26
28	Europium	Europium	Eu	63	151,965
29	Fermium	Fermium	Fm	100	257
30	Fluorine	Fluor	F	9	18,9984032
31	Francium	Fransium	Fr	87	223
32	Gadolinium	Gadilinium	Gd	64	157,25
33	Gallium	Galium	Ga	31	69,723
34	Germanium	Germanium	Ge	32	72,61
35	Gold	Emas	Au	79	196,96654
36	Hafnium	Hafnium	Hf	72	178,49
37	Helium	Helium	He	2	4,002602
38	Holmium	Holmium	Ho	67	164,93032
39	Hydrogen	Hidrogen	H	1	1,00794
40	Indium	Indium	In	49	114,82
41	Iodine	Iodium	I	53	126,90447
42	Iridium	Iridium	Ir	77	192,22
43	Iron	Besi	Fe	26	55,847
44	Krypton	Kripton	Kr	36	83,80
45	Lanthanum	Lantanum	La	57	138,9055
46	Lawrencium	Lawrensium	Lr	103	262
47	Lead	Timbal	Pb	82	207,2
48	Lithium	Litium	Li	3	6,941



49	Lutetium	Lutetium	Lu	71	174,967
50	Magnesium	Magnesium	Mg	12	24,305
51	Manganese	Mangan	Mn	25	54,93805
52	Mendelevium	Mendelevium	Md	101	258
53	Mercury	Raksa	Hg	80	200,59
54	Molybdenum	Molibdenum	Mo	42	95,94
55	Neodymium	Niodenium	Nd	60	144,24
56	Neon	Neon	Ne	10	20,1797
57	Neptunium	Neptunium	Np	93	237
58	Nickel	Nikel	Ni	28	58,6934
59	Niobium	Niobium	Nb	41	92,90638
60	Nitrogen	Nitrogen	N	7	14,00674
61	Nobelium	Nobelium	No	102	259
62	Osmium	Osmium	Os	76	190,2
63	Oxygen	Oksigen	O	8	15,9994
64	Palladium	Paladium	Pd	46	106,42
65	Phosphorus	Fosfor	P	15	30,973762
66	Platinum	Platina	Pt	78	195,08
67	Plutonium	Plutonium	Pu	94	244
68	Polonium	Polonium	Po	84	210
69	Potassium	Kalium	K	19	39,0983
70	Praseodymium	Praseodinium	Pr	59	140,90765
71	Promethium	Prometium	Pm	61	145
72	Protactinium	Protactinium	Pa	91	231,03588
73	Radium	Radium	Ra	88	226
74	Radon	Radon	Rn	86	221
75	Rhenium	Rhenium	Re	75	186,207
76	Rhodium	Rhodium	Rh	45	102,90550
77	Rubidium	Rubidium	Rb	37	85,4678
78	Ruthenium	Rutenium	Ru	44	101,07
79	Samarium	Samarium	Sm	62	150,36
80	Scandium	Scandium	Sc	21	44,955910
81	Selenium	Selenium	Se	34	78,96
82	Silicon	Solikon	Si	14	28,0855
83	Silver	Perak	Ag	47	107,8682
84	Sodium	Natrium	Na	11	22,989768
85	Strontium	Strontium	Sr	38	87,62
86	Sulfur	Belerang	S	16	32,066
87	Tantalum	Tantalum	Ta	73	180,9479
88	Technetium	Teknetium	Tc	43	98
89	Tellurium	Telurium	Te	52	127,60
90	Terbium	Terbium	Tb	65	158,92534
91	Thallium	Thalium	Tl	81	204,3833
92	Thorium	Thorium	Th	90	232,0381
93	Thulium	Tulium	Tm	69	168,93421
94	Tin	Timah	Sn	50	118,710
95	Titanium	Titanium	Ti	22	47,88
96	Tungsten	Wolfram	W	74	183,85
97	Uranium	Uranium	U	92	238,0289
98	Vanadium	Vanadium	V	23	50,9415
99	Xenon	Xenon	Xe	54	131,29
100	Ytterbium	Yterbium	Yb	70	173,04
101	Yttrium	Ytrium	Y	39	88,90585

102	Zinc	Seng	Zn	30	65,39
103	Zirconium	Zirkonium	Zr	40	91,224
104					
105					