

**STUDI KINERJA OPTODA ION LOGAM $Zn(II)$ DAN $Cr(III)$
TANPA PLASTISISER DARI AMINOPROPILTRIMETOKSISILAN
DAN OKTILTRIETOKSISILAN DENGAN KROMOIONOFOR
4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL**



Disusun Oleh
MUHAMMAD YUNYANTO
M 0301033

SKRIPSI

Disusun dan diajukan untuk memenuhi sebagian
persyaratan mendapatkan gelar Sarjana Sains Kimia

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS SEBELAS MARET
SURAKARTA**

2006

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini dibimbing oleh:

Pembimbing I

Pembimbing II

Sayekti Wahyuningsih, MSi

Fitria Rahmawati, MSi

NIP. 132 162 024

NIP. 132 258 066

Dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi pada:

Hari : Jum'at

Tanggal : 29 Desember 2006

Anggota Tim Penguji :

1. Dr.rer.nat. Fajar Rakhman Wibowo, M.Si.

1.

NIP. 132 258 067

2. Abu Masykur, M.Si.

2.

NIP. 132 162 020

Disahkan oleh

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Sebelas Maret Surakarta

Dekan,

Ketua Jurusan Kimia

Drs. Marsusi, MS

Drs. Sentot Budi Rahardjo, PhD

NIP. 130 906 776

NIP. 131 570 162

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi dengan judul **"STUDI KINERJA OPTODA ION LOGAM Zn(II) DAN Cr(III) TANPA PLASTISISER DARI AMINOPROPILTRIMETOKSISILAN DAN OKTILTRIETOKSISILAN DENGAN KROMOIONOFOR 4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL"** adalah benar-benar hasil penelitian sendiri dan tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat kerja atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta, Desember 2006

MUHAMMAD YUNYANTO

ABSTRAK

Muhammad Yuniyanto, 2006, STUDI KINERJA OPTODA ION LOGAM Zn(II) DAN Cr(III) TANPA PLASTISISER DARI AMINOPROPILTRIMETOKSISILAN DAN OKTILTRIETOKSISILAN DENGAN IONOFOR 4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL. Skripsi. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Sebelas Maret.

Sintesis optoda baru dari matrik polimer APTS (aminopropiltrimetoksisilan) dan OTES (oktiltrietoksisilan) dengan penambahan *kromoionofor* PAR (4-(2-piridilazo)resorcinol) telah berhasil dilakukan. Matrik sebagai bahan penyusun optoda, disintesis dari bahan OTES (oktiltrietoksisilan) dan APTS (aminopropiltrimetoksisilan) dengan metode sol-gel menggunakan katalis NH_4OH 0,05 M.

Matrik APTS-OTES memiliki ketahanan termal yang baik karena tidak ada perubahan struktur pada $206,32^\circ\text{C}$ dan transisi gelas (T_g) pada $315,53^\circ\text{C}$. Foto SEM menunjukkan bahwa tidak ada retakan pada permukaan matrik. Matrik juga terlihat transparan, sehingga baik sebagai bahan pendukung optoda.

Optoda dibuat dengan mencelupkan (*dipping*) matrik pada larutan PAR dengan konsentrasi 10^{-4} M. PAR baik digunakan sebagai *kromoionofor* karena memiliki harga ϵ $3,24 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Penambahan PAR juga mampu menggeser λ_{maks} matrik APTS-OTES dari 303,00 nm menjadi 405,80 nm. Hasil studi kompleks PAR-ion logam fase larutan pada perbandingan mol 1:1 menunjukkan bahwa kompleks PAR-Zn(II) memiliki respon optik yang lebih baik dibanding kompleks PAR-Cr(III) karena memiliki $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ yang lebih besar.

Optoda digunakan sebagai sensor optik terhadap ion-ion Zn(II) dan Cr(III). Harga konstanta ekstraksi (K_{eks}) untuk Zn(II) 0,40 dan ion Cr(III) 0,21. K_{eks} menunjukkan besarnya analit yang teradsorpsi ke dalam optoda. Optoda juga dapat diregenerasi dengan menggunakan HCl 1M.

Kata kunci : matrik APTS-OTES, sol-gel, PAR (4-(2-piridilazo)resorcinol), optoda, Zn(II), Cr(III)

ABSTRACT

Muhammad Yuniyanto, 2006, STUDY PERFORMANCE OF OPTODE Zn(II) AND Cr(III) IONS WITHOUT PLASTICISER FROM AMINOPROPYLTRIMETHOXYSILANE AND OCTYLTRIETHOXYSILANE WITH CHROMOIONOPHORE 4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL. Thesis. Department of Chemistry. Mathematics and Science Faculty. Sebelas Maret University

The synthesis of new optode from APTS-OTES matrix was successfully made by adding *chromoionophore* PAR (4-(2-piridilazo)resorcinol). The APTS-OTES matrix, a compiler optode materials, was synthesised from OTES (octyltriethoxysilane) and APTS (aminopropyltrimethoxysilane) with sol-gel method using base-catalyzed NH_4OH 0,05 M.

APTS-OTES matrix has a good thermal resistance since there was not any change in polimeric structure at $206,32^\circ\text{C}$ and glass transition (T_g) at $315,53^\circ\text{C}$. The SEM photo shows that there not any cracking on surface APTS-OTES matrix. Physically, matrix was showed to be transparent and from spectrophotometer *Uv-Vis* shows not any absorbtion at visible region, therefore it was useful to become matrix for optode.

Optode was made by dipping the APTS-OTES matrix to PAR solution 10^{-4}M . PAR is good as *chromoionophore*, because it has ϵ : $3,27 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. The adding of PAR could shifted λ_{maks} of APTS-OTES matrix 303,00 nm became 405,80 nm. The result studied PAR-metals complex in aqueous with 1:1 stoichiometry with metal ions showed that complex Zn(II)-PAR had a good optic properties, because complex $\Delta\lambda$ Zn(II)-PAR is higher than complex Cr(III)-PAR.

Optode was applicated for optic sensor of Zn(II) and Cr(III) ions. The result of extraction constant (K_{eks}) optode to ion Zn(II) is 0,40 and ion Cr(III) is 0,21. Optode also could be regenerated by using HCl 1M .

Keywords : APTS-OTES matrix, sol-gel, PAR (4-(2-piridilazo)resorcinol), optode, Zn(II), Cr(III)

MOTTO

Sejauh mana kesungguhan dibentangkan,

Sejauh itu pula teraih ketinggian.

Barangsiapa menyangka bahwa ada ketinggian tanpa kesungguhan,

Berarti ia telah menysia-nyiaikan usianya untuk meraih hal yang mustahil diraih.

Barangsiapa yang tidak merasakan pahitnya belajar sesaat saja,

Dia akan merasakan hinanya kebodohan sepanjang hidup.

Demi Allah, keberadaan seorang pemuda hanyalah dengan ilmu dan taqwa

Jika keduanya tidak ada maka keberadaannya tidak bernilai apa-apa.

(Diwan Imam Asy Syafi'i Rahimahullahu ta'ala)

PERSEMBAHAN

Karya ini ku persembahkan kepada :

Allah Subhanahu Wa Ta'ala

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur hanyalah milik Allah semata, hanya dengan izin-Nya skripsi yang berjudul **Studi Kinerja Optoda Ion Logam Zn(II) dan Cr(III) tanpa Platisiser dari Aminopropiltrimetoksisilan dan Oktiltrietoksisilan dengan Kromoionofor 4-(2-piridilazo)resorcinol** ini dapat terselesaikan dengan baik. Penyusunan Skripsi ini dimaksudkan untuk memenuhi derajat gelar sarjana kimia di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret Surakarta.

Skripsi yang sederhana ini tidak akan dapat terselesaikan tanpa dukungan dari pihak-pihak yang selama ini telah banyak membantu, oleh karena itu dengan segala kerendahan hati, penyusun mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Drs. Marsusi, M.S. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret Surakarta.
2. Dr. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret Surakarta beserta seluruh stafnya.
3. Ibu Sayekti Wahyuningsih, M.Si. selaku Pembimbing I yang telah membimbing dan mengarahkan penulis selama pelaksanaan penelitian dan penyusunan skripsi dari awal sampai akhir.
4. Ibu Fitria Rahmawati, M.Si. selaku Pembimbing II yang juga telah membimbing dan mengarahkan penulis selama pelaksanaan penelitian dan penyusunan skripsi dari awal sampai akhir.
5. Bapak Dr.rer.nat. Fajar Rakhman Wibowo, M.Si. selaku Pembimbing Akademis yang telah membimbing penulis selama mengikuti pendidikan di Jurusan Kimia FMIPA UNS.
6. Ibu Desi Suci Handayani, M.Si. selaku Ketua Laboratorium Kimia Dasar FMIPA UNS.

7. Seluruh Bapak dan Ibu Dosen Kimia atas seluruh ilmu, perhatian dan didikannya.
8. Mba Nanik dan Mas Anang atas segala bantuannya. Saya mohon maaf telah banyak merepotkan.
9. Semua keluarga di rumah Ummi, Abi, kedua adikku dan nenek yang telah membantu dengan memberi semangat dan do'a.
10. Akhi Aan, Slasu, dan Kamal, *subhanallah*, akankah kutemui teman-teman seperti kalian lagi, semoga Allah menetapkan hati kalian dan menjadikannya lebih baik.
11. Seluruh teman-teman kimia angkatan 2001, dan kakak-kakak angkatan 2000, 1999, 1998 dan 1997, serta adik-adik angkatan 2002 hingga 2005 terima kasih atas dukungan dan bantuannya selama ini.
12. Penghuni pondok Ukhuwah yang selalu tersenyum, *jazakumullah* atas segala bantuannya.
13. Untuk ikhwan-ikhwan seperjuangan dan asatidz yang tidak bisa saya sebut satu persatu, *jazakumullah khoiron katsiron*. Semoga Allah membalas kebaikan yang telah kalian berikan dengan sebaik-baik balasan dari-Nya, akan selalu kuingat seluruh *tausiah* dan kehangatan yang kalian berikan.

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penyusunan skripsi ini, namun penulis berharap semoga karya ini bermanfaat bagi kemajuan penelitian bidang kimia dan ilmu pengetahuan nantinya.

Surakarta, Nopember 2006

Muhammad Yuniyanto

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN.....	iii
HALAMAN ABSTRAK	iv
HALAMAN ABSTRACT	v
HALAMAN MOTTO	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN	vii
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB I. PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang Masalah	1
B. Perumusan Masalah	3
1. Identifikasi Masalah	3
2. Batasan Masalah	4
3. Rumusan Masalah	5
C. Tujuan Penelitian	5
D. Manfaat Penelitian	5
BAB II. LANDASAN TEORI	6
A. Tinjauan Pustaka	6
1. Lapis Tipis Optoda	6
a. Material Anorganik Pendukung Optoda	7
b. Pembuatan Lapis Tipis Optoda dengan Proses Sol-Gel	7
c. Konstanta Ekstraksi Optoda dan Selektivitas	9
2. Warna pada Kromofor	9

3. Ion Logam Zn(II) dan Cr(III)	13
4. Spektra Uv-Vis	14
5. Spektroskopi IR.....	17
6. Atomic Absorbtion Spectroscopi (AAS)	20
7. Differential Thermal Analysis (DTA)	22
8. Scanning Electron Microscopy (SEM)	24
B. Kerangka Pemikiran	25
C. Hipotesis	26
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	28
A. Metode Penelitian	28
B. Tempat dan Waktu Penelitian	28
C. Alat dan Bahan	29
D. Prosedur Penelitian	30
1. Matrik APTS-OTES.....	30
2. Studi Respon Optik PAR dan Kompleks Ion Logam – PAR	32
3. Optoda APTS-OTES-PAR	32
4. Studi Kerja Optoda terhadap Ion Logam Zn(II) dan Cr(III)	33
5. Regenerasi Lapis Tipis Optoda	34
E. Teknik Pengumpulan dan Analisis Data	34
1. Pengumpulan Data	34
2. Analisis Data	35
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	37
A. Matrik APTS-OTES	37
1. Sintesis Matrik APTS-OTES	38
2. Karakterisasi Matrik	42
a. Respon Optik	42
b. Analisis Ketahanan Termal Material Optoda	43
c. Analisis Morfologi dengan SEM	44
d. Analisis Gugus Fungsi Matrik	45
B. Studi PAR sebagai <i>Kromofor</i> untuk Optoda	47
C. Studi Respon Optik PAR, Kompleks PAR-Zn(II) dan PAR-Cr(III) ...	49

D. Sintesis Optoda APTS-OTES-PAR	51
1. Respon Optik Optoda	52
2. Analisis Gugus Fungsional Optoda	52
E Studi Kinerja Optoda terhadap Ion Logam Zn(II) dan Cr(III)	54
1. Perubahan Respon Optik Optoda terhadap Ion Logam Zn(II) dan Cr(III)	56
2. Penentuan Konstanta Ekstraksi (K_{eks})	58
3. Selektivitas Optoda (α)	59
F. Regenerasi Optoda	60
BAB V. PENUTUP	61
A. Kesimpulan	61
B. Saran	61
DAFTAR PUSTAKA	62
LAMPIRAN-LAMPIRAN.....	65

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Warna dalam Spektrum Cahaya Tampak	10
Tabel 2. Tabel gugus fungsi, frekuensi dan jenis vibrasi yang terjadi pada FTIR	19
Tabel 3. Tabel Jenis Serapan yang Muncul pada Spektra Senyawa APTS, OTES dan Matrik Polimer APTS-OTES.....	47
Tabel 4. Tabel Harga absorbtifitas molar (ϵ) dan perubahan panjang gelombang maksimum ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$) pada respon optik larutan PAR dengan ion logam Zn(II) dan Cr(III)	49
Tabel 5. Serapan beberapa gugus fungsi yang terdapat pada matrik, PAR dan Optoda Hasil Sintesis	53
Tabel 6. Harga $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ interaksi optoda dengan ion logam Zn(II) dan Cr(III) pada saat terjadi kesetimbangan	58

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1 Hubungan antara pH dengan kecepatan reaksi hidrolisis, kondensasi dan depolimerisasi (r = laju reaksi)	8
Gambar 2 Diagram sinar tampak dalam berbagai panjang gelombang	10
Gambar 3 Beberapa senyawa organik dan warna yang terjadi	11
Gambar 4 Senyawa yang memiliki λ_{maks} di daerah Uv namun dapat juga menyerap cahaya nampak	12
Gambar 5 (a).Optoda-PAR sebelum bereaksi dengan logam Hg(II). (b). Optoda-PAR setelah bereaksi dengan logam Hg(II)	13
Gambar 6 Diagram kemungkinan transisi elektron suatu molekul	15
Gambar 7 Diagram tipe transisi elektron MLCT dan LMCT	17
Gambar 8 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	25
Gambar 9 Desain alat pembentuk sol-gel APTS-OTES	30
Gambar 10 Pembuatan lapis tipis sol-gel pada matrik gelas silika	31
Gambar 11 Skema Optoda dan bagian-bagiannya	33
Gambar 12 Struktur OTES dan APTS sebagai bahan pembentuk matrik	37
Gambar 13 Kemungkinan reaksi penggantian gugus –OR dengan –OH pada APTS dan OTES	38
Gambar 14 Kemungkinan reaksi kondensasi antara APTS dan OTES yang menghasilkan produk samping berupa H_2O	39
Gambar 15 Kemungkinan reaksi polimerisasi pembentukan matrik antara APTS dan OTES dan pengikatannya pada substrat kaca silika ..	40
Gambar 16 Kemungkinan reaksi pengikatan polimer APTS-OTES pada substrat kaca silika	41
Gambar 17 Matrik hasil kondensasi antara APTS dan OTES	42
Gambar 18 Spektra matrik polimer APTS-OTES	43
Gambar 19 Spektra DTA pada matrik APTS-OTES	44
Gambar 20 Matrik yang diperbesar 250 kali dengan menggunakan SEM ...	45

Gambar 21	Spektra IR APTS, OTES dan matrik APTS-OTES	46
Gambar 22	Struktur 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR)	48
Gambar 23	Spektra larutan PAR 10^{-4} M dan kemungkinan transisi yang terjadi	48
Gambar 24	Spektra larutan PAR 10^{-4} M, larutan PAR-Zn(II) dan spektra larutan ion logam Zn(II) 10^{-4} M (insert)	50
Gambar 25	Spektra larutan PAR 10^{-4} M, larutan PAR-Cr(III) dan spektra larutan ion logam Cr(III) 10^{-4} M	50
Gambar 26	Kemungkinan reaksi pengikatan PAR pada optoda	51
Gambar 27	Spektra optoda APTS-OTES-PAR dan matrik APTS-OTES (insert)	52
Gambar 28	Spektra IR matrik, PAR dan optoda hasil sintesis	54
Gambar 29	(a) Optoda sebelum bereaksi dengan ion Cr(III) dan Zn(II); (b) Optoda setelah bereaksi dengan Zn(II); (c) Optoda setelah bereaksi dengan ion Cr(III)	55
Gambar 30	Data satu, (a) Spektra elektronik optoda 1, 2, 5, 30, 60 detik pengontakan dengan ion logam target Zn(II); (b) Grafik perubahan λ_{maks} PAR _{optoda} – Zn terhadap perubahan waktu	56
Gambar 31	Data dua, (a) Spektra elektronik optoda 1, 2, 5, 30 dan 60 detik pengontakan dengan ion logam target Zn(II); (b) Grafik perubahan λ_{maks} PAR _{optoda} – Zn terhadap perubahan waktu	56
Gambar 32	Data satu, (a) Spektra elektronik optoda 2, 5, 10, 30 dan 60 detik pengontakan dengan ion logam target Cr(III); (b) Grafik perubahan λ_{maks} PAR _{optoda} – Cr(III) terhadap perubahan waktu	57
Gambar 33	Data dua, (a) Spektra elektronik optoda 2, 5, 10, 30 dan 60 detik pengontakan dengan ion logam target Cr(III); (b) Grafik perubahan λ_{maks} PAR _{optoda} – Cr(III) terhadap perubahan waktu	57
Gambar 34	Grafik λ_{maks} optoda, (a) sebelum dikontakkan dengan ion logam target, (b) Optoda-Zn(II) setelah diregenerasi, (c) Optoda – Cr setelah diregenerasi	60

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Diagram alir cara kerja penelitian	65
Lampiran 2. Perhitungan konsentrasi bahan-bahan	67
Lampiran 3. Spektra <i>IR</i> OTES, APTS, APTS-OTES, PAR, APTS-OTES-PAR . . .	72
Lampiran 4 Spektra Uv-vis	77
Lampiran 5. Perhitungan <i>koefisien absorptivitas molar</i> (ϵ) PAR	80
Lampiran 6. Perhitungan <i>koefisien absorptivitas molar</i> (ϵ) kompleks	81
Lampiran 7. Penentuan konsentrasi ion Zn(II) dan Cr(III) dengan AAS	82
Lampiran 8. Penentuan harga K_{eks} (Konstanta Ekstraksi) dan α (selektivitas)..	84
Lampiran 9. Foto optoda yang telah digunakan untuk sensor optik ion logam..	85

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Dewasa ini penggunaan polimer telah berkembang pesat terutama dalam dalam teknologi material sensor optik (optoda) pada kurun waktu 30 tahun terakhir (Heng, *et al.*, 2003). Optoda adalah salah satu sensor kimia modern pada bidang kimia analitik yang telah memanfaatkan bidang polimer anorganik. Polimer menawarkan banyak keuntungan untuk teknologi material sensor, khususnya polimer hibrid dari senyawa anorganik dan organik, telah banyak diminati untuk diteliti dan dikembangkan sebagai bahan pendukung teknologi material sensor optik. Hal ini karena harganya relatif murah, teknik pembuatan yang sederhana dan dapat dilapiskan pada variasi substrat (Gabor, 2000). Polimer optoda juga dapat digunakan sebagai membran yang sensitif dan spesifik untuk penentuan konsentrasi. Dalam sensor khusus, polimer juga dapat digunakan untuk keperluan medis dan biologi, seperti enzim dan sensor kekebalan.

Penggunaan optoda dinilai banyak memberikan keuntungan dibanding sensor optik yang lain. Tidak seperti elektroda ionofor, optoda tidak memerlukan suatu material pembanding sebagaimana elektroda ionofor, sehingga mudah penanganannya, *reproducible* (dapat dipakai ulang) dan *portable* (mudah dibawa). Optoda juga bukan merupakan subyek dari interferensi listrik, maka optoda dapat dipakai tanpa pengaruh medan listrik sehingga kesalahan pengukuran yang dapat terjadi pada sensor kimia dapat diperkecil. Kesalahan pengukuran dari sistem sensor kimia dapat terjadi oleh kesalahan kimia, instrumental dan non-kimia (Dybko, 2001).

Penelitian-penelitian sebelumnya hanya terpusat pada usaha-usaha memperbaiki karakteristik adesif material sensor dengan variasi penggunaan plastisiser. Plastisiser adalah bagian dari material sensor optik (optoda) selain matrik dan ionofor. Plastisiser berfungsi mengubah sifat lipofilik dari material sensor optik sehingga diperoleh hasil yang tidak mudah runtuh atau retak-retak saat digunakan. Tetapi pada penggunaan bahan plastisiser yang terlalu banyak

dapat mengurangi kualitas penggunaan material yang dihasilkan sebagai material biosensor dan harga plastisiser biasanya relatif mahal (Lindner, *et al.*, 1994).

Berawal dari beberapa kelemahan plastisiser tersebut, usaha sintesis material sensor optik baru tanpa plastisiser perlu dikembangkan. Pada sintesis material sensor optik, kekuatan ikatan senyawa organik dengan material pendukung suatu material anorganik, dapat direkayasa dengan penggabungan secara kimia menggunakan senyawa silil atau yang biasa disebut "*Silylating agent*". Sehingga fungsi sebuah plastisiser dapat digantikan dengan senyawa silil yang memiliki peranan ganda. Senyawa silil dapat berperan sebagai plastisiser, penghubung dengan membran secara ikatan kimia, penghubung/pemegang senyawa aktif ionofor dan penyedia gugus pengikat ion logam tambahan. Senyawa silil dapat menggunakan beberapa jenis monomer yang memiliki gugus samping rantai alkil dan gugus fungsional pengikat ion logam.

Pada material sensor optik terdapat senyawa organik berperan sebagai *ionophore dye*, plastisiser atau bahan aditif (*selectophore*) semata. *Ionophore dye* dapat berperan sekaligus sebagai plastisiser dengan keberadaan gugus hidrokarbon. Heng, *et al.*, (2002) telah melaporkan penggunaan kopolimer *methacrylic-acrylic* untuk pembuatan sensor hidrogen tanpa plastisiser. Amiet, *et al.*, (2001) telah berhasil mensintesis 4-desiloksi-2-(2-piridilazo-1-naphtol) dari 1,4-dihidroksinaphtalena dan 4-desiloksi-1-naphtol, yang dapat berperan sebagai *ionophore dye* dan plastisiser sekaligus.

Perubahan sifat kimia dan sifat fisik dari material porous hibrid dapat dihasilkan dari kombinasi material pembentuk awal yang memiliki sifat-sifat khas tertentu. Material porous hibrid merupakan material gabungan organik-anorganik yang berpori. Amiet, *et al.*, (2001) menggunakan ligan 4-desiloksi-2-(2-piridilazo-1-naphtol) (PAN) yang diimobilisasi pada matriks PVC (polivinilklorida) dapat digunakan sebagai bahan optoda penentu ion Cu(II). Senyawa organik kromoionofor 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) memiliki beberapa gugus amina dan gugus hidroksil yang diharapkan dapat mengadakan hibrid dengan material pendukung. Material pendukung dibuat dengan metode sol-gel dari senyawa silil 3-(trimetoksisilil)propilamin atau

(aminopropiltrimetoksisilan, APTS) dan trietoksioktilsilan (oktiltrietoksisilan, OTES). Fungsi APTS dan OTES sebagai senyawa silil sangat mungkin untuk mengadakan ikatan dengan ligan-ligan turunan piridin membentuk hibrid anorganik-organik. Kromofor 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) adalah indikator pM untuk ion logam transisi dengan gugus fungsional $-NH$, $-N=N-$ dan $-OH$.

Logam transisi yang akan dicobakan adalah ion logam Zn(II) dan Cr(III). Menurut Vouk (1986) Zn dan Cr adalah logam berat yang dapat menimbulkan efek kesehatan bagi manusia. Daya racun yang dimiliki akan bekerja sebagai penghalang kerja enzim, sehingga proses metabolisme tubuh terputus. Lebih jauh lagi, logam berat ini akan bertindak sebagai penyebab alergi ataupun mutagen. Jalur masuknya adalah melalui kulit, pernapasan dan pencernaan. Efek ini tergantung pada bagian mana logam berat tersebut terikat dalam tubuh. Khusus tentang pencemaran logam krom, menurut Palar (1994), pencemaran kromium di lingkungan terutama berasal dari kegiatan perindustrian, kegiatan rumah tangga dan dari pembakaran bahan bakar. Akumulasi kromium dalam tubuh membawa beberapa akibat buruk misalnya kanker paru-paru. Sehingga dengan begitu, mengetahui keberadaan logam tersebut dalam sebuah larutan sangatlah penting.

B. Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Keberhasilan beberapa penelitian terdahulu mengenai pengembangan material sensor optik tanpa plastisizer membuat penelitian ini menarik untuk dikaji. Plastisizer yang merupakan bagian dari optoda berfungsi merubah sifat lipofilik dari material sensor optik sehingga diperoleh hasil yang tidak mudah runtuh atau retak-retak saat digunakan. Tetapi penggunaan plastisizer yang terlalu banyak, akan mengurangi kualitas penggunaan material yang dihasilkan sebagai material biosensor dan harga plastisizer biasanya relatif mahal.

Metode sintesis baru didasarkan pada proses sol-gel dari polimer anorganik dan hibrid dengan senyawa organik. Kekuatan ikatan antara polimer anorganik dengan senyawa organik dapat direkayasa dengan penggabungan secara

kimia menggunakan senyawa silil. Sehingga penggunaan plastisiser dapat digantikan oleh senyawa silil.

Senyawa aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dan n-oktiltrietoksisilan (OTES) yang berperan sebagai senyawa silil merupakan senyawa metastabil yang sangat mungkin untuk mengadakan ikatan dengan ligan-ligan turunan piridin membentuk hibrid anorganik-organik. Hal ini memungkinkan karena senyawa organik kromofor 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) memiliki beberapa gugus amina dan gugus hidroksil maka diharapkan dapat mengadakan hibrid dengan sol gel dari APTS dan OTES.

Perubahan karakter optik dapat terjadi akibat dari hibrid yang terbentuk dapat diketahui dengan mempelajari parameter-parameter pada penelitian ini yang meliputi metode sintesis material sensor dengan proses sol gel dan evaporasi, karakterisasi material (respon optik, fleksibilitas struktur (T_g), analisis gugus fungsional), kinerja material untuk sensor optik dan studi senyawa kompleks ion logam target-ionofor. Kinerja material sensor optik ion-ion logam Zn(II) dan Cr(III) dipelajari dengan menghitung K_{eks} (menunjukkan perbandingan analit logam yang terserap dalam optoda) dan selektifitas (α) yang menunjukkan kemampuan optoda menyerap dua analit yang berbeda dalam satu sistem. Sedangkan studi senyawa kompleks ion logam target dengan ionofor meliputi penentuan respon relatif ion-ion logam target terhadap material dengan mengukur harga Absorptifitas molar (ϵ) antara PAR dan PAR-logam. Regenerasi optoda juga dilakukan untuk menunjukkan bahwa optoda dapat bersifat *reproducible*.

2. Batasan Masalah

- a. Polimer pendukung optoda (matrik) disintesis dari n-oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dengan katalis NH_4OH melalui kombinasi proses sol gel dan evaporasi dengan substrat gelas silika.
- b. Keberhasilan sintesis matrik dipelajari melalui respon optik bahan, identifikasi gugus aktif, sifat termal dan morfologi bahan.
- c. Optoda disintesis dengan penambahan 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) sebagai kromofor.

- d. Kinerja optoda terhadap ion-ion logam Zn(II) dan Cr(III) dilakukan dengan mempelajari pergeseran respon optik optoda terhadap ion logam target, penentuan K_{eks} dan selektifitas (α) terhadap ion-ion logam target.

3. Rumusan Masalah

- a. Apakah optoda dari matrik polimer n-oktiltrietoksisilan (OTES), aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dan 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) dapat disintesis melalui kombinasi proses sol gel dan evaporasi dengan substrat gelas silika?
- b. Apakah optoda yang terbentuk dapat digunakan sebagai sensor optik ion-ion logam Zn(II) dan Cr(III) dengan baik?

C. Tujuan Penelitian

- a. Membuat suatu material sensor optik baru dari n-oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dengan 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) melalui kombinasi proses sol gel dan evaporasi dengan substrat gelas silika.
- b. Mengkaji kinerja optoda sebagai sensor optik yang dapat digunakan sebagai penentu adanya ion-ion logam Zn(II) dan Cr(III) dalam larutan.

D. Manfaat Penelitian

- a. Memberikan informasi sintesis lapis tipis optoda tanpa plastisiser dengan bahan pendukung (matrik) polimer silil.
- b. Memberikan informasi tentang sintesis optoda baru yang dapat digunakan sebagai sensor ion-ion logam Zn(II) dan Cr(III).

BAB II

LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

1. Lapis Tipis Optoda

Senyawa organik jika digabungkan dengan senyawa anorganik dapat memberikan tiga efek struktur. Efek struktur pertama yaitu senyawa organik digabungkan untuk memodifikasi ikatan pada jaringan anorganik. Kedua, senyawa organik digabungkan untuk membentuk jaringan baru melalui polimerisasi atau polikondensasi dan yang ketiga, senyawa organik ditambahkan agar dapat memberikan sifat-sifat keasamam atau kebasaan, donor atau akseptor elektron (Schmidt, *et al.*, 1994). Sebagian optoda merupakan material porous hibrid anorganik-organik, dengan senyawa organik yang dipilih adalah gugus kromoforionofor. Sintesis material porous hibrid biasanya bertujuan untuk menggabungkan kelebihan material anorganik-organik dan menciptakan komposisi material baru dengan sifat yang lebih unik (Shea, *et al.*, 2001).

Neny, *et al.*, (2003) telah berhasil membuat sensor optik OTES-PAR dengan teknik sol-gel untuk penentuan logam Hg(II). Material sensor optik ini dibuat dengan katalis asam menggunakan larutan HCl dalam suhu kamar. Pada hasil analisa optoda yang direaksikan dengan logam target didapat perbedaan warna yang cukup mencolok. Hal ini menunjukkan bahwa optoda tersebut sensitif terhadap logam Hg(II) dan dapat digunakan sebagai sensor optik. Amiet, *et al.*, (2001) juga melaporkan penggunaan ligan 4-desiloksi-2-(2-piridylazo-1-naphtol) (PAN) yang dimobilisasi pada matriks PVC (polivinil klorida) sebagai bahan optoda untuk penentuan ion Cu(II). Absorpsi cahaya tampak merupakan dasar yang menyebabkan material dapat berwarna atau berubah warna. Konsep perubahan warna akibat perubahan serapan maksimum pada daerah panjang gelombang visibel merupakan dasar pemilihan suatu material sensor optik.

Sensor optik berbasis plastisiser membran PVC yang telah banyak dipelajari memiliki permasalahan pada sifat adhesif membran yang jelek sehingga permukaan aktif sensor mudah runtuh. Kandungan plastisiser yang tinggi

menyebabkan material yang dihasilkan kurang mampu dikembangkan untuk material biosensor (Heng, *et al.*, 2002).

a. Material Anorganik Pendukung Optoda

Material anorganik sebagai matrik pendukung yang sering dijumpai pada teknologi sensor optik adalah polimer silika yang bersifat transparan. Plat silika dapat dipergunakan secara baik sebagai substrat pendukung teknologi sensor optik. Kekuatan ikatan antara senyawa organik dengan material pendukung suatu material anorganik, dapat direkayasa dengan penggabungan secara kimia menggunakan senyawa silil (*silylating agent*). Silika berpori memiliki sifat-sifat yang baik, tidak mahal dan teknologinya selalu berkembang cepat. Rasio luas permukaan versus volume yang tinggi menyebabkan material silika sangat sensitif terhadap spesies kimia. Tetrametoksisilan dan tetraetoksisilan beserta turunannya (golongan silyl dengan dua atau lebih gugus fungsional) adalah material silika yang banyak dipergunakan sebagai bahan awal pembuatan matrik pendukung. Sensor CO₂ telah berhasil disintesis dari bahan matrik heterosiloksan dengan penambahan bahan sensing senyawa kompleks (Ong, *et al.*, 2001).

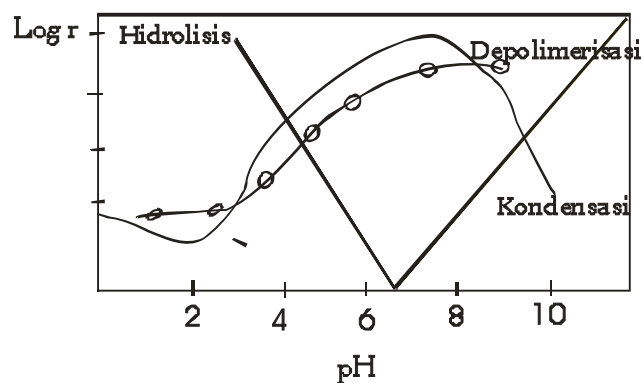
b. Pembuatan Lapis Tipis Optoda dengan Proses Sol-Gel

Pembuatan lapis tipis optoda dapat dikerjakan dengan bermacam-macam teknik. Teknik yang sedang berkembang ditahun-tahun terakhir adalah teknik sol-gel. Yang, *et al.*, (1997) berhasil menumbuhkan lapisan mesopori silika dari OTES (tetraetoksisilan) dengan proses sol gel yang dihidrolisis dengan asam klorida (HCl), pada permukaan grafit yang difasilitasi oleh adanya lapisan monolayer surfaktan hemisilindris CTACI (*cetyltrimethylammonium chloride*) pada antar muka grafit-larutan sintesis.

Teknik sol-gel merupakan metode yang sering dipakai untuk memerangkap reagen ke dalam pori-pori material anorganik, dimana dengan teknik ini memungkinkan terjadinya difusi analit ke dalam suatu matrik (Fernandez, *et al.*, 1998). Teknik sol-gel relatif lebih mudah untuk mengimobilisasikan reagen dalam matrik yang stabil dan merupakan material

yang transparan secara optik, stabil, bersifat permeabel dibandingkan polimer organik (Collinson, *et al.*, 2000). Sebagai misal, Ravishankaran, *et al.*, (2002) telah berhasil menggunakan bahan sol-gel (3-merkaptopropil) trimetoksisilan untuk keperluan pembuatan sensor H_2O_2 .

Hal yang menarik dari proses sol gel ini adalah bahwa sintesis ini dapat dilakukan pada temperatur kamar dan proses penanganannya menjadi relatif sederhana. Dengan metode ini beberapa molekul dapat di rekatkan pada jaringan senyawa anorganik. Proses sol-gel ini melibatkan tiga macam reaksi, yaitu reaksi hidrolisis, reaksi kondensasi dan reaksi polimerisasi. Ketiga reaksi tersebut sangat tergantung pada kondisi pH dimana akan mempengaruhi sifat-sifat porositas gel yang terbentuk. Reaksi hidrolisis dapat terjadi baik pada kondisi asam atau basa, sedangkan pada pH netral reaksi yang dominan adalah reaksi kondensasi. Sebagai contoh sistem SiO_2 kecepatan kondensasi akan maksimum pada pH mendekati netral dan akan minimum pada pH sekitar 2.



Gambar 1. Hubungan antara pH dengan kecepatan reaksi hidrolisis, kondensasi dan depolimerisasi (r = laju reaksi) (Isizaki, *et al.*, 1998)

Polimerisasi sol gel biasanya memerlukan katalis asam atau katalis basa. Asam klorida adalah katalis asam yang sering digunakan. Sedangkan katalis basa yang sering dipakai adalah natrium hidroksida, amonium hidroksida dan kalium hidroksida. Penggunaan katalis basa pada reaksi sol gel memberikan produk kondensasi lebih banyak dibandingkan penggunaan katalis asam sehingga jika menggunakan katalis basa akan diperoleh lapis tipis dengan porositas yang lebih

besar. Proses sol gel sangat sensitif terhadap faktor-faktor pH, katalis, temperatur, pelarut dan waktu pengadukan sehingga faktor-faktor ini harus dikontrol untuk mendapatkan struktur dan porositas yang dikehendaki. Gambar 1 menunjukkan hubungan antara pH dengan kecepatan reaksi hidrolisis, kondensasi dan depolimerisasi dalam proses sol-gel.

c. Konstanta Ekstraksi Optoda dan Selektivitas

Ekstraksi pelarut adalah suatu proses transfer massa zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling bercampur. Metode pemisahan ini berdasarkan pada perbedaan kelarutan. Pada suhu dan tekanan tetap terjadi distribusi zat terlarut (*solut*) dalam dua pelarut (*solvent*) yang tidak saling bercampur, sesuai persamaan:

$$K_d = \frac{C_o}{C_a} \dots\dots\dots (1)$$

dimana koefisien distribusi (K_d) merupakan perbandingan *solut* dalam pelarut organik (C_o) dan *solut* dalam pelarut air (C_a) dimana tidak terjadi interaksi kimia antara *solut* dan *solvent* selain proses pelarutan. Dalam optoda distribusi zat terlarut pada optoda dirumuskan dengan harga konstanta ekstraksi yang besarnya,

$$K_{eks\ optoda} = \frac{[M^{n+}]_{optoda}}{[M^{n+}]_{air}} \dots\dots\dots (2)$$

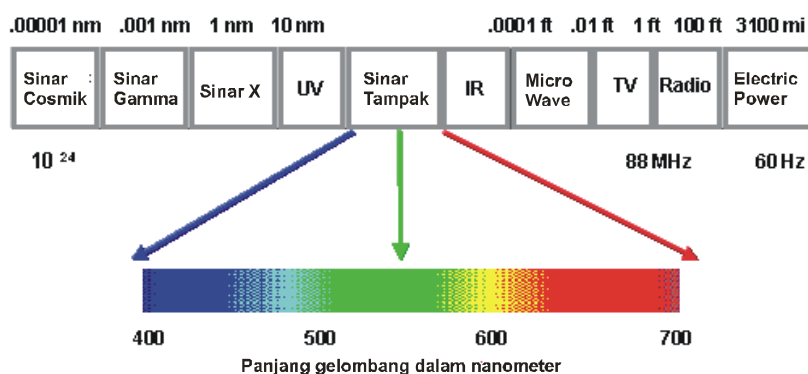
Saat optoda digunakan dalam dua analit yang berlainan, maka diperlukan suatu koefisien untuk mengetahui selektivitas optoda terhadap dua analit yang berbeda. Koefisien ini disebut Koefisien selektifitas optoda (α), dirumuskan dengan membandingkan respon optoda terhadap logam yang satu dengan yang lain (Vogels, 1978: 559)

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_{eks1}}{K_{eks2}} \dots\dots\dots (3)$$

2. Warna pada Kromoionofor

Suatu benda dapat dilihat karena memantulkan serapan cahaya pada daerah *visible* yaitu antara 380nm sampai 780nm (Silverstein, *et al.*, 1986).

Perbedaan warna terjadi karena serapan panjang gelombang tertentu yang berbeda antara warna satu dengan warna yang lainnya. Perbedaan ini dapat dilihat dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis. Puncak pada diagram menunjukkan serapan maksimum yang terjadi pada panjang gelombang tertentu. Beberapa cahaya nampak dapat dilihat dalam gambar 2.



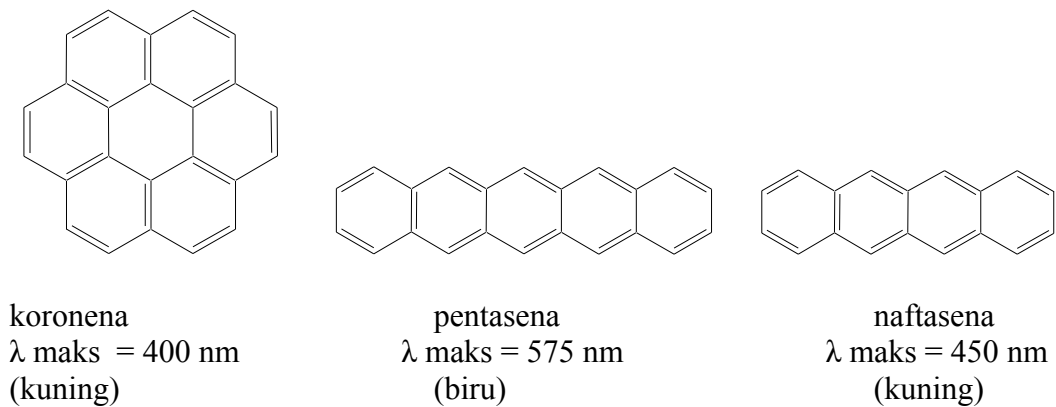
Gambar 2. Diagram sinar tampak dalam berbagai panjang gelombang.
(<http://www.colourware.co.uk/cpfaq/q2-1.htm>)

Tabel 1 . Warna dalam Spektrum Cahaya Tampak (Fessenden dan Fessenden, 1995).

Panjang gelombang (nm)	Warna yang diserap	Warna yang terlihat
400 – 424	Ungu	Hijau-kuning
424 – 491	Biru	Kuning
491 – 570	Hijau	Merah
570 – 585	Kuning	Biru
585 – 647	Jingga	Hijau-biru
647 – 700	merah	Hijau

Senyawa organik dengan konjugasi yang ekstensif menyerap cahaya dengan panjang gelombang tertentu, karena adanya transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$. Apa yang nampak bukanlah warna yang diserap, melainkan warna komplementernya yang dipantulkan. Suatu warna komplementer merupakan pengurangan beberapa panjang gelombang tampak dari dalam spektrum visual keseluruhan. Tabel 1 memperlihatkan panjang gelombang yang diserap dan warna komplementernya yang terlihat. Misalnya pentasena menyerap pada 575 nm

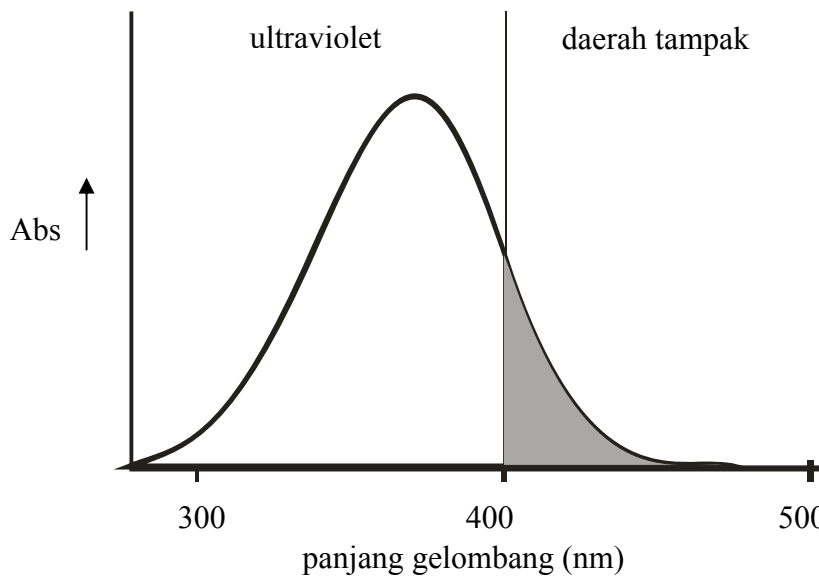
(dalam bagian kuning dari cahaya tampak). Jadi pentasena menyerap cahaya kuning dan memantulkan cahaya dengan panjang gelombang yang lain. Pentasena memiliki warna biru yang merupakan komplemen warna kuning. Demikian juga senyawa-senyawa yang lain dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Beberapa senyawa organik dan warna yang terjadi

(Fessenden dan Fessenden, 1995)

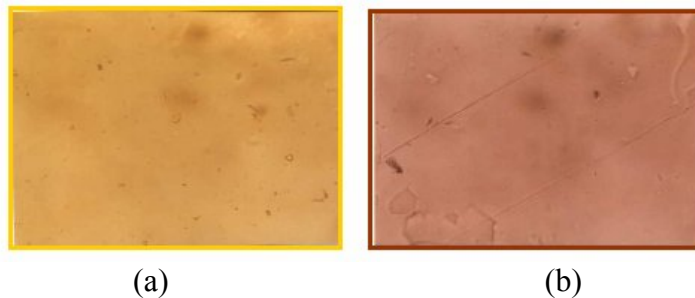
Senyawa yang memiliki daerah serapan pada daerah *UV* maka tidak terlihat secara visual penglihatan. Namun beberapa senyawa menampilkan warna kuning meskipun λ_{maks} nya berada pada daerah *UV*. Misalnya senyawa koronena yang memiliki λ_{maks} di daerah *UV*. Senyawa koronena berwarna kuning, warna ini disebabkan adanya ekor serapan yang masuk ke daerah nampak dan menyerap warna ungu ke biru. Gambar 4 memperlihatkan spektrum senyawa semacam ini.



Gambar 4 . Senyawa yang memiliki λ_{maks} di daerah *UV* namun dapat juga menyerap cahaya nampak. (Fessenden dan Fessenden, 1995)

Kromoionofor merupakan ionofor yang berwarna jika berikatan dengan ion logam target. Kromoionofor memiliki sifat baik jika memiliki absorptivitas molar besar ($\epsilon > 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) besar ($> 500 \text{ nm}$), dan perubahan warna yang mencolok ($\Delta\lambda_{\text{maks}} \geq \frac{1}{2}$ pita warna). Jika ionofor bukan suatu kromofor maka diperlukan sistem konjugasi dengan suatu kromofor untuk merekayasa perubahan warna yang tajam saat kompleksasi. Senyawa organik bahan aditif (*selektofor*) seperti garam-garam borat, asam sulfonat, diprikilamin terkadang perlu ditambahkan untuk meningkatkan selektifitas terhadap ion logam tertentu yang dikehendaki.

Neny, *et al.*, (2003) telah berhasil mensintesis sensor optik dengan PAR sebagai kromoinofornya. Sensor optik ini efektif terhadap penentuan logam Hg(II) yang ditandai dengan perbedaan warna ($\Delta\lambda$ besar) pada hasil optoda yang direaksikan dengan logam target. Perbedaan warna tersebut dapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. (a).Optoda-PAR sebelum bereaksi dengan logam Hg(II). (b).optoda-PAR setelah bereaksi dengan logam Hg(II)

Mekanisme suatu sensor optik (optoda) yang dapat membentuk warna saat terbentuk kompleks dengan logam dapat dijelaskan dengan model teori transfer elektron atau transisi elektronik dari ion logam ke ligan ionofor yang dikenal fenomena MLCT (*Metal to Ligan Charge Transfer*) dan dari ligan ionofor ke ion logam yang dikenal LMCT (*Ligan to Metal Charge Transfer*). Telah banyak dipelajari bahwa fenomena MLCT memiliki kegunaan besar sebagai pencatat *luminescen* pada optik sensor gas, sensor pH, teknologi *standpoint*, sensitiser pada *dye-sensitized photovoltaic cells*, dan material fotokatalis (Whittle, *et.al.*, 2001). MLCT meliputi absorpsi cahaya tampak, *photoluminescent*, dan *long lifetimes*. *Photoluminescent* pada kompleks europium dan terbium telah dapat dimanfaatkan untuk sensor optik pH (Blair, *et al.*, 2001). Sedangkan absorpsi cahaya tampak dapat dimanfaatkan untuk photodegradator senyawa organik kromofor (Hoffmann, *et al.*, 1995).

3. Ion Logam Zn(II) dan Cr(III)

Kation logam dapat bereaksi dengan ligan untuk membentuk kompleks. Dengan ligan netral logam akan membentuk kompleks bermuatan positif, sedangkan dengan ligan bermuatan negatif logam akan membentuk kompleks netral. Reaksi pembentukan kompleks sesuai dengan reaksi asam-basa Lewis, kation logam berperan sebagai asam Lewis yaitu sebagai akseptor pasangan elektron, sedangkan ligan berperan sebagai basa Lewis yaitu sebagai donor pasangan elektron. Pembentukan senyawa kompleks dapat juga terjadi karena donasi pasangan elektron dari ligan ke dalam orbital kosong ion pusat (Miessler

and Tarr, 1991 :271). Pada umumnya ion pusat merupakan ion-ion logam transisi karena masih memiliki orbital *d* dan *f* yang belum terisi penuh, sebagai akseptor pasangan elektron (Cotton, *et al.*, 1995 :226).

Logam seng mempunyai nomor atom 30 dan bermassa atom 65,38. memiliki konfigurasi elektron [Ar] 3d¹⁰ 4s², titik lebur 419,5 °C, titik didih 907 °C dan densitas 7,14 g cm⁻³ (pada 20 °C). Keelektronegativitasan 1,6 dan memiliki jari-jari atom 134 pm (Greenwood, *et al.*, 1988)

Kromium merupakan unsur dengan nomor atom 24 dan Ar 51,996. Memiliki konfigurasi elektron [Ar]3d⁵4s¹, titik lebur 1890°C, titik didih 2665°C dan densitas 7,19 grcm⁻³. Cr dalam persenyawaannya mempunyai bilangan oksidasi +2,+3,+6 (Palar, 1994).

Selain merupakan logam transisi, logam seng (Zn) dan kromium (Cr) merupakan logam berat yang terletak pada unsur-unsur golongan transisi. Logam berat merupakan logam yang bila terdapat dalam tubuh dapat menggantikan logam lain yang berfungsi sebagai *co-factor* enzim sehingga enzim tersebut tidak berfungsi sebagaimana mestinya. Keadaan ini akan mengakibatkan suatu metabolisme akan terganggu (Palar, 1994). Menurut Nordberg, *et al.*, (1986) logam berat jika sudah terserap ke dalam tubuh maka tidak dapat dihancurkan tetapi akan tetap tinggal di dalamnya hingga nantinya dibuang melalui proses ekskresi.

4. Spektra UV-Vis

Absorpsi cahaya ultraviolet atau cahaya tampak mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan transisi berenergi lebih tinggi. Energi yang diserap selanjutnya terbuang sebagai kalor, sebagai cahaya atau tersalurkan dalam reaksi kimia (misalnya isomerisasi atau reaksi-reaksi radikal bebas).

Absorpsi energi direkam sebagai absorban pada suatu panjang gelombang tertentu didefinisikan sebagai :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (4)$$

dimana, A = absorbansi

I_0 = intensitas berkas cahaya rujukan

I = intensitas berkas cahaya contoh

Absorpsi suatu senyawa pada panjang gelombang tertentu bertambah dengan banyaknya molekul yang mengalami transisi. Oleh karena itu, absorpsi tergantung pada struktur elektronik senyawa dan juga pada kepekatan contoh dan panjangnya sel contoh.

$$\epsilon = \frac{A}{cl} \dots\dots\dots (5)$$

dimana, ϵ = absorbtivitas molar

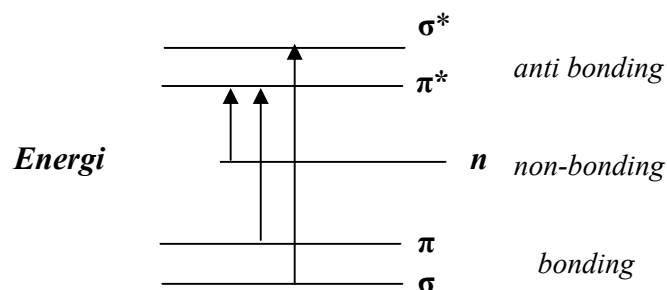
A = absorbansi

c = konsentrasi dalam M (mol/L)

l = panjang gelombang dalam cm

(Fessenden dan Fessenden, 1995).

Prinsip dasar spektroskopi UV-Vis adalah terjadinya transisi elektronik yang disebabkan penyerapan sinar UV-Vis yang mampu mengeksitasi elektron dari orbital yang kosong. Pada sebagian besar molekul, orbital molekul terisi pada tingkat energi terendah orbital σ yang berhubungan dengan ikatan σ , sedangkan orbital π berada pada tingkat energi yang lebih tinggi. Orbital non ikatan (n) yang mengandung elektron-elektron yang belum berpasangan berada pada tingkat energi yang lebih tinggi lagi, sedangkan orbital-orbital anti ikatan yang kosong yaitu σ^* dan π^* menempati tingkat energi yang tertinggi. Diagram kemungkinan transisi elektron molekul dapat dilihat pada gambar 6.



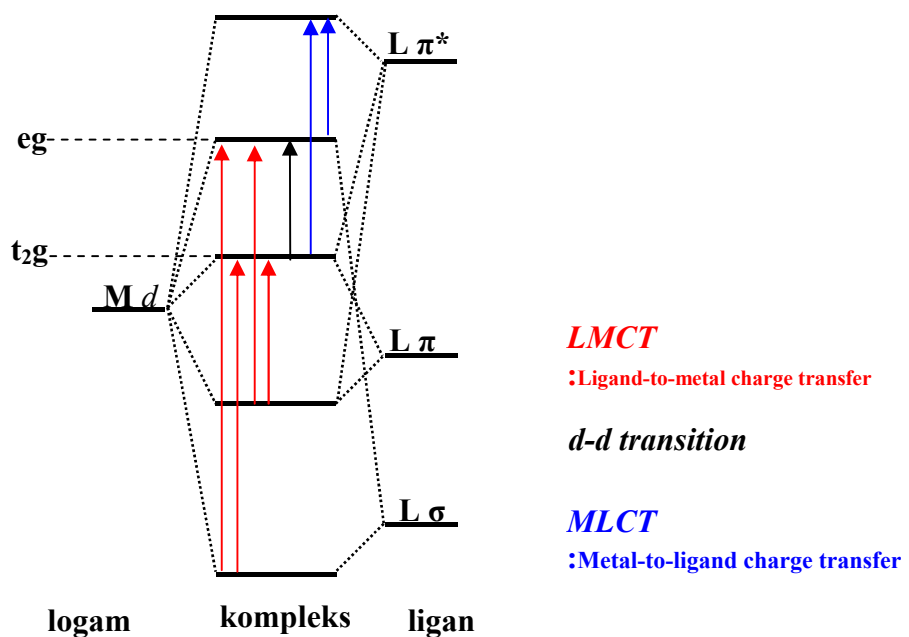
Gambar 6. Diagram kemungkinan transisi elektron suatu molekul (Palleros, 1991 : 707-708).

Absorpsi cahaya UV-Vis mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan dasar yang berenergi tinggi. Transisi ini memerlukan 40-300 kkal/mol. Panjang gelombang cahaya UV-Vis bergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang memerlukan energi yang lebih sedikit akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang. Senyawa yang menyerap cahaya pada daerah tampak (yaitu senyawa yang berwarna) mempunyai elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang UV yang lebih pendek.

Terdapat dua jenis pergeseran pada spektra UV-Vis, yaitu pergeseran ke panjang gelombang yang lebih besar disebut pergeseran merah (*red shift*), yaitu menuju tingkat energi yang lebih rendah, dan pergeseran ke panjang gelombang yang lebih pendek disebut pergeseran biru (*blue shift*), yaitu menuju ke tingkat energi yang lebih tinggi.

Unsur-unsur blok d mengabsorpsi pada daerah UV dan daerah tampak. Transisi 3d dan 4d mempunyai pita yang lebar dan umumnya terdeteksi dalam daerah tampak, puncak-puncak absorpsi dipengaruhi oleh lingkungan yang mengelilinginya. Sifat spektrum dari logam transisi meliputi transisi elektronik antara tingkat-tingkat energi yang berbeda pada orbital d. Dari teori medan kristal diketahui bahwa orbital t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , dan d_{xz}) dan orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) terpecah sebesar Δ dengan adanya ligan. Besarnya splitting (Δ) oleh ligan dapat berguna untuk meramalkan posisi puncak absorpsi untuk berbagai jenis kompleks dengan ligan-ligan di atas, bertambahnya Δ sesuai dengan bertambahnya kekuatan medan (Kopkar, 1990).

Spektrofotometri UV-Vis dalam kimia anorganik melibatkan transisi elektron pada kompleks metal dapat digambarkan pada gambar 7, diagram tipe transisi elektron MLCT dan LMCT.



Gambar 7. Diagram tipe transisi elektron MLCT dan LMCT (Shriver, *et al.*, 1990 : 441- 448)

Transisi dari t_{2g} ke e_g merupakan transisi yang terkecil dibandingkan transisi yang lain, transisi d-d tersebut merupakan transisi yang terlarang menurut hukum seleksi orbital dan serapan yang dihasilkan biasanya relatif lebih lemah. Jika ligan termasuk tipe π akseptor, maka jenis transisi kedua kemungkinan bisa terjadi (dari t_{2g} ke tingkat π^*). Transisi ini mengubah distribusi muatan metal-ligan, karena densitas elektron bergeser dari orbital dengan karakter logam yang tinggi ke orbital dengan karakter ligan yang tinggi. Karenanya, transisi ini merupakan pita *metal-to-ligand charge transfer* (MLCT). Dan hal itu diperbolehkan oleh aturan seleksi dan pita seperti itu cenderung kuat ($\epsilon = 10^3$ - 10^4 L/mol.cm), dan selalu ditemukan pada level energi yang lebih tinggi dari transisi $d \rightarrow d$.

5. Spektroskopi Infra Merah (IR)

Suatu molekul dapat menyerap energi sinar inframerah (IR) apabila gerakan vibrasi dan rotasi dari molekul tersebut menghasilkan perubahan netto momen dwikutubnya, sehingga medan listrik bolak-balik dari sinar inframerah

sama dengan frekuensi vibrasi alamiah dari molekul tersebut, maka sinar inframerah akan terserap molekul. Daerah sinar inframerah (IR) yang penting dalam penentuan struktur suatu senyawa berkisar antara 4000 cm^{-1} - 300 cm^{-1} (Silverstein dan Morrill, 1986; Kemp, 1987).

Ada dua macam gerakan vibrasi suatu molekul, yaitu vibrasi ulur dan vibrasi tekuk. Vibrasi ulur terdiri dari vibrasi simetri dan anti simetri sedangkan vibrasi tekuk terdiri dari vibrasi gunting (*scissoring*), goyang (*rocking*), kibas (*wagging*) dan putar (*twisting*) (Kemp, 1987). Frekuensi vibrasi ulur antara 2 atom dan ikatan yang menghubungkan dapat dihitung berdasarkan hukum Hooke (Kemp, 1987; Sastrohamidjojo, 1991). Berdasarkan hukum Hooke (persamaan 6) frekuensi vibrasi dapat berubah jika terjadi perubahan kekuatan (K) antar dua atom yang berikatan.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (6)$$

Keterangan :

ν	=	Frekuensi (det^{-1}).
K	=	Tetapan gaya untuk ikatan (N. m^{-1})
μ	=	Massa dua atom (kg)

Interpretasi serapan inframerah (IR) dari beberapa vibrasi gugus-gugus fungsi adalah sebagai berikut:

a. Vibrasi amin N – H.

Rentang N–H muncul pada kisaran $3500 - 3300\text{ cm}^{-1}$. Amin primer mempunyai dua serapan sedangkan amin sekunder mempunyai satu serapan. Amin tersier tidak memiliki rentang N–H. Vibrasi bengkok N–H pada amin primer menghasilkan serapan melebar pada kisaran $1640 - 1560\text{ cm}^{-1}$. Amin sekunder menyerap dekat 1600 cm^{-1} (Kemp, 1987; Sastrohamidjojo, 1991; Guzler dan Gremlich, 2001).

b. Vibrasi silikon-oksigen.

Vibrasi rentang Si-O pada senyawa yang mempunyai rumus $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ memberikan serapan yang jelas pada daerah $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$. vibrasi Si-O

teramati sebagai puncak serapan yang lebar dengan intensitas yang jelas (Sastrohamidjojo, 1991; Guzler dan Gremllich, 2001).

Bila atom oksigen gugus Si-O terikat pada atom karbon Si-O-CH₃, maka vibrasi rentang Si-O- menyerap dekat 1090 cm⁻¹. Jika substituen karbon adalah gugus etil maka puncak 1090 pecah menjadi duplet (Kemp, 1987).

c. Vibrasi C–C aromatik

Gugus C-C aromatik menunjukkan 2 atau 3 pita yang terlihat pada daerah sekitar 1600 cm⁻¹ (Kemp, 1987).

d. Vibrasi karbon–nitrogen siklik

Gugus C-N siklik mempunyai vibrasi ulur pada 1342-1266 cm⁻¹ (Silverstain, dan Morril, 1986). Vibrasi tekuk C–N yang terikat pada nitrogen hadir pada daerah 1390-1000 cm⁻¹ dan vibrasi ulur C–N yang terikat nitrogen muncul pada daerah 1460–1430 cm⁻¹ (Kemp, 1987; Sastrohamidjojo, 1991).

e. Vibrasi C–H aromatik

Gugus C–H aromatik mempunyai vibrasi ulur antara 3100 dan 3000 cm⁻¹ (Silverstain, *et al.*, 1986:111).

Gugus–gugus yang biasanya muncul tersebut terangkum pada tabel 2.

Tabel 2. Tabel gugus fungsi, frekuensi dan jenis vibrasi yang terjadi pada FTIR.

NO	Gugus fungsi	Frekuensi cm ⁻¹	Jenis Vibrasi	Keterangan
1	-CH ₃	2960	ulur C-H	
2	-(CH ₂)-	2925	ulur C-H	
		2850	ulr C-H	
		1470	tekuk C-H	
		720-725	goyang -(CH ₂)- _n	n≥4
		740-770	goyang -(CH ₂)- _n	n<4
3	-NH ₂ (amina primer)	3400-3500	ulur N-H	2 serapan
		1560-1640	tekuk N-H	
		700-850	tekuk N-H	duplet
4	-NH _(amina sekunder)	3310-3450	ulur N-H	1 serapan
5	-CN _(aromatik)	1266-1342	ulur C-N	

7	-SiCH ₃	2980	ulur Si-C	-
		1250-1275	tekuk Si-C	-
8	-SiOH	3200-3700	ulur O-H	
9	-SiO-CH ₃	1049-1088	ulur Si-O	
10	-SiO-Si	1030-1140	ulur Si-O-Si	Asimetri
11	-SiO-Si	450	tekuk Si-O-Si	keluar bidang
12	-OH	3600-3650	ulur O-H	monomer
		3200-3500	ulur O-H	
		1180-1260	ulur C-O	fenol
13	Aromatis	750-810	tekuk C-H	1,3 tersubstitusi
		1580-1630	ulur C-C	
		1640-1680	ulur C=C	seperti alkena

(Silverstein, 1984:128-134) (Palleros,1991 : 686-688)

6. Atomic Absorbtion Spectroscopi (AAS)

Prinsip dari spektrofotometri adalah terjadinya interaksi antara energi dan materi. Pada spektroskopi serapan atom terjadi penyerapan energi oleh atom sehingga atom mengalami transisi elektronik dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi. Dalam metode ini, analisa didasarkan pada pengukuran intensitas sinar yang diserap oleh atom sehingga terjadi eksitasi. Untuk dapat terjadinya proses absorpsi atom diperlukan sumber radiasi monokromatik dan alat untuk menguapkan sampel sehingga diperoleh atom dalam keadaan dasar dari unsur yang diinginkan. Spektrofotometri serapan atom merupakan metode analisis yang tepat untuk analisis analit terutama logam-logam dengan konsentrasi rendah (Pecsok, 1976).

Atomic Absorbtion Spectroscopi (AAS) adalah spektroskopi yang berprinsip pada serapan cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unturnya. Cahaya pada panjang gelombang tersebut mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi

energi, terdapat lebih banyak energi yang akan dinaikkan dari keadaan dasar ke keadaan eksitasi dengan tingkat eksitasi yang bermacam-macam.

Instrumen AAS meliputi *Hollow Cathode Lamp* sebagai sumber energi, flame untuk menguapkan sampel menjadi atom. Monokromator sebagai filter garis absorbansi, detektor dan amplifier sebagai pencatat pengukuran. AAS bekerja berdasar pada penguapan larutan sampel, kemudian logam yang terkandung di dalamnya diubah menjadi atom bebas. Atom tersebut mengabsorpsi radiasi dari sumber cahaya yang dipancarkan oleh lampu katoda (*Hollow Cathode Lamp*) yang mengandung energi radiasi yang sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron atom. *Hollow Cathode Lamp* sebagai sumber sinar pada AAS akan menghilangkan kelemahan yang disebabkan oleh *self absorpsi* yaitu kecenderungan atom-atom pada ground state untuk menyerap energi yang dipancarkan oleh atom tereksitasi ketika kembali ke keadaan *ground state*.

Beberapa logam yang terkandung dalam sampel dapat ditentukan secara langsung dengan menggunakan AAS, tetapi ada beberapa gangguan kimia yang menyebabkan sampel harus diperlakukan khusus terlebih dahulu. Gangguan kimia disebabkan oleh berkurangnya penyerapan loncatan atom dalam kombinasi molekul dalam flame. Hal ini terjadi karena flame tidak cukup panas untuk memecah molekul atau pada saat pemecahan atom, dioksidasi segera menjadi senyawa yang tidak terpecah segera pada temperatur flame. Beberapa gangguan dapat dikurangi atau dihilangkan dengan penambahan elemen atau senyawa khusus pada larutan sampel. Beberapa gangguan kimia antara lain:

a. Pembentukan senyawa stabil

Pembentukan senyawa stabil menyebabkan disosiasi analit tidak bercampur. Gangguan kimia ini dapat diatasi dengan menaikkan suhu nyala, menggunakan zat pembebas (*releasing agent*) dan ekstraksi analit atau unsur pengganggu.

b. Ionisasi

Ionisasi dapat dicegah dengan menambahkan ion yang lebih mudah terionisasi untuk menahan ionisasi analit.

Unsur-unsur yang dapat ditentukan dengan AAS lebih dari 60 unsur logam atau metalloid dengan konsentrasi antara 1 ppm sampai 10 ppm. Setiap unsur logam yang dideteksi menggunakan AAS mempunyai kondisi optimum yang berbeda-beda.

7. Differential Thermal Analysis (DTA)

Analisis termal adalah suatu teknik untuk menentukan sifat fisika dan kimia dari suatu bahan, campuran atau komponen reaksi sebagai fungsi temperatur dan waktu. DTA termasuk sebagai salah satu metode pengukuran termal. DTA secara luas digunakan untuk menyelidiki dan mengetahui sifat polimer. Metode ini juga digunakan untuk mengetahui perubahan sifat fisika dan kimia bahan polimer, dengan catatan suhunya harus besar karena polimer murni merupakan campuran homolog dan bukan hanya terdiri dari satu bahan tunggal.

Termogram DTA juga dapat digunakan untuk menyelidiki sifat termal senyawa anorganik murni sebaik zat anorganik seperti silikat, ferrit, lempung, oksida, keramik katalis dan glass. Informasi yang diberikan meliputi peleburan desolvasi, dehidrasi, oksidasi, reduksi, adsorpsi dan reaksi *solid-state* (Skoog, Holler dan Nieman, 1998).

DTA dapat juga mendeteksi gejala-gejala yang lain seperti transisi polimorfis (perubahan bentuk) yang tidak melibatkan perubahan berat. Transisi fase polimorfis biasa dipelajari dengan mudah dan akurat dengan DTA, karena banyak sifat fisika dan kimia pada sampel-sampel tertentu dapat dimodifikasikan atau dirubah seluruhnya dengan transisi fase ini, misalnya penambahan material untuk mendapatkan sifat material yang diinginkan.

Gejala-gejala yang terjadi pada DTA dapat digunakan untuk tujuan karakterisasi maupun analisis material, jika suatu sampel tidak diketahui identitasnya tentu tidak mungkin dapat diidentifikasi hanya dengan DTA saja, tetapi DTA sangat bermanfaat untuk mengelompokkan golongan-golongan material.

Pengukuran dari DTA adalah mengukur perbedaan temperatur yang timbul antara sampel dan standar sebagai akibat dari pemanasan bersama pada

laju pemanasan yang dikendalikan. Pada DTA panas yang dipancarkan oleh sistem diselidiki dengan mengukur perbedaan temperatur antara sistem dan senyawa pembanding inert (alumina, aluminium, silikon karbida, gelas, platinum), jika temperatur keduanya dinaikkan dengan kecepatan sama dan konstan.

Prinsip kerja DTA adalah sebagai berikut, temperatur sampel dan zat pembanding dipanaskan pada temperatur konstan maka pada zat pembanding akan terjadi kenaikan temperatur sesuai dengan kenaikan temperatur yang mengenainya, sementara itu pada sampel akan terjadi kenaikan atau penurunan temperatur pada batas tertentu sesuai dengan peristiwa yang terjadi pada sampel. Jika perubahan pada sampel telah sempurna maka temperatur sampel akan konstan kembali, seiring dengan zat pembandingnya.

Ketika peristiwa yang terjadi adalah proses eksotermal, maka panas akan dilepaskan oleh sampel sehingga dalam sampel akan terjadi kenaikan temperatur yang ditandai dengan suatu puncak maksimum pada kurva DTA. Puncak maksimum ($\Delta T > 0$) merupakan puncak eksoterm yang biasa dihasilkan pada reaksi kimia terutama reaksi oksidasi seperti oksidasi udara atau oksigen, polimerisasi dan reaksi katalitik. Adsorpsi dan kristalisasi secara umum juga merupakan reaksi eksoterm.

Apabila perubahan yang terjadi pada sampel adalah proses endotermal maka akan terjadi penyerapan panas oleh sampel yang ditandai dengan penurunan temperatur dari sampel sehingga kurva DTA yang diperoleh adalah sebagai puncak minimum. Puncak endoterm menghasilkan puncak minimum ($\Delta T < 0$). Contoh dari endotermal adalah perubahan fisika seperti penguapan, sublimasi, absorpsi dan desorpsi. Termogram endotermal akan menghasilkan puncak yang tajam pada perubahan dalam kekristalan / proses kekristalan dan puncak akan melebar pada reaksi dehidrasi. Kondisi ini bersifat transisi karena setelah reaksi berjalan lengkap termogram akan menunjukkan $\Delta T = 0$ (Dood, *et al.*, 1987)

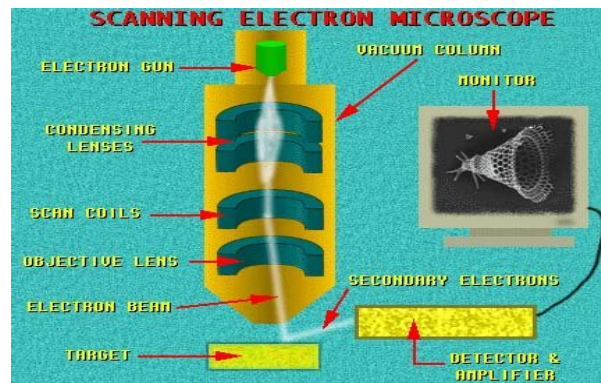
8. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM adalah mikroskop yang memfokuskan sinar elektron (*electron beam*) di permukaan obyek dan mengambil gambarnya dengan mendeteksi elektron yang muncul dipermukaan. SEM dengan sinar elektron yang terfokus digerakkan ke seluruh bagian permukaan sampel dengan menggunakan koil pembelok sinar (*deflection coil*), sehingga obyek dapat diamati dengan pembesaran yang lebih baik. Elektron yang diamati bukan elektron dari sinar elektron yang dipancarkan tetapi elektron yang berasal dari dalam obyek yang diamati. Sehingga untuk menghindari penumpukan elektron (hal ini menyebabkan *charging* dimana obyek terlihat terang benderang sehingga tidak mungkin melakukan pengamatan) di permukaan obyek diperlukan *grounding*, dengan kata lain permukaan obyek harus bersifat konduktif (dapat mengalirkan elektron) agar elektron yang menumpuk dapat dialirkan. Untuk obyek yang tidak konduktif hal ini dapat diatasi dengan melapisi permukaan obyek tersebut dengan karbon, emas atau platina setipis mungkin.

SEM mampu menghasilkan resolusi tinggi dari gambaran suatu permukaan sampel. Oleh karena itu gambar yang dihasilkan oleh SEM mempunyai karakteristik secara kualitatif dalam 3 dimensi dan hal ini sangat berguna untuk menentukan struktur permukaan dari sampel. Gambaran yang dihasilkan oleh SEM biasanya mempunyai perbesaran antara 10 sampai 200.000 kali dengan kekuatan resolusi antara 4 sampai 10 nm (40 – 100 Angstrom) (www.mse.astate.edu/microscopy). Bahkan SEMmodern saat ini mampu melakukan perbesaran hingga 400.000 kali atau sama dengan kekuatan resolusi hingga 1 nm.

SEM dapat diaplikasikan pada evaluasi material seperti kekasaran permukaan, porositas, distribusi ukuran partikel dan homogenitas material. Dalam SEM, seberkas elektron difokuskan secara berturut-turut dengan lensa sehingga berkas itu akan mempunyai ukuran sampai 5 nm. Berkas itu kemudian akan melewati lensa obyektif, dimana pasangan koil akan menyimpang pada daerah permukaan sampel. Elektron primer akan mengenai permukaan yang tidak elastis yang dihamburkan oleh atom dalam sampel. Karena hamburan ini, berkas elektron primer akan menyebar secara merata dan masuk dalam sampel kira-kira 1 μm di

permukaan sampel. Interaksi inilah yang akan dideteksi dan akan menghasilkan suatu gambaran. Serangkaian alat SEM dapat dilihat pada gambar 8.



Gambar 8. *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

(www.mos.org/sln/SEM/Works.html)

B. Kerangka Pemikiran

Optoda adalah salah satu sensor kimia modern pada bidang kimia analitik yang telah memanfaatkan bidang polimer anorganik. Platisier adalah bagian dari material sensor optik (optoda) selain matrik dan ionofor/kromoionofor. Platisier berfungsi merubah sifat lipofilik dari material sensor optik sehingga diperoleh hasil yang tidak mudah runtuh atau retak-retak saat digunakan. Tetapi permasalahan yang muncul pada penggunaan bahan platisier yang terlalu banyak, akan mengurangi penggunaan material yang dihasilkan disamping harga platisier biasanya relatif mahal.

Pada sintesis material sensor optik, kekuatan ikatan antara senyawa organik dengan material pendukung suatu material anorganik, dapat direkayasa dengan penggabungan secara kimia menggunakan senyawa silil (*silylating agent*). Fungsi sebuah platisier dapat digantikan dengan senyawa silil yang memiliki peranan ganda. Senyawa silil dapat berperan sebagai platisier, penghubung dengan matrik secara ikatan kimia, pemegang senyawa aktif ionofor dan penyedia gugus pengikat ion logam tambahan. Senyawa silil dapat menggunakan beberapa jenis monomer yang memiliki gugus samping rantai alkil dan gugus fungsional pengikat ion logam.

Aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dan n-oktiltrietoksisilan (OTES) merupakan senyawa *silil* yang memiliki kelebihan-kelebihan tersebut. Keberadaan gugus hidrokarbonnya dapat berperan sebagai plastisiser, gugus –OR dapat bereaksi membentuk ikatan yang kuat dengan substrat dan senyawa silil APTS-OTES merupakan senyawa metastabil yang sangat mungkin untuk mengadakan ikatan dengan ligan-ligan turunan piridin membentuk hibrid anorganik-organik. Senyawa organik ionofor 4-(2-piridilazo)-1,3-benzenadiol (PAR) memiliki beberapa gugus amina dan gugus hidroksil yang dimungkinkan dapat mengadakan hibrid dengan sol-gel APTS-OTES, sehingga mengalami perubahan karakter. PAR merupakan *kromoionofor* yang dapat berperan sebagai ligan, karena memiliki pasangan elektron bebas yang dapat didonorkan pada logam-logam transisi membentuk suatu kompleks.

Logam Zn(II) dan Cr(III) secara teoritis dapat membentuk kompleks dengan PAR. Hal ini dikarenakan PAR memiliki gugus pengikat logam –OH, –N=N–, dan –N= yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan logam Zn(II) dan Cr(III) secara khelat. Reaksi pembentukan kompleks sesuai dengan reaksi asam-basa Lewis, kation logam berperan sebagai asam Lewis yaitu sebagai akseptor pasangan elektron, sedangkan ligan berperan sebagai basa Lewis yaitu sebagai donor pasangan elektron.

Dengan mempelajari perubahan sifat fisis dan mekanisme material baru dari senyawa kompleks ini maka dapat dipelajari keunggulan material optoda yang terbentuk. Seperti perubahan respon terhadap cahaya UV-Vis, respon terhadap ion-ion logam transisi dan tingkat fleksibilitas, maka material baru yang diperoleh dapat diarahkan sebagai material sensor optik.

C. Hipotesis

Berdasarkan kerangka pemikiran di atas dapat diajukan hipotesis sebagai berikut :

1. Sintesis material sensor optik baru dari aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dan n-oktiltrietoksisilan (OTES) melalui kombinasi proses sol gel dan

evaporasi bersubstrat glass silika dengan penambahan kromoionofor 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) tanpa plastisiser dapat dilakukan.

2. Material sensor optik baru yang dihasilkan dapat diaplikasikan sebagai sensor optik ion logam Zn(II) dan Cr(III).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Metode Penelitian

Penelitian ini merupakan studi kerja hasil sintesis lapis tipis optoda melalui mekanisme sol-gel aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dan n-oktiltrietoksisilan (OTES) membentuk matrik APTS-OTES dengan penambahan kromofor berupa PAR. Penambahan kromofor 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR) dilakukan dengan mencelupkan matrik ke dalam larutan PAR. Optoda (APTS-OTES-PAR) yang terbentuk digunakan sebagai sensor optik ion logam Zn(II) dan Cr(III). Metode penelitian yang digunakan yaitu metode eksperimental secara laboratories.

Karakterisasi yang dilakukan terhadap matrik APTS-OTES meliputi karakterisasi kisaran serapan panjang gelombang UV-Vis, karakterisasi gugus fungsional dengan FTIR, analisis morfologi material dengan SEM. Sedangkan karakterisasi optoda (APTS-OTES-PAR) meliputi analisis serapan/adsorpsi material optoda terhadap logam dengan AAS, karakterisasi serapan panjang gelombang dengan spektrometer UV-Vis, karakterisasi gugus fungsional dengan FTIR dan analisis fleksibilitas dengan DTA.

B. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Dasar F-MIPA dan Sub. Laboratorium Biologi Laboratorium Pusat Universitas Sebelas Maret yang dimulai pada bulan Mei 2005 sampai Mei 2006. Karakterisasi dengan Uv-Vis dilaksanakan di Sub. Laboratorium Biologi Laboratorium Pusat Universitas Sebelas Maret. Analisis AAS dan FTIR dilakukan di Laboratorium Anorganik Universitas Gajah Mada dan analisis SEM dilakukan di Lab. Teknik Material, Jurusan Teknik Industri Institut Teknologi Bandung.

C. Alat dan Bahan

1. Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- a. pH meter
- b. Hot Plate
- c. Statif dan klem
- d. Strirrer magnetic *Cole Parmer model 4658*
- e. Neraca analitis *Sartorius BP 110* (maksimum 110 g; minimum 0,001 g)
- f. Ultra Violet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) *Double Beam Shimadzu 1601PC*
- g. Thermocouple *Fluke 51/52 II*
- h. Spektrofotometer serapan atom (AAS) *Hitachi model z-8000*
- i. Fourier Transform Infrared (FTIR) *Shimadzu model 8201 PC*
- j. Scanning Electron Microscope (SEM) *Jeol JSM-6360LA*
- k. Differential Thermal Analysis (DTA) *Shimadzu DTA-50*
- l. Furnace *Barnstead Thermolyne 1300*
- m. Pipet ukur digital 1µl - 1 mL
- n. Oven *Fischer Scientific*
- o. Alat-alat gelas

2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan meliputi:

- a. Aminopropiltrimetoksisilan (APTS), (Aldrich)
- b. n-oktiltrietoksisilan (OTES), (Aldrich)
- c. 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR), (Aldrich)
- d. plat kaca silika ukuran 4 cm x 2,5 cm x 0,1 cm
- e. Tabung gas Nitrogen (N₂)
- f. KOH (Merck)
- g. HCl (Merck)
- h. Akuades
- i. ZnCl₂ (Merck)
- j. CrCl₃ (Merck)
- k. NH₄OH 0.05 M (Merck)

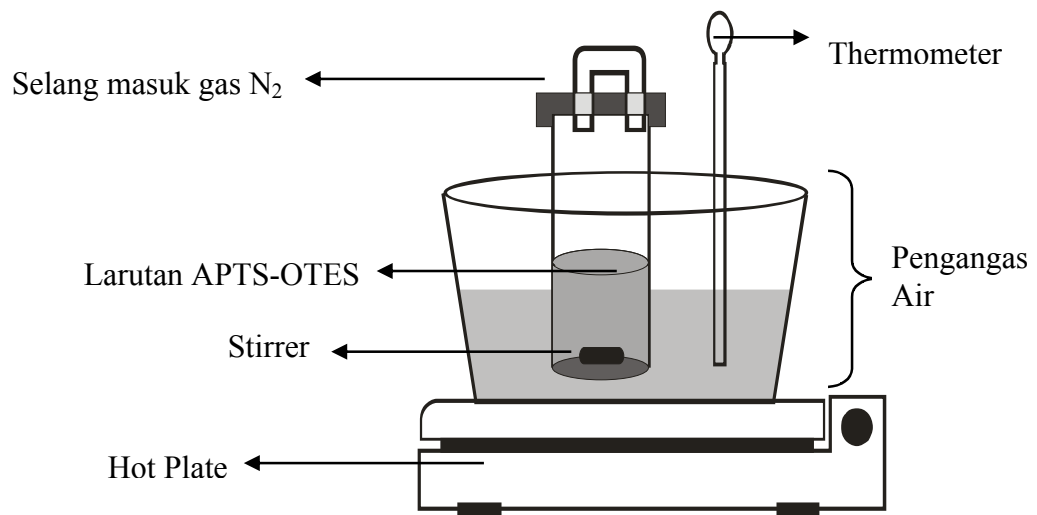
- l. MeOH (Merck)
- m. Larutan Buffer pH 1, 3, 5, 7, 9 dan 13

D. Prosedur Penelitian

1. Matrik APTS-OTES

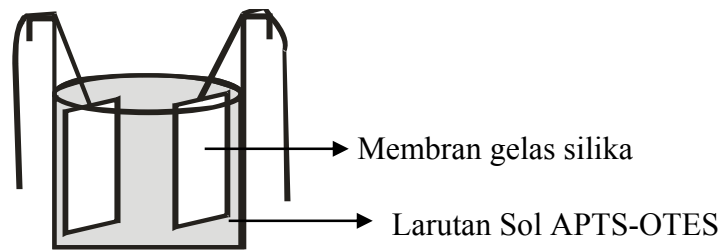
a. Sintesis matrik APTS-OTES bermembran glass silika

Sintesis matrik dimulai dengan mencampurkan 8,2 mL OTES dan 3 mL APTS dalam 20 mL metanol dengan katalis NH_4OH 0,05 M sebanyak 5 mL. Larutan dialiri N_2 selama 10 menit untuk menekan oksigen keluar sistem, selanjutnya distirer dengan kecepatan ± 200 rpm disertai pemanasan pada suhu 70°C hingga terbentuk sol (selama ± 12 jam). Desain alat proses pembentukan sol-gel antara APTS dan OTES dapat dilihat pada gambar 9.



Gambar 9 . Desain alat pembentuk sol-gel APTS-OTES

Plat kaca silika yang telah direndam dalam $\text{KOH}/_{\text{MeOH}}$ sehari semalam, diuapkan perlahan-lahan kemudian dicuci dengan H_2O dan dikeringkan. Plat kaca tersebut dicelupkan (*dipping*) dalam sol polimer APTS-OTES yang telah terbentuk. Setting pembentukan lapis tipis sol-gel pada matrik silika dapat dilihat pada gambar 10.



Gambar 10. Pembuatan lapis tipis sol-gel pada matrik gelas silika

b. Karakterisasi Matrik

1. Analisis respon optik

Analisis respon optik dilakukan dengan mengukur λ_{maks} matrik APTS-OTES menggunakan spektrometer UV-Vis pada daerah 200 nm-800 nm.

2. Analisis Tingkat Fleksibilitas Membran Sensor

Analisis tingkat fleksibilitas material sensor dilakukan dengan mengestimasi nilai Tg dengan menggunakan DTA. Nilai Tg biasanya ditunjukkan dari peak eksotermis tidak terlalu tajam setelah proses pelepasan pelarut yang terperap. (Nilai Tg merupakan fenomena fisis sehingga dengan proses pendinginan terkontrol dapat ditunjukkan peak endotermis, kebalikan dari proses transisi gelas dari rigid ke fleksibel; sedangkan proses pelepasan pelarut tidak bersifat reversibel).

3. Analisis morfologi

Matrik APTS-OTES dianalisis secara melintang menggunakan SEM dengan perbesaran 250x.

4. Analisis gugus-gugus fungsi

OTES, APTS dan matrik APTS-OTES masing-masing sampel ditimbang 10 mg dan dihaluskan dengan 100 mg KBr pelet, lalu dianalisis dengan FTIR pada daerah bilangan gelombang 300-4000 cm^{-1} .

2. Studi Respon Optik PAR dan Kompleks Ion Logam-PAR

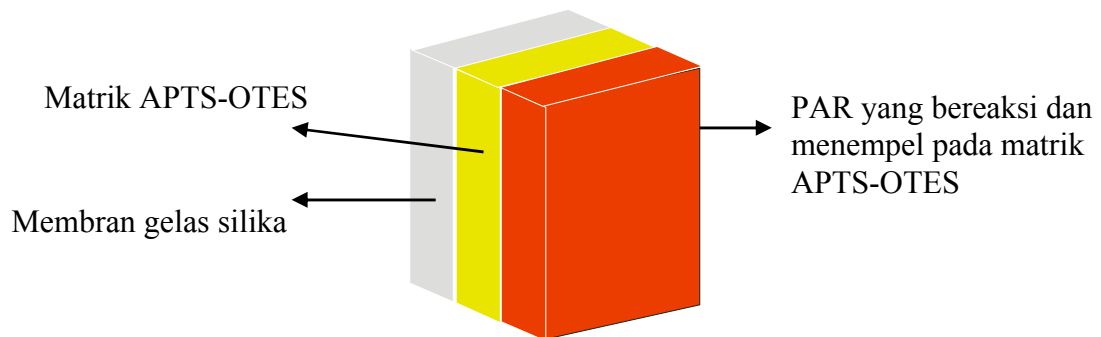
Respon optik PAR dipelajari dengan menganalisis larutan PAR 10^{-4}M dalam MeOH dianalisis menggunakan spektrometer UV-Vis pada daerah 200-800 nm. Sedangkan respon optik kompleks ion logam Zn(II) dan Cr(III) dengan PAR

dilakukan dengan mencampurkan larutan PAR 10 mL dengan larutan Zn(II) dan Cr(III) masing-masing 10 ml pada konsentrasi yang sama 10^{-4} M (perbandingan mol logam : mol PAR adalah 1:1) dalam pelarut MeOH. Kemudian larutan kompleks Zn(II)-PAR dan Cr(III)-PAR dianalisis serapan panjang gelombangnya menggunakan spektrometer UV-Vis pada daerah 300 nm-800 nm.

3. Optoda APTS-OTES-PAR

a. Sintesis Optoda

Sejumlah *ionofore dye* 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) sebanyak 0,021 gram dilarutkan dalam 100 mL pelarut metanol, sehingga terbentuk larutan induk PAR 10^{-2} M. Larutan induk tersebut kemudian diencerkan hingga 10^{-4} M. Matrik APTS-OTES kemudian direndam pada larutan PAR 10^{-4} M tersebut selama ± 24 jam. Kemudian diangkat dan dikeringkan dengan pemanasan bertahap (*furnace*) sampai suhu 70°C ($10^{\circ}/\text{menit}$). Gambaran optoda secara jelas dapat dilihat pada gambar 11.



Gambar 11 . Skema Optoda dan bagian-bagiannya.

b. Karakterisasi Optoda

1. Analisis gugus-gugus fungsi pada APTS-OTES-PAR

Sampel PAR dan APTS-OTES-PAR masing-masing ditimbang 10 mg dan dihaluskan dengan 100 mg KBr pelet lalu dianalisis dengan FTIR pada daerah bilangan gelombang $300-4000\text{ cm}^{-1}$.

2. Analisis respon optik optoda

Optoda (APTS-OTES-PAR) diukur panjang gelombangnya menggunakan spektrometer UV-Vis pada daerah 200 nm-800 nm..

4. Studi Kerja Optoda terhadap Ion Logam Zn(II) dan Cr(III)

a. Penentuan Perubahan Panjang Gelombang Maksimum ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$).

Optoda yang telah terbentuk dikontakan (dicelupkan) dalam larutan analit logam Zn(II) dan Cr(III) dengan konsentrasi 10^{-4}M , dengan berbagai variasi waktu pencelupan. Optoda yang telah dicelupkan dimasukkan dalam kuvet padat spektrometer UV-Vis pada daerah 300 nm-800nm. Lalu dibuat grafik panjang gelombang (nm) *versus* waktu kontak.

b. Penentuan Konstanta Ekstraksi (K_{eks}) dan Selektivitas (α)

Larutan standar Zn(II) dibuat dengan variasi konsentrasi 1, 2, 3, 4, 6 dan 8 ppm kemudian diukur dengan AAS. Sedangkan larutan standar Cr(II) dibuat dengan variasi konsentrasi 1, 2, 3, 4, 6 dan 8 ppm kemudian diukur dengan AAS (Vogel, 1978). Optoda dikontakan pada larutan sampel Zn(II) dan Cr(III) masing-masing 10 ppm dalam H_2O selama 10 detik. Kemudian sisa larutan logam difase air dianalisis dengan AAS. Konsentrasi ion logam pada optoda didapat dari selisih konsentrasi logam awal dengan konsentrasi logam fase air.

Penentuan harga (K_{eks}) dilakukan menggunakan AAS dengan cara menentukan konsentrasi ion logam pada membran sensor dan konsentrasi ion logam pada fase air eksternal setelah proses penyerapan ion logam selesai dikerjakan. Harga K_{eks} adalah angka perbandingan antara spesies analit yang ada pada material sensor dan spesies analit yang ada di fase air eksternal, sesuai persamaan 2. Selektivitas α dapat diukur dari perbedaan harga K_{eks} (konstanta ekstraksi total) antara spesies analit satu dengan spesies analit yang lain sesuai persamaan 3.

5. Regenerasi Lapis Tipis Optoda

Regenerasi material sensor dilakukan dengan mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Amiet, *et al.*, (2001). Lapis tipis optoda yang telah digunakan, diregenerasi dengan cara merendamkannya dalam larutan HCl 1 M selama 2 menit. Kemudian lapis tipis material sensor discan dengan UV-Vis

pada daerah 300–800nm untuk mengetahui pergeseran λ_{maks} yang selanjutnya dibandingkan dengan λ_{maks} dari membran (silika-APTS-OTES).

E. Teknik Pengumpulan dan Analisis Data

1. Pengumpulan Data

Data-data yang diambil untuk karakterisasi dalam percobaan ini adalah spektra absorbansi dan panjang gelombang dari matrik APTS-OTES, larutan PAR-Zn(II), larutan PAR-Cr(III), optoda (APTS-OTES-PAR), dan optoda yang telah diaplikasikan pada logam Zn(II) dan Cr(III) dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis. Bentuk morfologi matrik dari SEM. Spektra gugus-gugus fungsi utama dari spektrometer FTIR sehingga dapat diperkirakan mekanisme ikatan yang terjadi pada OTES dengan APTS dan APTS-OTES dengan PAR. Data konsentrasi ion logam Zn(II) dan Cr(III) yang telah terserap optoda dari AAS. Grafik pengaruh termal terhadap material matrik (APTS-OTES) dari DTA

2. Analisis Data

Data spektrometer Uv-vis digunakan untuk mengetahui respon optik matrik (APTS-OTES) dan optoda (APTS-OTES-PAR). Studi PAR sebagai *kromofor* dengan melihat serapan λ_{maks} pada daerah visibel dan absorptivitas molar (ϵ) PAR. Harga absorptivitas molar (ϵ) PAR yang besar menunjukkan baiknya zat tersebut untuk dijadikan kromofor dalam optoda. Data spektra larutan PAR-Zn dan PAR-Cr digunakan sebagai studi respon optik kompleks PAR-ion logam yang dilakukan dengan menghitung $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ senyawa kompleks relatif terhadap λ PAR. Makin besar $\Delta\lambda_{\text{maks}}$, maka respon optik yang dihasilkan semakin baik. Data ini dapat juga untuk mencari harga absorptivitas molar kompleksnya (ϵ kompleks).

Spektra Uv-Vis pengontakan optoda dengan ion logam dibuat grafik λ_{maks} (nm) *versus* waktu kontak dan grafik absorbansi *versus* waktu untuk mengetahui waktu efektif dari optoda terhadap ion logam Zn(II) dan Cr(III). Data spektrofotometer FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi utama yang muncul sehingga dapat diperkirakan mekanisme ikatan yang terjadi pada

OTES dengan APTS dan APTS-OTES dengan PAR Dengan SEM dapat diperkirakan bentuk morfologi dan ketebalan lapis tipis APTS-OTES pada kaca silika.

Untuk mengetahui pengaruh termal terhadap material sensor optik yang terbentuk, dengan menggunakan DTA. Membandingkan pengaruh termal terhadap material, seperti pelepasan sisa pelarut dan air yang terjerap, transisi gelas (T_g), proses dehidroksilasi yang ditunjukkan oleh kurva eksotermis dan endotermis.

Data AAS dianalisis dengan menggunakan AAS untuk mengetahui kandungan ion logam Zn(II) dan Cr(III) yang teradsorpsi dalam material optoda serta untuk menentukan efektifitas material optoda terhadap adsorpsi ion logam, dengan cara menghitung nilai konstanta ekstraksi. Konstanta ekstraksi menunjukkan perbandingan banyaknya zat analit yang berhasil terabsorb dalam optoda dengan logam yang berada dalam fase cair. Harga selektifitas (α) didapat dari membandingkan K_{eks} analit satu dengan yang lainnya. Harga selektifitas (α) ini menunjukkan selektivitas optoda bila dalam satu sistem terdapat dua atau lebih jenis analit.

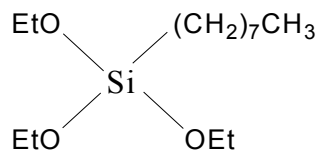
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

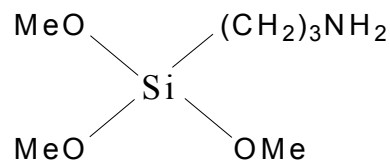
A. Matrik APTS-OTES

1. Sintesis Matrik APTS-OTES

Optoda sebagai material sensor optik terdiri dari tiga bagian penting yaitu substrat kaca silika, matrik sebagai material penopang *kromoionofor* dan PAR sebagai *kromoionofor*. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan matrik dari bahan trietoksioktilsilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS) melalui proses sol-gel menggunakan katalis basa NH_4OH . Percobaan ini diawali dengan melarutkan APTS dan OTES dalam pelarut metanol (CH_3OH) dengan ditambah katalis NH_4OH . Campuran distirer dan dialiri gas Nitrogen untuk menekan oksigen keluar dari sistem, dengan disertai pemanasan hingga larutan homogen dan terbentuk sol. Struktur bahan pembentuk matrik APTS dan OTES dapat dilihat pada gambar 12.



Oktiltrietoksisilan (**OTES**)



Aminopropiltrimetoksisilan (**APTS**)

Gambar 12. Struktur OTES dan APTS sebagai bahan pembentuk matrik

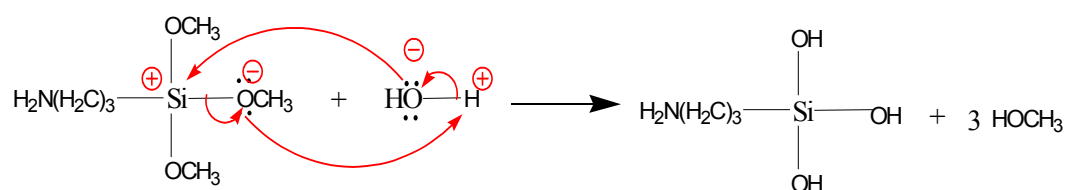
Proses pembentukan sol berlangsung selama ± 12 jam. Larutan yang telah berubah menjadi sol ditandai dengan perubahan warna yang semula bening menjadi putih keruh. Kemudian substrat kaca silika dicelupkan dalam sol dan didiamkan hingga terbentuk gel.

Proses pembentukan matrik menggunakan metode sol-gel karena teknik ini relatif lebih mudah untuk mengimobilisasi reagen dalam matrik yang stabil dan merupakan material yang transparan secara optik, stabil, bersifat permeable

dibandingkan polimer organik (Collinson, *et al.*, 2000). Keuntungan lainnya dari sol-gel adalah sifat transparan, stabil terhadap suhu dan membentuk lapisan yang stabil pada berbagai substrat seperti polimer foil, kertas, logam atau kayu. Sehingga aplikasi sol-gel sangat tepat dalam pembuatan material pendukung optoda (Podbielska and Jarza, 2005).

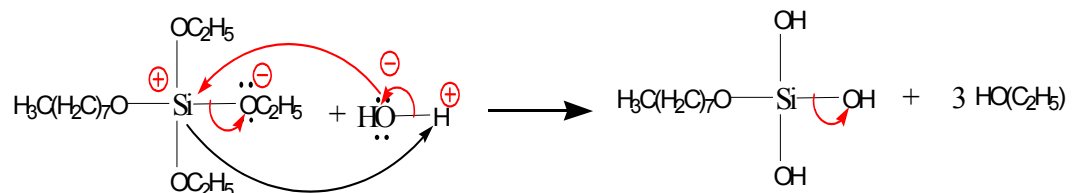
Pada reaksi sol-gel ini digunakan pelarut metanol yang bersifat polar dan merupakan pelarut organik. Hal ini karena APTS dan OTES cenderung bersifat polar karena mengandung gugus –OR yang terikat pada Si. Walaupun ada gugus non-polarnya yaitu ikatan –Si–CH₂–, dimana ikatan Si–C adalah ikatan yang sangat stabil, sangat non-polar dan hidrofobik.

Pada reaksi pembentukan sol-gel ini melibatkan tiga reaksi yaitu reaksi hidrolisis, kondensasi dan polimerisasi. Ketiga reaksi ini sangat tergantung pada pH yang mempengaruhi sifat-sifat porositas gel yang terbentuk. Reaksi hidrolisis dapat terjadi baik pada kondisi asam atau basa, sedangkan pada pH 7 reaksi yang terjadi dominan kondensasi. Sedangkan polimerisasi sol-gel biasanya memerlukan katalis asam atau katalis basa. Pada percobaan ini digunakan katalis NH₄OH (katalis basa) karena penggunaan katalis basa pada reaksi sol-gel memberikan produk kondensasi lebih banyak dibandingkan penggunaan katalis asam. Sehingga akan diperoleh lapis tipis dengan porositas yang tinggi.



aminopropiltrimetoksisilan (APTS)

aminopropiltriidroksisilan



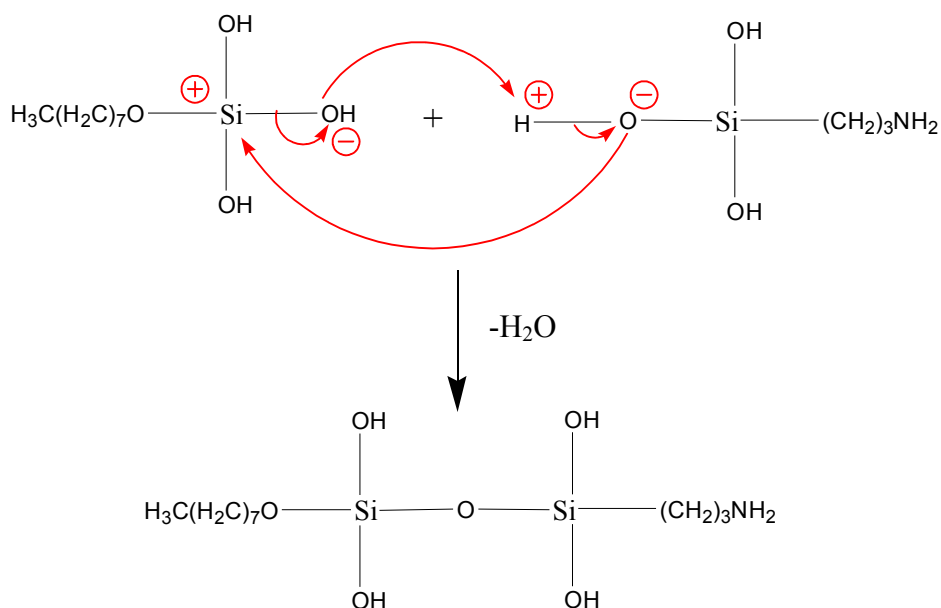
trietoksioktilsilan (OTES)

trihidroksioktilsilan

Gambar 13. Kemungkinan reaksi penggantian gugus –OR dengan –OH pada APTS dan OTES

Saat APTS dan OTES dicampurkan akan terjadi pergantian gugus –O–R pada Si–O–R dengan gugus hidroksil –OH hasil pemecahan molekul air H₂O yang terkandung dalam pelarut metanol. Reaksi ini disebut reaksi hidrolisis. Mekanisme reaksi hidrolisis pada APTS dan OTES dapat dilihat di gambar 13.

Si adalah unsur yang hampir mirip dengan karbon C dalam tabel periodik dan masih dalam satu golongan dengannya (gol IVA). Dalam bentuk yang stabil, Si dan C sama-sama membentuk empat ikatan. Akan tetapi terjadi perbedaan yang mencolok dalam harga elektronegatifisannya. Si lebih elektropositif dibandingkan C. Ikatan Si–O akan mudah putus dalam suasana basa. Si akan bermuatan parsial positif sedang O akan bermuatan parsial negatif. Ini disebabkan O lebih elektronegatif dibanding Si sehingga awan elektron pada ikatan diantara keduanya lebih dekat ke O daripada ke Si. Hal ini berakibat ikatan Si–O– akan mudah putus bila dibanding ikatan –C–O–. Sehingga kepolaran Si–O lebih tinggi dibanding C–O. Hal ini pula yang menyebabkan APTS dan OTES larut dalam metanol.

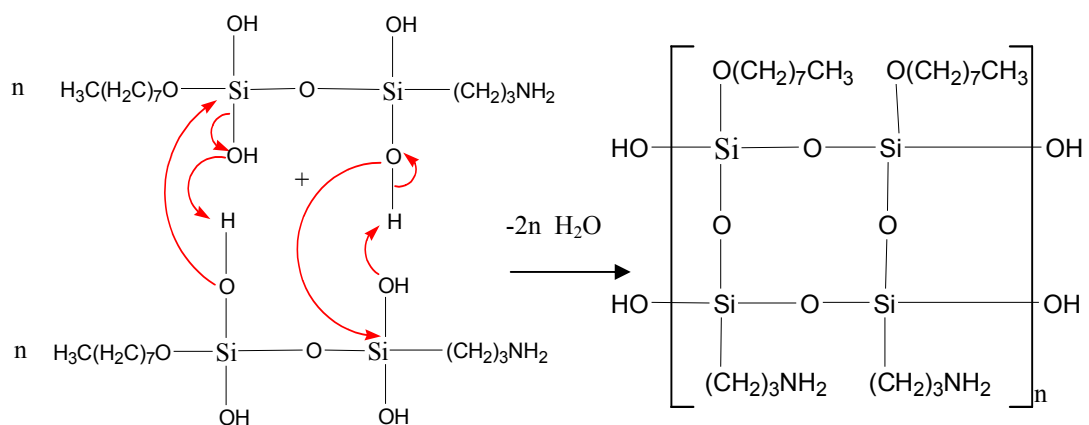


Gambar 14. Kemungkinan reaksi kondensasi antara APTS dan OTES yang menghasilkan produk samping berupa H₂O.

Penambahan NH_4OH akan menjadikan suasana sistem menjadi basa, sehingga $-\text{OH}$ melimpah dalam sistem. Hal ini berakibat reaksi substitusi gugus $-\text{OR}$ dengan gugus $-\text{OH}$ berlangsung dengan cepat. Maka dalam suasana basa antara reaksi hidrolisis dan reaksi kondensasi yang dominan adalah reaksi kondensasi. Sebab gugus $-\text{OH}$ yang menyerang Si bisa jadi berasal dari NH_4OH pembentuk suasana basa.

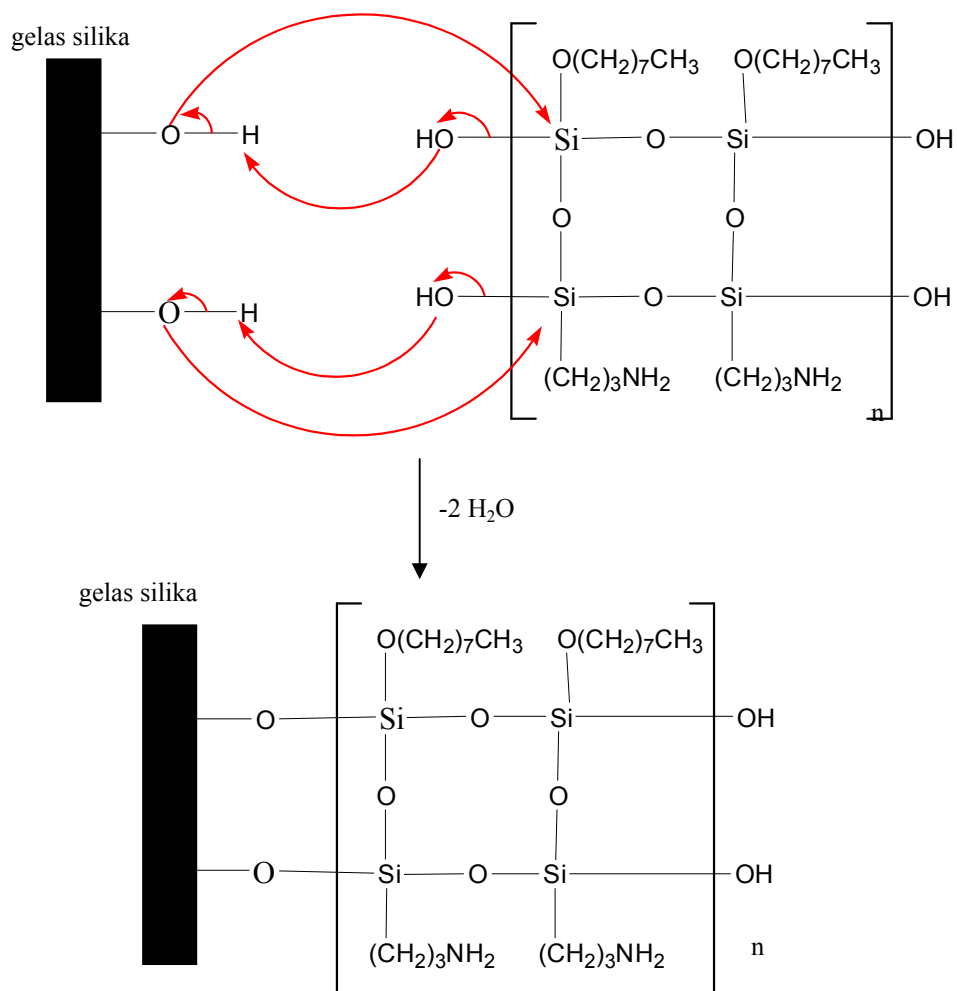
Gugus $-\text{Si}-\text{OH}$ biasa disebut dengan gugus silanol. Gugus ini sangat reaktif sekali. Gugus ini akan segera mengalami reaksi kondensasi membentuk $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ dengan menghasilkan reaksi samping berupa H_2O . Jadi H_2O yang dibutuhkan pada reaksi awal (hidrolisis) akan terlepas kembali saat panas kondensasi. Mekanisme reaksi kondensasi dapat dilihat pada gambar 14.

Reaksi ini terus berlanjut dengan reaksi polimerisasi, yaitu pembentukan ikatan $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ secara terus menerus. Si pada senyawa yang mengandung gugus amina, akan lebih kekurangan elektron dibanding dengan Si pada senyawa yang tidak mengikat gugus yang mengandung amina. Maka $-\text{OH}$ yang terikat pada Si yang mengandung gugus amina akan mudah melepas H , sedang pada Si yang tidak mengandung gugus amina akan mudah terputus membentuk $-\text{OH}$. Reaksi ini menghasilkan senyawa polimer tiga dimensi dan menghasilkan produk sampingan berupa molekul air. Reaksi polimerisasi ini berakhir pada substrat kaca silika yang mengandung unsur Si. Reaksi ini dapat dilihat pada gambar 15.



Gambar 15. Kemungkinan reaksi polimerisasi pembentukan matrik antara APTS dan OTES dan pengikatannya pada substrat kaca silika

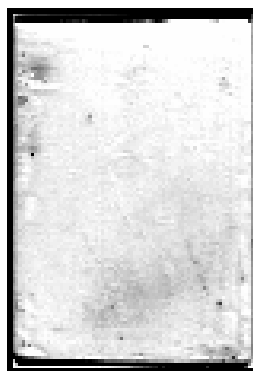
Substrat yang digunakan dalam percobaan ini adalah kaca silika karena mengandung Si yang dapat membentuk ikatan yang stabil dengan polimer APTS–OTES. Gelas silika yang akan digunakan sebelumnya direndam dalam larutan KOH 1M selama ± 12 jam. Perendaman ini bertujuan mengaktifkan permukaan gelas silika dengan membuang kotoran yang ada dalam gelas dan menggantinya dengan gugus $-OH$ dari $K-OH$. Setelah gugus Si pada gelas silika berikatan dengan $-OH$, maka akan dapat dengan mudah bereaksi dengan sol APTS–OTES. Mekanisme reaksi pengikatan polimer APTS-OTES pada substrat gelas silika dapat dilihat pada gambar 16.



Gambar 16. Kemungkinan reaksi pengikatan polimer APTS-OTES pada substrat kaca silika

Substrat yang telah dicelupkan dalam sol APTS-OTES didiamkan selama 24 jam. Untuk menguapkan pelarut yang masih tersisa dilakukan pemanasan hingga 70°C selama 24 jam. Pelarut yang masih tersisa adalah metanol (CH_3OH) yang memiliki titik didih 63°C . Hal ini dilakukan agar gel yang terbentuk tidak mudah retak, sebab bila dilakukan dengan pemanasan cepat dan bersuhu tinggi akan terjadi pelepasan ROH dan H_2O yang mengakibatkan terjadinya regangan. Regangan ini terjadi karena pengerutan pori-pori sol-gel. Sehingga sol-gel yang dihasilkan akan rapuh dan mudah retak (Maryane, 2000).

Dari proses pengeringan pada matrik sol-gel dihasilkan membran padat, transparan dan tidak mudah retak, hal ini karena terjadi ikatan Si-O-Si yang kuat antara sol dan substrat. Penampakan permukaan membran dapat dilihat pada gambar 17.



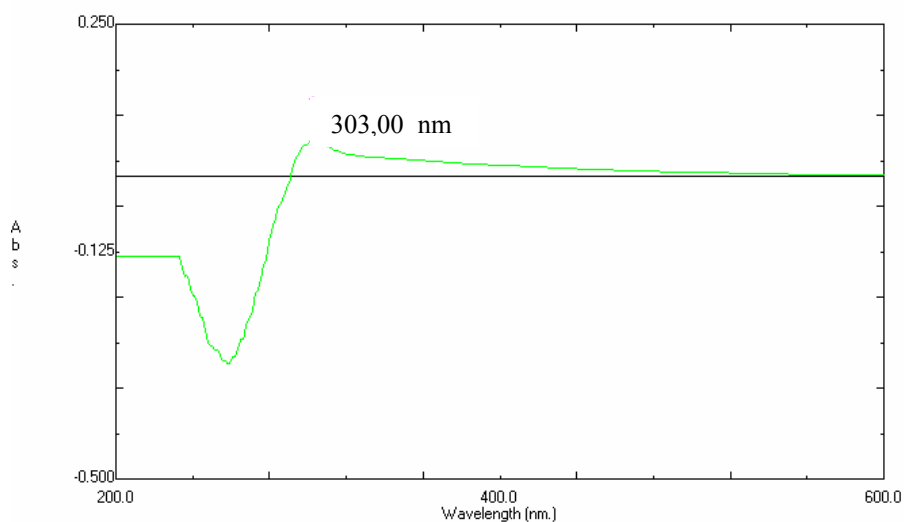
Gambar 17. Matrik hasil kondensasi antara APTS dan OTES

2. Karakterisasi Matrik

a. Analisis Respon Optik

Suatu benda akan terlihat berwarna jika menyerap cahaya pada daerah nampak, yaitu antara panjang gelombang 380 nm – 780 nm (Silverstein, 1986). Spektrum matrik polimer APTS-OTES pada gambar 18 mempunyai satu puncak pada panjang gelombang 303,00 nm. Puncak ini tidak memasuki daerah serapan

cahaya nampak, maka secara fisik matrik polimer APTS-OTES tidak memiliki warna. Hal ini ditunjukkan pada gambar 17. Karena tidak memiliki warna maka matrik polimer APTS-OTES yang dihasilkan melalui proses sol-gel ini sangat bagus untuk materi pendukung optoda. Hal ini dikarenakan material yang terbentuk tidak mengganggu serapan gugus kromoionofor yang akan digabungkan sebagai komponen pembentuk optoda. Penurunan grafik pada spektra UV-Vis gambar 18 dikarenakan kuvet yang digunakan bukan dari kaca kuarsa, sehingga mampu menyerap cahaya.



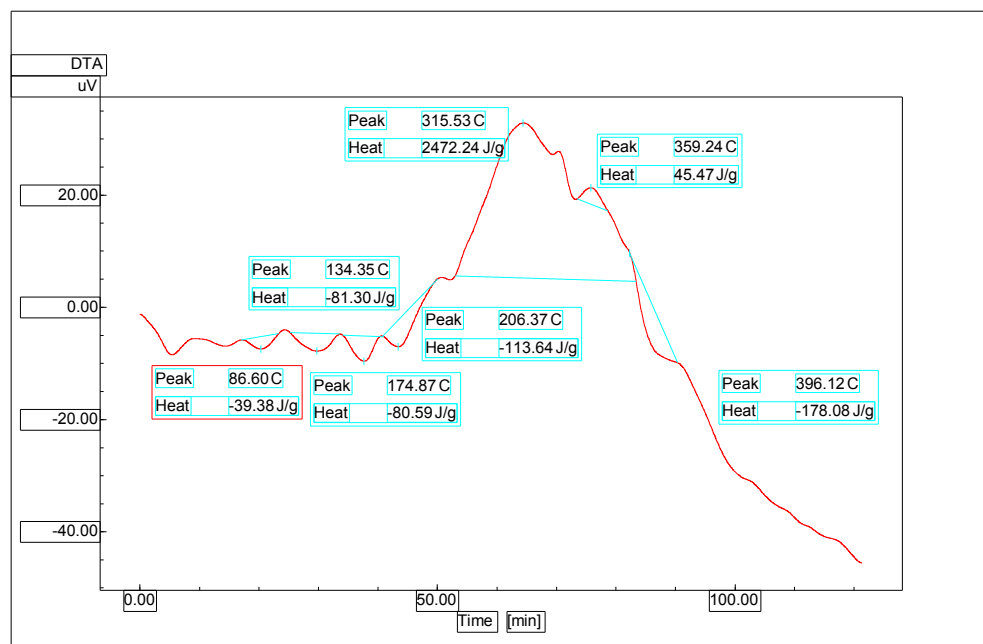
Gambar 18. Spektra matrik polimer APTS-OTES

b. Analisis Ketahanan Termal Material Optoda

Thermogram DTA, gambar 19, memperlihatkan sifat ketahanan termal matrik OTES–APTS relatif baik, tidak ada perubahan stuktur pada pemanasan sampai $206,32^{\circ}\text{C}$. Karena pada temperatur di bawahnya yang terjadi hanyalah pelepasan molekul–molekul air dan evaporasi dari pelarut.

Evaporasi pelarut organik (metanol dan etanol) dimungkinkan terjadi saat puncak endotermis $86,60^{\circ}\text{C}$. Pelarut organik akan menguap terlebih dahulu karena titik didihnya yang rendah. Sedangkan puncak $134,35^{\circ}\text{C}$ diperkirakan evaporasi air yang terjat dalam pori–pori. Evaporasi dari air yang terikat dengan polimer OTES–APTS diperkirakan terjadi pada temperatur $174,87^{\circ}\text{C}$. Puncak eksotermis dengan pelepasan panas relatif besar ($2472,24 \text{ J/g}$) pada $315,53^{\circ}\text{C}$

diperkirakan sebagai Transisi gelas (T_g) polimer. Diatas temperatur transisi gelas ini, matrik polimer sebagai pendukung optoda memiliki struktur yang lentur sehingga pori/celah yang ada tidak bersifat rigid. Sedangkan puncak antara $359,24^{\circ}\text{C}$ dan $396,12^{\circ}\text{C}$ diperkirakan merupakan pembakaran senyawa organik seperti gugus oktil ($-\text{C}_8\text{H}_{17}$) dan propilamin ($-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$).



Gambar 19. Spektra DTA pada matrik APTS-OTES

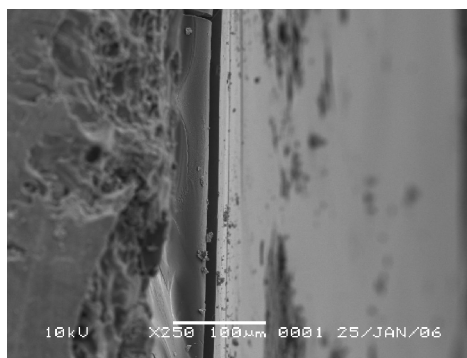
c. Analisis Morfologi dengan SEM

Penambahan NH_4OH sebagai katalis dalam pembuatan matrik OTES–APTS menjadikan suasana sistem menjadi basa, sehingga $-\text{OH}$ melimpah dalam sistem. Hal ini berakibat reaksi substitusi gugus $-\text{OR}$ dengan gugus $-\text{OH}$ berlangsung dengan cepat. Maka dalam suasana basa antara reaksi hidrolisis dan reaksi kondensasi yang dominan adalah reaksi kondensasi. Sebab gugus $-\text{OH}$ yang menyerang Si bisa jadi berasal dari NH_4OH pembentuk suasana basa.

Penggunaan katalis basa saat pembentukan sol–gel akan menghasilkan pori–pori yang lebih besar dan sifat porositas yang tinggi, dibanding saat menggunakan katalis asam. Hal ini berkaitan dengan pembentukan partikel koloid

yang lebih padat dengan celah yang lebih besar. Selain itu, penggunaan katalis basa juga menyebabkan kandungan air dalam larutan polimernya lebih banyak sebagai akibat proses kondensasi yang terjadi. Sehingga saat pelarut organik ataupun produk kondensasi terevaporasi terbentuk pori-pori yang besar.

SEM dapat memperlihatkan hal tersebut dengan perbesaran 250 kali (gambar 20). Matrik akan terlihat dengan jelas bahwa tidak ada retakan besar yang terjadi dan homogenitas lapis tipis terlihat relatif baik.

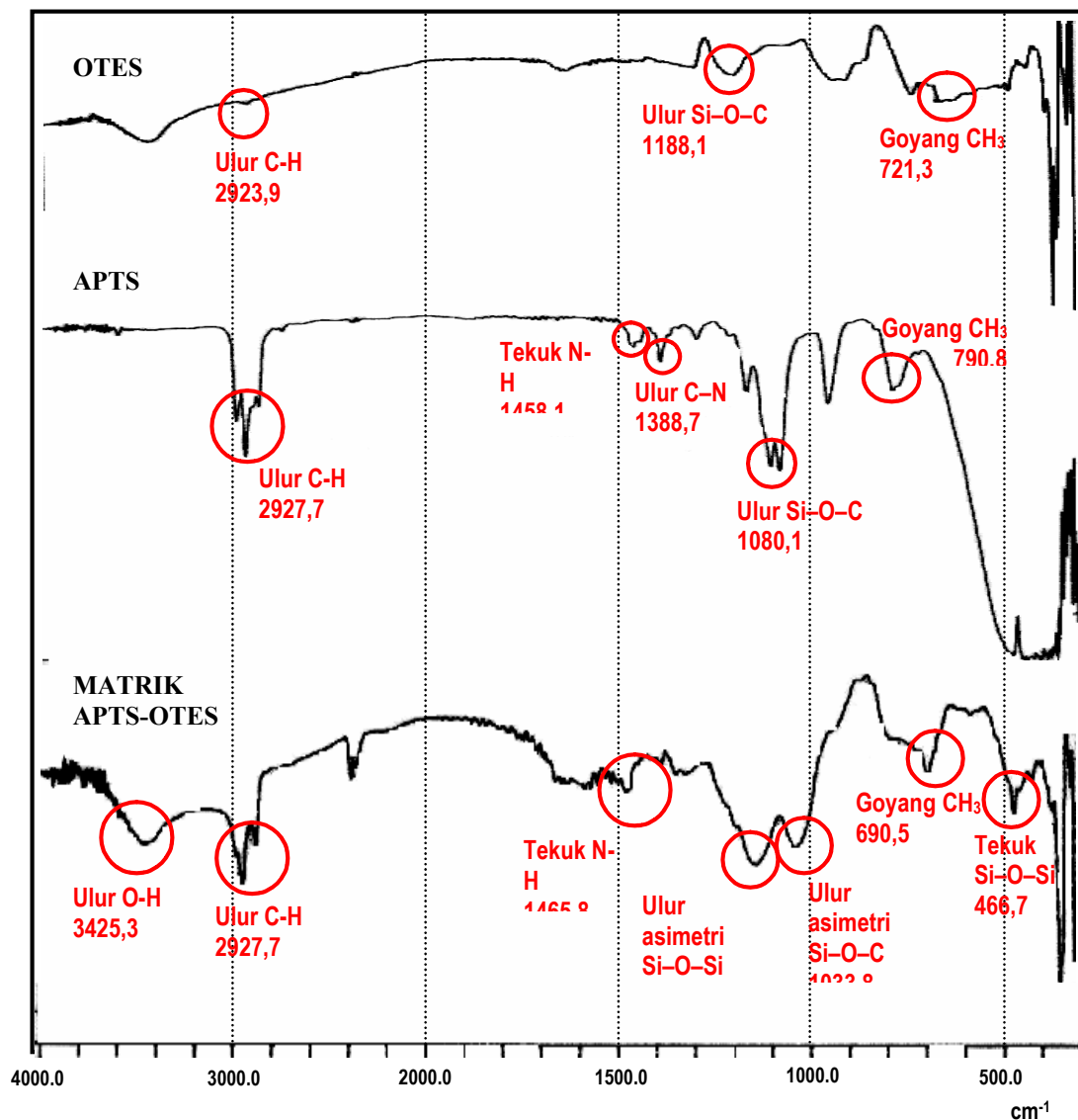


Gambar 20. Matrik yang diperbesar 250 kali dengan menggunakan SEM.

d. Analisis Gugus Fungsi Matrik

Analisis karakteristik gugus fungsional dapat dilakukan dengan melihat *finger print* gugus-gugus yang ada pada spektra IR. Dengan mengetahui *finger print* hasil spektra IR gugus-gugus fungsi yang ada pada APTS, OTES, polimer APTS-OTES dapat dianalisis. Apabila dalam gugus-gugus tersebut ada perbedaan serapan baru, maka diyakini hal itu sebagai bukti terbentuknya ikatan baru dari bentukan material hasil sintesis.

Pada karakterisasi APTS, OTES dan matrik akan tampak beberapa puncak yang menunjukkan serapan gugus-gugus fungsi yang ada. Adanya gugus NH_2 dapat dilihat dari vibrasi tekuk N-H pada $1458,1 \text{ cm}^{-1}$ dan bergeser sedikit ke $1465,8 \text{ cm}^{-1}$ pada matrik. Vibrasi ulur dari C-H alifatik tidak mengalami pergeseran berarti, APTS dan matrik $2927,7 \text{ cm}^{-1}$ sedang OTES $2923,9 \text{ cm}^{-1}$.



Gambar 21. Spektra IR APTS, OTES dan matrik APTS-OTES

Sedangkan pada APTS, puncak serapan yang berdampingan pada 1103,2 cm^{-1} dan 1088,1 cm^{-1} menunjukkan adanya serapan dari vibrasi ulur Si-O-Me. Vibrasi ini berubah menjadi 1134,1 cm^{-1} dan 1033,8 cm^{-1} pada matrik yang menunjukkan ikatan Si-O-Si. Ikatan Si-O-Si ini diperkuat dengan vibrasi tekuk Si-O-Si pada 466,7 cm^{-1} . Serapan pada 1088,1 cm^{-1} akan lebih kuat daripada serapan pada 1103,2 cm^{-1} , hal ini sesuai dengan serapan yang dikemukakan dalam tabel spektra IR (Silverstein, *et al.*, 1981).

Pada OTES goyang $-\text{CH}_2-$ ternyata muncul pada daerah 721,3 cm^{-1} , APTS 790,8 cm^{-1} dan pada matrik 690,5. Ulur Si-C pada OTES juga nampak

pada puncak $894,9 \text{ cm}^{-1}$. pada serapan matrik juga terlihat adanya serapan Si-O-Si sebagai hasil reaksi kondensasi pada sintesis matrik. Beberapa puncak identifikasi dapat dilihat di gambar 21 dan seluruh puncak yang ada pada spektra IR APTS, OTES dan matrik APTS-OTES dapat dilihat pada tabel 3.

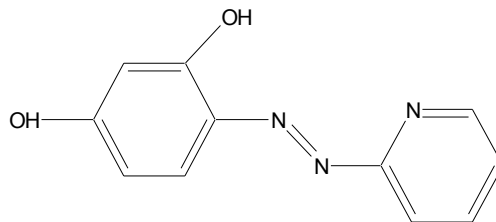
Tabel 3. Tabel Jenis Serapan yang Muncul pada Spektra Senyawa APTS, OTES dan Matrik Polimer APTS-OTES

Jenis Vibrasi	OTES (cm^{-1})	APTS (cm^{-1})	APTS-OTES (cm^{-1})
goyang $-\text{CH}_2-$	721,3	790,8	690,5
ulur Si-C	894,9	956,0	--
ulur Si-O	1188,1	1080,1 1103,2	--
tekuk Si-C	1292,2	1296,1	--
ulur C-N	--	1388,7	--
tekuk N-H	--	1458,1	1465,8
ulur C-H($-\text{CH}_2-$)	2923,9	2858,3 2927,7	2854,5 2927,7
ulur C-H($-\text{CH}_3$)	--	2974,0	--
ulur Si-O-Si asimetri	--	--	1134,1
ulur Si-O-Si simetri	--	--	1033,8
tekuk Si-O-Si	--	--	466,7
Ulur O-H	3429,2	--	3425,3

B. Studi Senyawa PAR sebagai Kromoionofor untuk Optoda

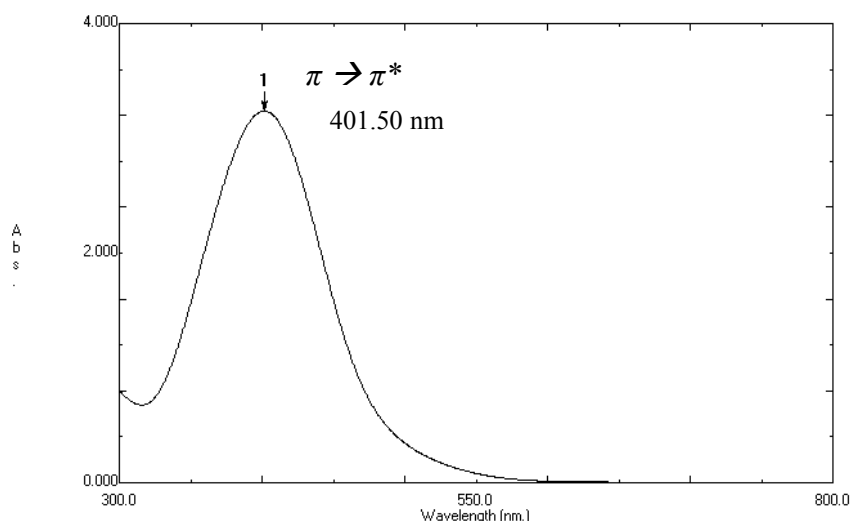
Spektra PAR memiliki satu puncak di daerah Uv ataupun Visible (nampak). Karena PAR memiliki unsur nitrogen dan oksigen maka PAR memiliki elektron n menyendiri (Fesenden, 1995). PAR juga kaya akan elektron π karena adanya gugus kromofor azo ($-\text{N}=\text{N}-$) dan etilen ($-\text{C}=\text{C}-$) yang memungkinkan

untuk terjadinya serapan kuat di daerah visibel (gambar 22). Maka transisi yang sangat mungkin terjadi adalah transisi elektron $n \rightarrow \pi^*$ dan $\pi \rightarrow \pi^*$.



Gambar 22. Struktur 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) .

Transisi $n \rightarrow \pi^*$ membutuhkan energi lebih kecil dibanding $\pi \rightarrow \pi^*$. Hal ini karena elektron n memiliki energi yang lebih besar daripada elektron σ ataupun π , maka dibutuhkan energi yang lebih kecil untuk mempromosikan suatu elektron n . Transisi $n \rightarrow \pi^*$ memiliki serapan pada daerah panjang gelombang yang lebih panjang daripada transisi $\pi \rightarrow \pi^*$. Tetapi transisi $n \rightarrow \pi^*$ walaupun mempunyai panjang gelombang tinggi, biasanya mempunyai serapan yang kecil. Hasil pengukuran spektrum elektronik PAR, serapan kuat pada λ_{maks} 401,5 nm kemungkinan disebabkan karena transisi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$. Sedangkan transisi $n \rightarrow \pi^*$ tidak terlihat, karena kecilnya intensitas yang terjadi (gambar 23).



Gambar 23 . Spektra larutan PAR 10^{-4} M dan kemungkinan transisi yang terjadi

Dari harga intensitas puncaknya, PAR memiliki *absorptivitas molar* (ϵ) sebesar $3,237 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dengan ϵ yang cukup besar, maka PAR dapat digunakan sebagai kromioionofor pada sintesis optoda baru.

C. Studi Respon Optik PAR, Kompleks PAR-Zn(II) dan PAR-Cr(III)

Respon optik PAR dengan ion-ion logam target dapat dilihat dari harga absorptivitas molar (ϵ) dan pergeseran panjang gelombang maksimum ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$) antara PAR dengan kompleks PAR-logam. PAR mempunyai absorptivitas molar (ϵ) yang besar, yaitu $3,237 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sehingga PAR baik digunakan sebagai *kromioionofor*. Sedangkan $\epsilon_{\text{PAR-Zn}} = 3,6122 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dan $\epsilon_{\text{PAR-Cr}} = 1,9153 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dari data ini dapat diketahui bahwa kompleks PAR-logam juga mempunyai respon optik cukup baik (>10.000) terhadap cahaya visibel. Dari tabel 24 terlihat bahwa harga absorptivitas molar (ϵ) kompleks PAR-Zn(II) lebih tinggi dibanding PAR-Cr(III), hal ini menunjukkan absorbansi atau respon optik PAR-Zn(II) lebih tinggi dibanding PAR-Cr(III)

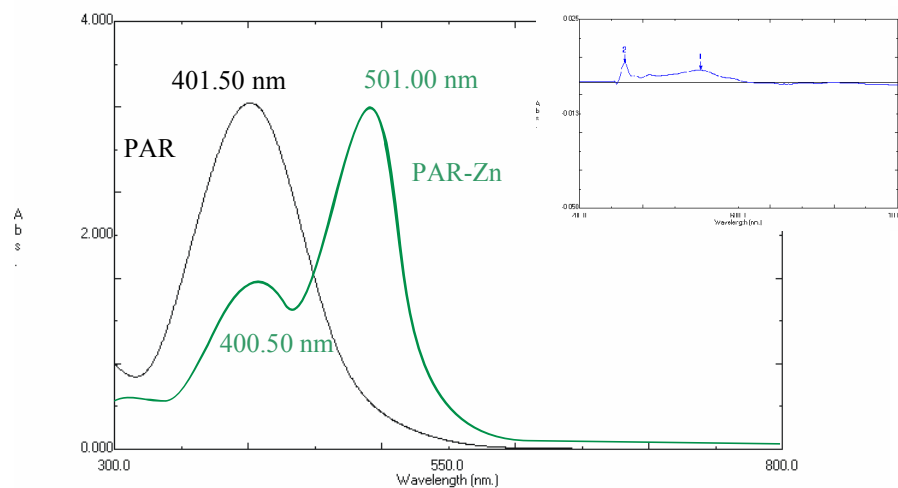
Tabel 4 . Tabel Harga absorbtifitas molar (ϵ) dan perubahan panjang gelombang maksimum ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$) optik larutan PAR, larutan kompleks PAR-Zn(II) dan PAR-Cr(III)

Jenis Senyawa	λ_{maks} (nm)	$\Delta\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Warna yang terlihat
PAR	401,50		$3,237 \times 10^4$	Kuning kemerahan
PAR – Zn(II)	501,00	99,50	3.6122×10^4 *)	merah
PAR – Cr(III)	403,00	2,50	1.9153×10^4 *)	Kuning kemerahan

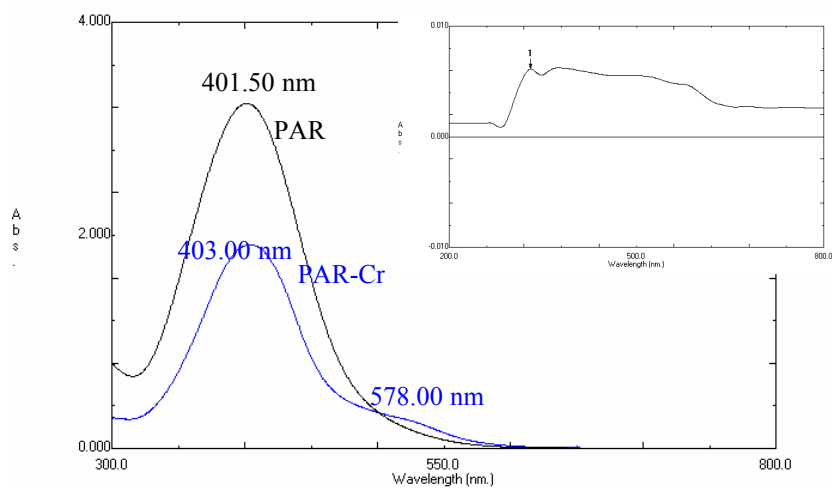
*) ϵ kompleks dihitung dengan asumsi terbentuk $\text{Zn}(\text{PAR})_n$ dan $\text{Cr}(\text{PAR})_n$ dengan $n = 1$

Spektra larutan PAR pada daerah visible hanya memiliki satu puncak yaitu pada λ_{maks} 401,5 nm. Penambahan ion Zn(II) pada larutan PAR 10^{-4} M dengan perbandingan 1:1 membentuk kompleks PAR-Zn dengan menampilkan dua puncak, dan mengalami pergeseran ke λ_{maks} lebih besar (bergeser ke energi

lebih rendah) (gambar 24). Namun pada kompleks PAR-Cr (gambar 25), λ_{maks} tidak bergeser secara signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa sensitivitas PAR lebih tinggi terhadap ion logam Zn(II) daripada Cr(III).



Gambar 24 . Spektra larutan PAR 10^{-4} M, larutan PAR-Zn(II) dan spektra larutan ion logam Zn(II) 10^{-4} M (inset)



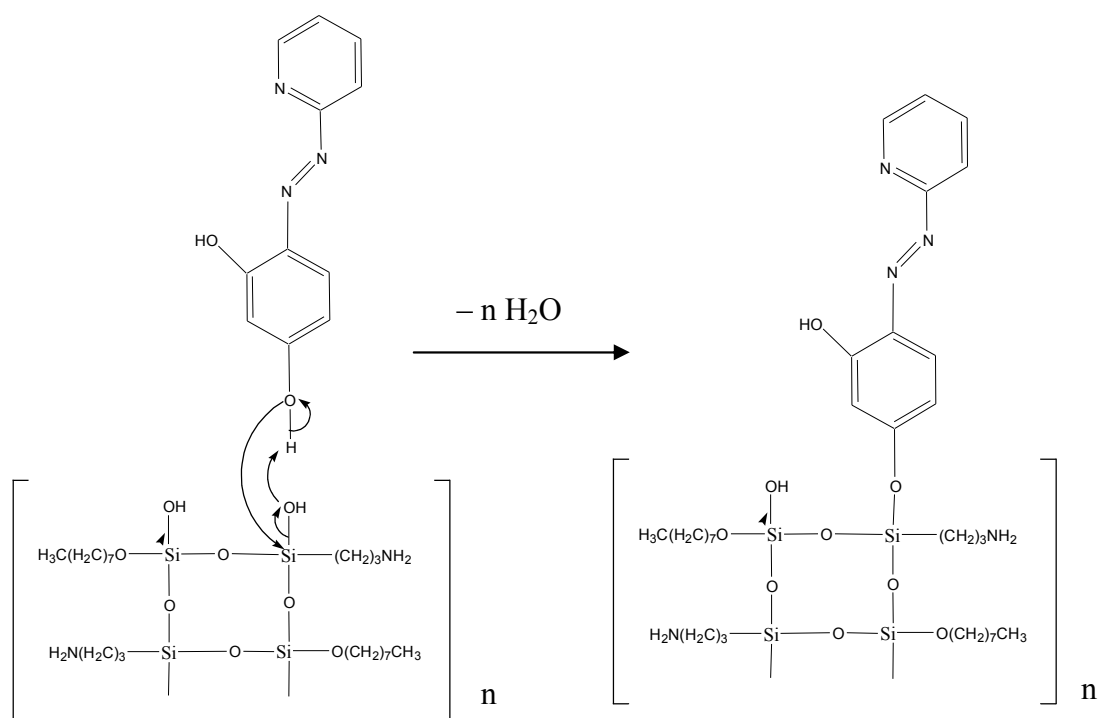
Gambar 25. Spektra larutan PAR 10^{-4} M, larutan PAR-Cr(III) dan spektra larutan ion logam Cr(III) 10^{-4} M (inset).

Pada kompleks PAR-Zn transisi *d-d* tidak terlihat, karena intensitasnya yang sangat kecil. Pada λ_{maks} 501,00 nm diperkirakan puncak yang disebabkan adanya transfer muatan dari logam ke ligan (transisi MLCT) dan 400,50 nm

merupakan transisi $\pi \rightarrow \pi^*_{\text{PAR}}$. Sedangkan pada PAR-Cr terdapat satu puncak yang tidak terlalu jauh dari puncak PAR dengan intensitas yang tinggi. Dilihat dari intensitasnya yang tinggi puncak ini kemungkinan disebabkan transisi $\pi \rightarrow \pi^*_{\text{PAR}}$. Sedangkan puncak kedua yang lebih kecil pada 518,00 nm dimungkinkan puncak yang disebabkan adanya transfer muatan dari logam ke ligan (transisi MLCT)

D. Sintesis Optoda APTS-OTES-PAR

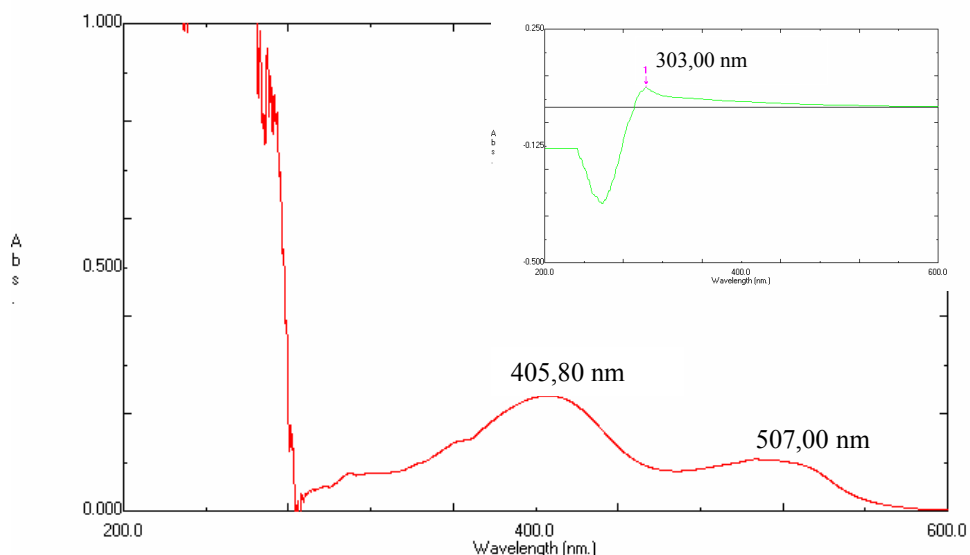
Pembentukan optoda diawali dengan merendam (*dipping*) matrik APTS-OTES dalam larutan organik 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR). PAR bersifat polar karena mengandung dua gugus $-\text{OH}$ dan bersifat basa karena memiliki gugus N yang mengandung *lone pair* elektron. Dalam teori asam basa lewis, basa adalah donor pasangan elektron sedangkan asam adalah aseptor pasangan elektron. Karena sifat tersebut PAR akan mudah larut dalam metanol. Model reaksi yang mungkin terjadi antara PAR dengan sol-gel APTS-OTES terdapat pada gambar 26. Kemungkinan reaksi yang lain dapat pula terjadi.



Gambar 26 . Kemungkinan reaksi pengikatan PAR pada optoda

1. Respon Optik Optoda

Penambahan PAR pada matrik APTS-OTES mengakibatkan terjadinya pergeseran puncak ke daerah visible. Hal ini menunjukkan bahwa PAR mampu menggeser puncak spektra dan memberi warna pada matrik. Matrik APTS-OTES sebelumnya tidak berwarna, karena menyerap pada panjang gelombang 303,00 nm. Puncak optoda APTS-OTES-PAR pada gambar 27 ini muncul pada 405,8 nm dan 507,00nm. Dengan pergeseran puncak ini maka secara fisik optoda akan memiliki warna kuning kemerah-merahan.



Gambar 27. Spektra optoda APTS-OTES-PAR dan matrik APTS-OTES (inset)

2. Analisis Gugus Fungsional Optoda

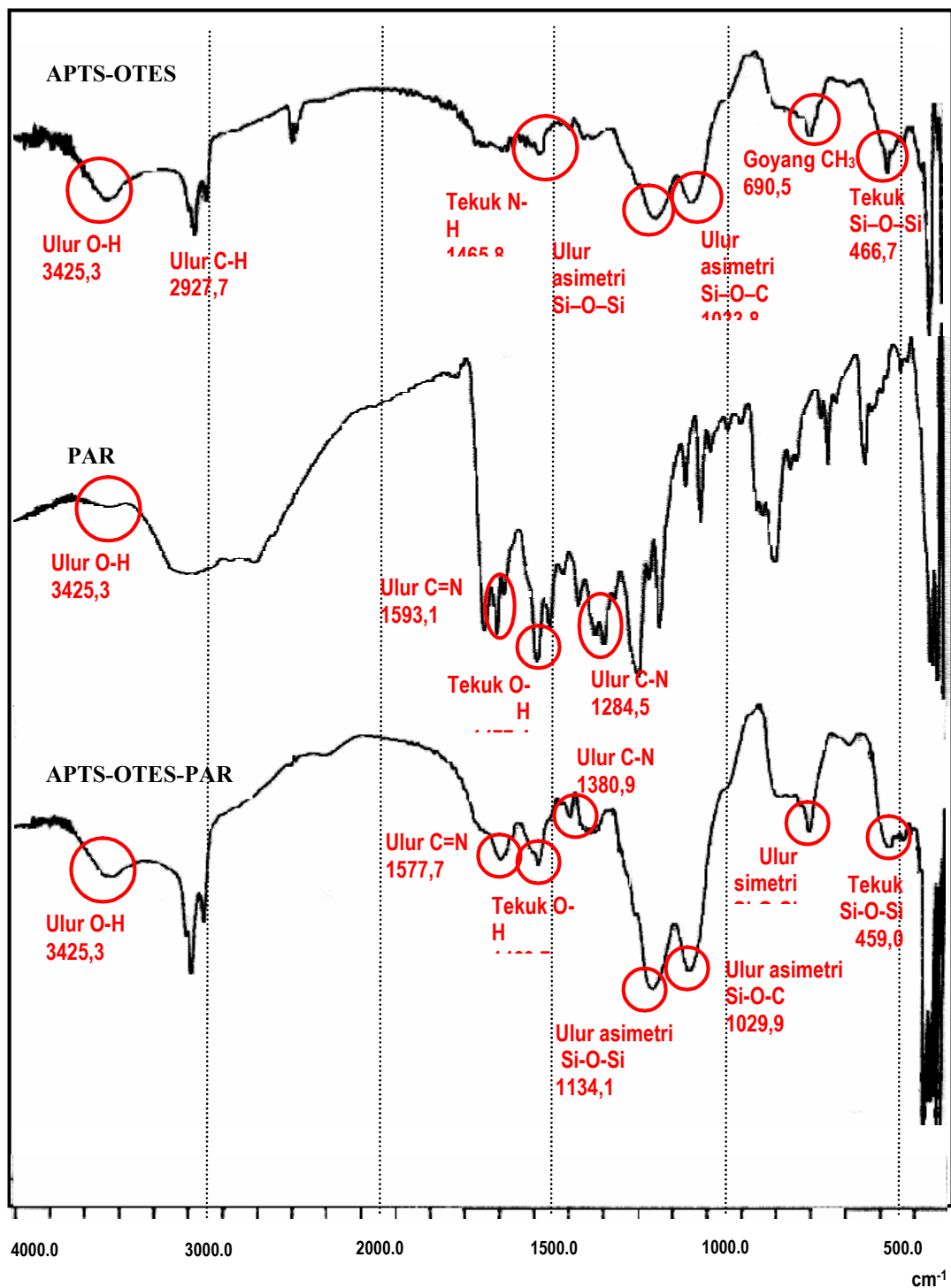
Munculnya serapan baru gugus-gugus yang terdapat pada spektra IR menunjukkan adanya pembentukan ikatan baru dari material hasil sintesis. Penambahan PAR pada matrik yang telah disintesis menyebabkan penambahan beberapa gugus fungsi pada optoda hasil sintesis. Diantaranya munculnya serapan tekuk O-H pada $1469,7\text{ cm}^{-1}$ yang sedikit mengalami penurunan dari PAR $1477,4\text{ cm}^{-1}$. Penurunan ini mungkin disebabkan karena adanya ikatan hidrogen pada optoda. Puncak $1469,7\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk O-H yang bertumpang

tindih dengan vibrasi tekuk N-H yang didapat dari material awal matrik APTS-OTES, sehingga dapat disimpulkan bahwa dalam optoda masih terdapat gugus amina primer.

Puncak $3386,8 \text{ cm}^{-1}$ diperkirakan sebagai vibrasi ulur O-H yang bertumpang tindih dengan ulur N-H ($-\text{NH}_2$). Vibrasi tekuk dan ulur Si-O-Si (APTS-OTES) tetap muncul pada APTS-OTES-PAR. Pada spektra ketiga senyawa baik matrik, optoda dan PAR semuanya tetap mengandung vibrasi ulur $-\text{OH}$ dengan pergeseran puncak yang tidak terlalu signifikan. Serapan gugus-gugus lain yang terdapat dalam matrik (APTS-OTES), PAR dan optoda (APTS-OTES-PAR) dapat dilihat pada gambar 28 dan tabel 5.

Tabel. 5 Serapan beberapa gugus fungsi yang terdapat pada matrik, PAR dan Optoda Hasil Sintesis

Jenis Vibrasi	APTS-OTES (cm^{-1})	PAR (cm^{-1})	APTS-OTES-PAR (cm^{-1})
ulur C-N	--	1284,5	1380,9
tekuk N-H	1465,8	--	1469,7
ulur C-H($-\text{CH}_2-$)	2854,5 2927,7	--	2854,5 2927,7
ulur Si-O-Si asimetri	1134,1	--	1134,1
ulur Si-O-Si simetri	690,5	--	690,5
tekuk Si-O-Si	466,7	--	459,0
ulur C-O fenol	--	1184,2	--
tekuk O-H	--	1477,4	1469,7
ulur C=N	--	1593,1	1577,7
Ulur O-H	3425,3	3679,9	3386,8

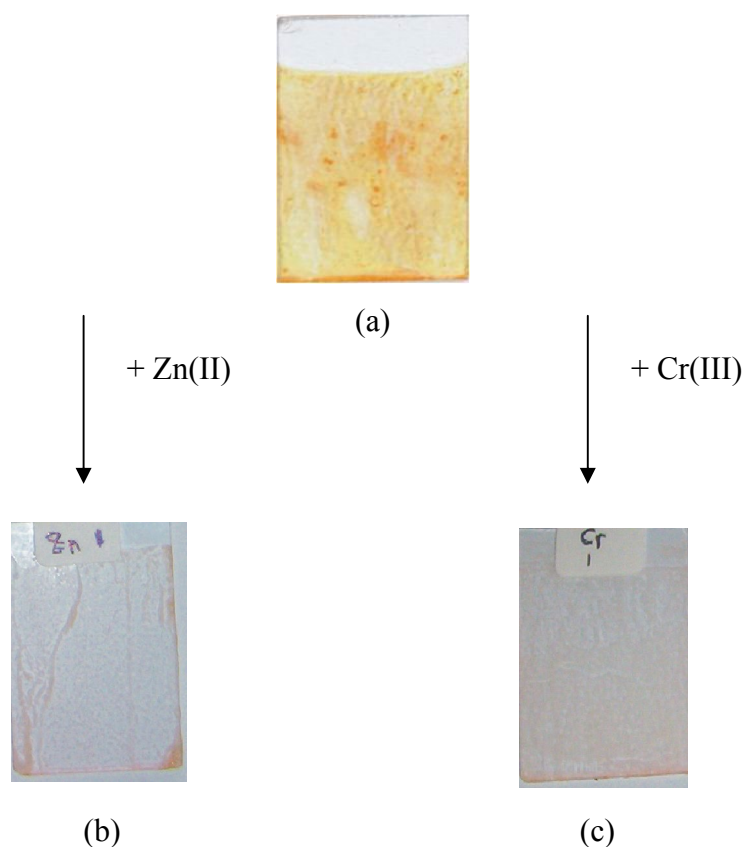


Gambar 28. Spektra IR matrik, PAR dan Optoda hasil sintesis

E. Studi Kinerja Optoda terhadap Ion Logam Zn(II) dan Cr(III)

PAR mengandung pasangan elektron bebas pada atom N dan O yang dapat mengikat logam. Pengikatan yang terjadi melibatkan 3 N dan 1 O yang

terdapat dalam PAR, maka optoda siap digunakan sebagai sensor logam terhadap ion logam Zn(II) dan Cr(III) . Terjadinya perubahan warna dalam optoda menunjukkan efektifnya penggunaan optoda-PAR terhadap logam Zn dan Cr. Penampakan optoda sebelum dan sesudah digunakan sebagai sensor optok terhadap ion logam Zn(II) dan Cr(III) dapat dilihat pada gambar 29.

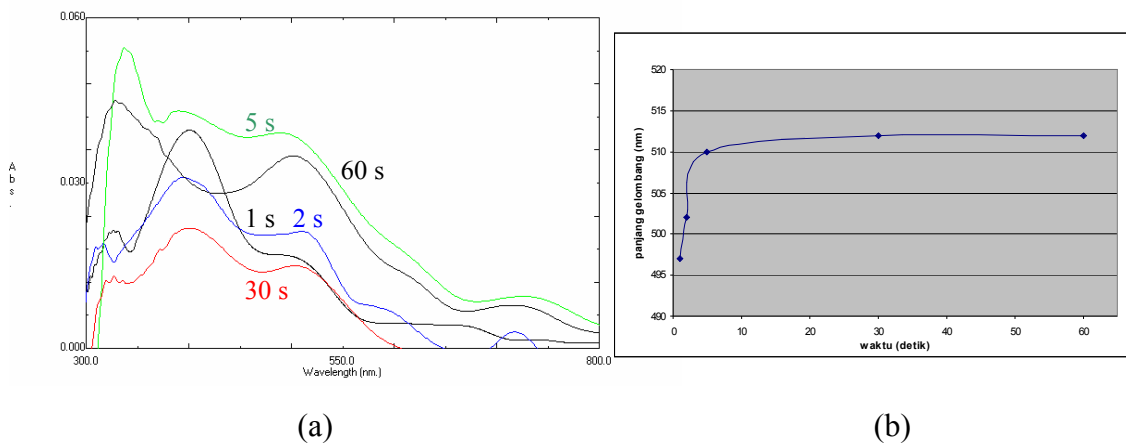


Gambar 29. (a) Optoda sebelum bereaksi dengan ion Cr(III) dan Zn(II) ; (b). Optoda setelah bereaksi dengan Zn(II) ; (c) Optoda setelah bereaksi dengan ion Cr(III)

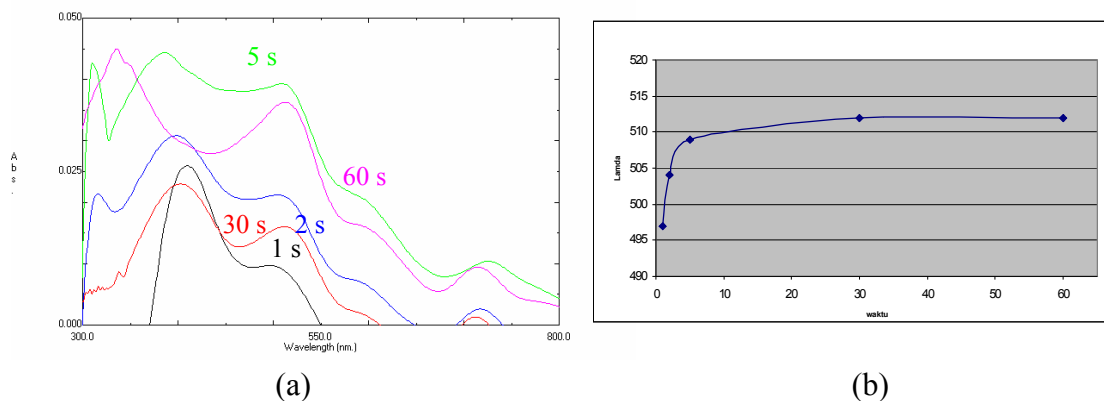
Pada kedua foto di atas terdapat perbedaan pada warna optoda setelah direaksikan dengan analit yang mengandung ion Zn(II) dan Cr(III) . Pada optoda yang bereaksi dengan ion Zn(II) berwarna merah. Sedangkan optoda yang telah bereaksi dengan ion Cr(III) berwarna kuning orange. Perubahan ini disebabkan oleh pembentukan kompleks ion logam Zn(II) dan Cr(III) dengan PAR dengan disertai terjadinya pergeseran λ_{maks} .

1. Perubahan Respon Optik Optoda terhadap Ion Logam Zn(II) dan Cr(III)

Fungsi optoda sebagai sensor optik dapat diketahui dari pergeseran λ_{maks} pada daerah nampak yang terjadi dari optoda sebelum dikontakkan dengan ion logam target ke optoda setelah dikontakkan dengan ion logam target. Terbentuknya kompleks optoda-Zn dan optoda-Cr dalam berbagai variasi waktu dapat menggeser λ_{maks} sebelum terbentuk kompleks.

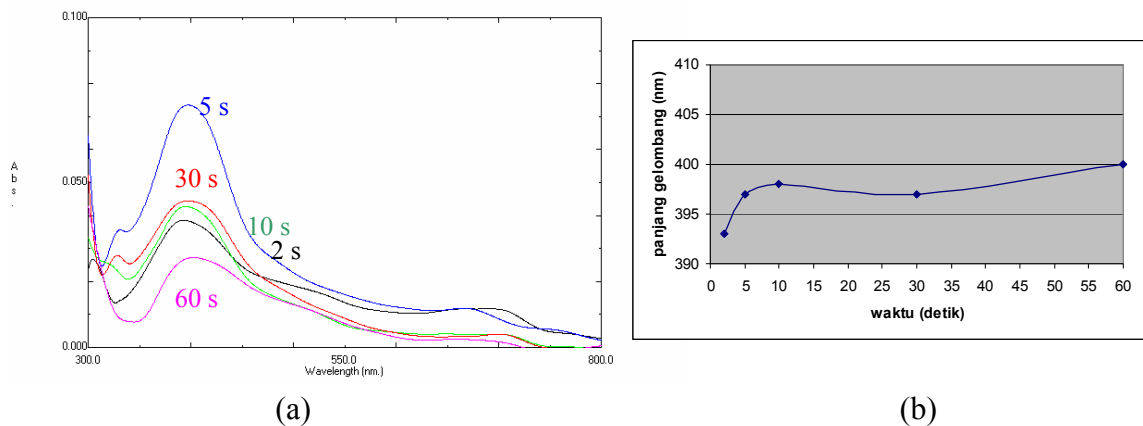


Gambar 30. Data satu, (a) Spektra elektronik optoda 1, 2, 5, 30, 60 detik pengontakan dengan ion target Zn(II); (b) grafik perubahan λ_{maks} $\text{PAR}_{\text{optoda-Zn}}$ terhadap waktu.

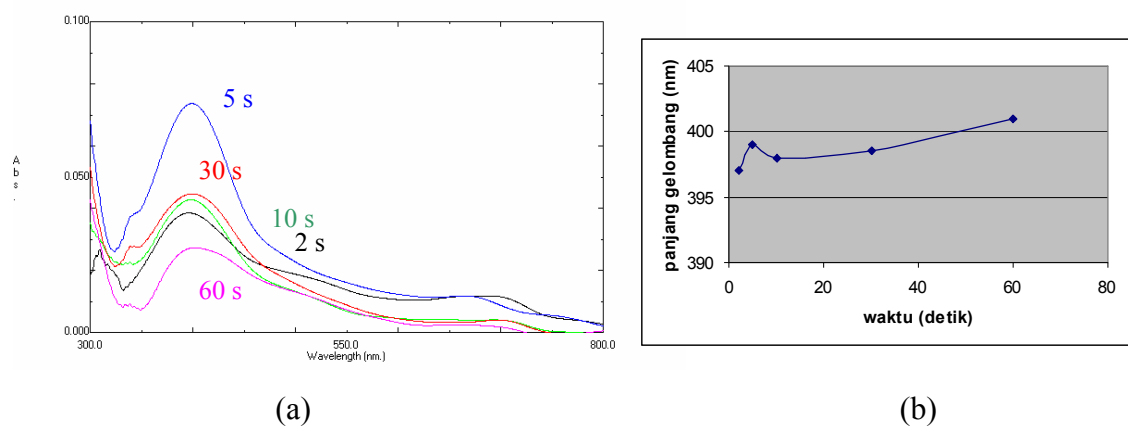


Gambar 31. Data dua, (a) Spektra elektronik optoda 1, 2, 5, 30, 60 detik pengontakan dengan ion target Zn(II); (b) grafik perubahan λ_{maks} $\text{PAR}_{\text{optoda-Zn}}$ terhadap waktu.

PAR sebagai kromofor pada optoda membentuk kompleks yang stabil dengan ion logam Zn(II) setelah 30 detik pengontakan pada panjang gelombang 512 nm. Hal ini dapat dilihat pada spektra elektronik optoda 1, 2, 5, 30, 60 detik pengontakan dengan ion target Zn(II) dan grafik perubahan λ_{maks} PAR_{optoda}-Zn terhadap waktu (gambar 30 dan 31). Sedangkan pada pembentukan kompleks PAR_{optoda}-Cr, kompleks stabil setelah 10 detik pengontakan pada panjang gelombang 398 nm pada sampel satu, dan 398,5 nm pada sampel dua. Hal ini dapat dilihat pada grafik waktu versus panjang gelombang antara kompleks PAR_{optoda}-Zn dan PAR_{optoda}-Cr pada gambar 32 dan gambar 33.



Gambar 32. Data satu, (a) Spektra elektronik optoda 2, 5, 10, 30, 60 detik pengontakan dengan ion target Cr(III); (b) grafik perubahan λ_{maks} PAR_{optoda}-Cr terhadap waktu.



Gambar 33. Data dua, (a) Spektra elektronik optoda 2, 5, 10, 30, 60 detik pengontakan dengan ion target Cr(III); (b) grafik perubahan λ_{maks} PAR_{optoda}-Cr terhadap waktu.

Respon optik optoda terhadap logam target dapat diketahui dari perbedaan panjang gelombang maksimum ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$) $\text{PAR}_{\text{optoda}}$ dengan kompleks $\text{PAR}_{\text{optoda-Zn}}$ dan $\text{PAR}_{\text{optoda-Cr}}$. $\text{PAR}_{\text{optoda}}$ memiliki λ_{maks} 405,80 nm, bergeser ke 512,00 nm setelah dikontakkan dengan ion logam Zn(II) sampel satu dan dua, sehingga $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ untuk logam Zn(II) adalah 106,20 nm. Sedang untuk ion logam Cr(III), baik sampel satu atau dua, bergeser ke 398,00 nm, maka $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ untuk logam Cr(III) adalah 7,80 nm, lebih lengkapnya dapat dilihat di tabel 6. Dari harga $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ ini dapat disimpulkan bahwa optoda respon optik optoda dengan ion logam Zn(II) lebih baik dibanding dengan ion logam Cr(III) dan pembentukan kompleks optoda-Zn(II) lebih lambat dibanding pembentukan optoda-Cr(III).

Tabel 6. Harga $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ interaksi optoda dengan ion logam Zn(II) dan Cr(III) pada saat terjadi kesetimbangan.

Ion logam	λ_{maks} (nm)		$\Delta\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	
	Data satu	Data dua	Data satu	Data dua
Zn(II)- $\text{PAR}_{\text{optoda}}$	512,00	512,00	106,20	106,20
Cr(III)- $\text{PAR}_{\text{optoda}}$	398,00	398,00	7,80	7,80

2. Penentuan Konstanta ekstraksi (K_{eks})

Nilai konstanta perpindahan total (K_{eks}) menunjukkan perbandingan konsentrasi ion logam yang terikat pada optoda dengan konsentrasi akhir pada fase larutan. Penentuan konsentrasi ion logam yang terikat pada optoda diketahui dari konsentrasi ion awal pada larutan 10^{-4}M dikurangi konsentrasi akhir di larutan tersebut. Penentuan konsentrasi pada fase larutan dilakukan dengan menggunakan AAS.

$$[\text{M}^{n+}]_{\text{awal}} = [\text{M}^{n+}]_{\text{optoda}} + [\text{M}^{n+}]_{\text{air}}$$

$$[\text{M}^{n+}]_{\text{optoda}} = [\text{M}^{n+}]_{\text{awal}} - [\text{M}^{n+}]_{\text{air}}$$

sehingga harga K_{eks} dapat diketahui dari persamaan 2,

$$K_{\text{eks}} = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{optoda}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{air}}}$$

Dari hasil perhitungan pada lampiran 08, dengan konsentrasi ion logam target awal sebesar 10 ppm, diperoleh harga K_{eks} untuk Zn(II) 0.40 dan Cr(III) 0.21. Dengan harga K_{eks} optoda untuk ion logam Zn(II) lebih besar daripada harga K_{eks} pada ion logam Cr(III), dapat disimpulkan bahwa ion logam Zn(II) lebih mudah terabsorpsi atau berikatan dengan optoda dibanding Cr(III).

3. Selektivitas Optoda (α)

Faktor selektifitas digunakan untuk mengetahui kemampuan optoda sebagai sensor optik dalam larutan yang terdapat dua atau lebih ion logam. Dalam hal ini faktor selektifitas optoda terhadap dari ion logam Zn(II) dan Cr(III) dapat terbagi menjadi dua, secara kualitatif dan kuantitatif. Dalam hal ini faktor selektifitas (α) ditentukan dengan membandingkan nilai K_{eks} ion logam Zn(II) terhadap Cr(III) (persamaan 3).

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_{eks\ 1}}{K_{eks\ 2}}$$

$$\alpha_{Zn, Cr} = \frac{K_{eks\ Zn(II)}}{K_{eks\ Cr(III)}}$$

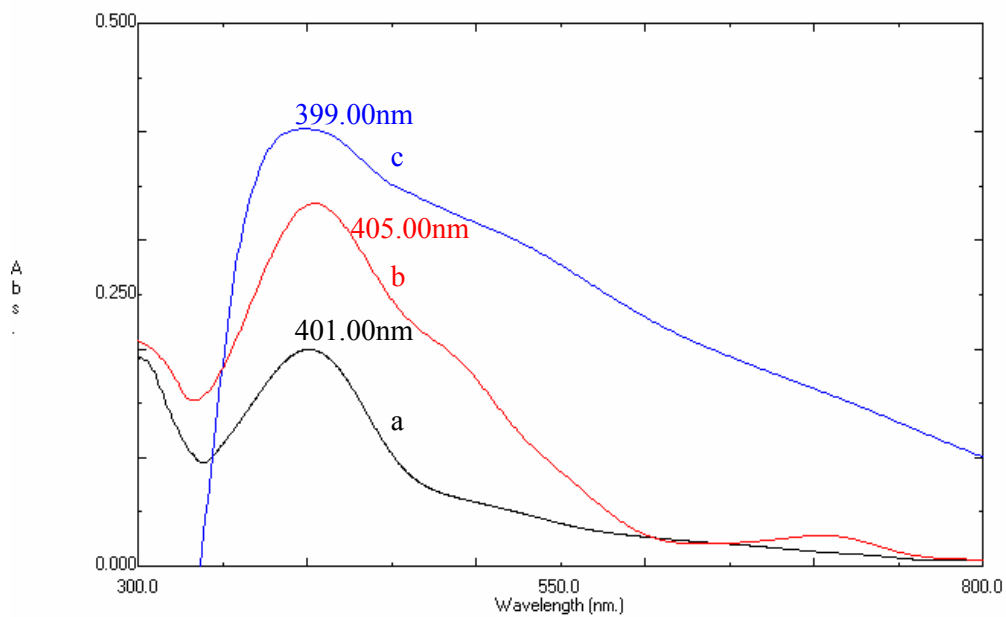
Dari hasil perhitungan (pada lampiran 8) dapat diketahui bahwa nilai $\alpha_{Zn, Cr}$ adalah 1,90. Dari harga selektivitas ini dapat disimpulkan bahwa optoda 1,9 kali lebih selektif terhadap ion logam Zn(II) daripada ion logam Cr(III).

F. Regenerasi Optoda

Salah satu kelebihan optoda adalah sifat *reproducible* yang dimilikinya sehingga optoda dapat digunakan berulang-ulang tanpa harus menggantinya. Mengacu pada penelitian Amiet (2001), regenerasi dilakukan dengan merendam optoda yang telah digunakan ke dalam larutan HCl 1 M selama 2 menit. Kemudian dibandingkan pergeseran λ_{maks} yang terjadi sebelum dan sesudah optoda digunakan..

Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa optoda hasil sintesis dapat kembali seperti semula (sebelum dikontakkan dengan logam target). Hal ini dapat terlihat dari gambar 34, dimana λ_{maks} optoda setelah pengontakan dapat

dikembalikan mendekati kondisi semula. Dengan kembalinya λ_{maks} optoda berarti terjadi pelepasan ion-ion Zn(II) dan Cr(III) sehingga optoda dapat kembali digunakan sebagai sensor optik.



Gambar 34. Grafik λ_{maks} optoda, (a) sebelum dikontakkan terhadap ion logam target (b) Optoda-Zn(II) setelah diregenerasi, (c) Optoda-Cr(III) setelah diregenerasi.

BAB V PENUTUP

A. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari penelitian ini maka dapat disimpulkan beberapa hal yaitu :

1. Material sensor optik baru (optoda) dapat disintesis dari APTS (aminopropil-trimetoksisilan) dan OTES (oktil-trietoksisilan) melalui proses sol-gel bersubstrat gelas silika dengan menambahkan senyawa ionofor 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR).
2. Lapis tipis optoda OTES-APTS-PAR dapat digunakan sebagai sensor optik terhadap ion-ion logam Zn(II) dan Cr(III), dimana ion-ion logam Zn(II) memberikan respon optik lebih baik dibanding ion-ion logam Cr(III). Data yang mendukung diantaranya harga absorbtivitas molar (ϵ) PAR-Zn(II) $3.6122 \times 10^{-4} \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, sedangkan PAR-Cr(III) $1.9153 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Harga $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ logam Zn(II) adalah 106,20 nm, sedangkan Cr(III) 7,80 nm. Harga K_{eks} untuk Zn(II) 0.40 dan Cr(III) 0.21, serta harga $\alpha = 1,90$.
3. Optimum waktu kontak optoda dengan ion logam Zn(II) sebesar 30 detik sedang untuk Cr(III) sebesar 10 detik.

B. SARAN

1. Optoda dapat dicoba untuk sensor optik ion-ion logam transisi selain ion-ion logam Zn(II) dan Cr(III).
2. Perlu diteliti lebih lanjut penggunaan optoda sebagai sensor optik untuk larutan yang mengandung lebih dari satu analit.

DAFTAR PUSTAKA

- Amiet, G.R, Farrell, J.R, Iles, P.J and Sands, T.J, 2001. "An Optode for the Determination of Copper, Based on 4-Decyloxy-2-(2-pyridylazo)-1-naphthol Immobilized in Poly(vinyl chloride)". *J.Chem.*54
- Blair, S., Lowe, M.P., Mathieu, C.E., Parker, D., Senanayake, P.K., and Katakya, R., 2001. "Narrow-Range Optical pH Sensors Based on Luminescencet Europium and Terbium Complexes Immobilized in sol gel Glass". *Inorg. Chem.*, 40:5860-5867.
- Collinson, M. Maryanne and A.R. Howells. 2000. "Sol-Gel and Electrochemistry". *Analytical Chemistry*. No. 1. : 703-709A.
- Cotton, F.A, Geoffrey, W and Paul, L.G, 1995, *Inorganic chemistry*.3rd edition. John willey & Sons, New York :226
- Dood, J. W., Tonge, K. H., 1987, *Thermal Methods Analytical Chemistry by Open Learning*, John Wiley and Sons, London
- Dybko, A, 2001, "Errors in Chemical Sensor Measurements". *Sensors Review I* : 29-37.
- Dybko, A and Wroblewski, W, 2001, "Analyte Recognition and Signal Conversion in Potentiometric and Optical Chemical Sensor". *Polish Journal of Enviromental studies*. Vol 11, No 1.
- Fernandez-Costa, J.M., M.E. Diaz-Garcia, A. Sanz-Medel. 1998. "Sol-Gel Immobilized Room Temperature Phosphorescent Metal-Chelate as Luminescent Oxigen Sensing Material". *Analytica Chimica Acta* 360. 17-26.
- Fessenden dan Fessenden, 1982, *Kimia Organik*, terjemahan: alih bahasa Aloysius Hadyana Pudjatmaka, hal 444
- Greenwood, N,N and Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*.1988. Departement of inorganic and structural chemisty university of leeds, U.K
- Gunzler, H., Gremlich, H. G., 2002, *IR Spectroscopy An Introduction*, Wiley VCH, Weinheim, Germany.

- Heng, L.Y., Chern, L.H., Ahmad, M., 2002. "A Hydrogen on-Selective Sensor Base on Non-Plasticised Methacrylic-acrylic Membranes". *Sensors* 2, 339-346.
- Heryanto Palar. (1994). *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta: Rineka Cipta.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi,W., and Bahnemann, D.W., 1995, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Isizaki, K., Komarneni, S., Nanko, M., 1998, *Porous Materials Process Tecnology and Applications*, Kluwer Academic Publishers., London.
- Kemp, W., 1986, *Organic Spectroscopy*, Second Edition, Macmilan, Edinburgh
- Kopkar, S.M., *Konsep Dasar Kimia Analitik*, 1990, UI Press, Jakarta.
- Miessler, G.L and Tarr, A.D, 1991, *Inorganic Chemistry*. Prentice Hall. Englewood Cliffs. New Jersey : 271
- Neny Novita Yuliany, Bambang Kuswandi dan Agus Abdul Gani. 2003. *Analisis Ion Hg(II) Menggunakan Sensor Kimia Membran Sol-Gel Par [4-(2-Pyridylazo)Resorcinol] Berbasis Serat Optik*. Jurusan Kimia FMIPA. Universitas Jember.
- Nordberg J. F., Parizek J., Pershagen G., and Gerhardsson L. 1986. *Factor Influencing Effect and Dose-Respons Relationships of Metals*. In: Freiberg L., Nordberg G.F., and Vouk V.B (Eds). *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier. New York
- Ong, K. G. and Grimes, C. A. "A Carbon Nanotube Base Sensor for CO₂ Monitoring". *sensor 1* : 193-205
- Palleros, D. R, 1991, *Experimental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. Newyork.
- Pecsok, R. L., Shield, L. D., Cairns, T., Mc William, I.G., 1976, *Modern Methods of Chemical Analysis*, Third edition, John Wiley & Sons, New York, : 165-213.
- Podbielska, H and Jarza, U, 2005, "Sol-Gel Technology for Biomedical Engineering", *Bulletin of The Polish Academy of The Sciences Technical Sciences*, Vol.53, No.3.

Ravishankaran, D, Uehara, N, and Kato, T, 2002, "A Novel Hydrogen Peroxide Sensor Based on Specifically Interacted Silver Dispersed Sol-gel Derived Ceramic Composite Electrode", *Analytical Sciences*, Vol 18, 935-937.

Sastrohamidjojo, H., 1991, *Spektroskopi*, Liberty, Yogyakarta

Schmidt, H., and Krug. H., 1994, "Sol – Gel Based Inorganic–Organic Composites Materials, in Inorganic and Organometallic Polimers II", *American. Chem. Society.*, 15, 183 – 194, Washington, DC

Shea, K.J., and Loy. D.A., 2001. "Bridged Polysilsesquioxanes Molecular – Engineered Hybrid Organic – Inorganic Materials". *Chem. Mater.*, 13, 3306 – 3319

Shriver, D.F, Atkins, P.W, and Langford, C.H. 1990. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press.: 441-448

Silverstein, R.M., Bassler,G.C., and Morill, T.C.1986. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th edition. John willey & Sons, Inc : 307-322

Skoog, D.A., Holler, F.J., and Nieman, T.A. 1997. *Principles of Instrumnetal analysis*. 5th edition. Thomson Learning, Inc. : 386

Vouk V. 1986. *General Chemistry of Metals*. In: Freiberg L., Nordberg G.F., and Vouk V.B (Eds). *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier. New York

Whittle, C. Ed., Weinstein, J.A., George, M.W., and Schanze, K.S., 2001, "Photophysics of Diimin Platinum(II)bis-Acetylide Complexes". *Inorg. Chem.* 40, 4053-4062

Yang, H., Coombs,N., Dag,O., Sokolov,I., and Ozin,G.A., 1997, "Free- Standing Mesoporous Silica Films; Morphogenesis of Channel and Surface Patterns". *J. Mater. Chem*, 7(9), 1755 –1761

<http://www.colourware.co.uk/cpfaq/q2-1.htm>

<http://www.mos.org/sln/SEM/Works.html>

<http://www.mse.iastate.edu/microscopy>

<http://www.wikipedia.org/wiki/Chromium.html>

