Jurnal Ilmiah Universitas Batanghari Jambi **e-ISSN**: 2549-4236, **p-ISSN**: 1411-8939
Lembaga Penellitian dan Pengabdian kepada Masyarakat
Volume 23(2), Juli 2023, 1312-1317
DOI: 10.33087/jiubj.v23i2.3714

Optimasi dan Karakterisasi Kinerja Sistem Pengukuran Potensiometrik Fosfat dengan Elektroda Kobalt Secara *Flow Injection Analysis*

Putri F. Rianasari, Zulfikar, Siswoyo*
Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Jember
*Correspondence: siswoyo@unej.ac.id

Abstrak. Unsur P atau fosfor diketahui sebagai unsur hara utama yang dibutuhkan tanaman dalam jumlah besar dan diserap dalam bentuk ion fosfat, baik sebagai ion ortofosfat primer $H_2PO_4^-$ maupun ion ortofosfat sekunder HPO_4^{2-}. Kadar fosfor dalam tanah seyogyanya diketahui dan biasanya ditentukan nilainya dengan metode analisis spektrofotometri, namun metode ini kurang praktis untuk keperluan langsung di lahan pertanian. Metode alternatif adalah metode potensiometri namun belum banyak digunakan karena elektroda atau sensor yang selektif terhadap fosfat belum banyak tersedia secara komersial. Penelitian ini telah dilakukan dalam rangka pengembangan dan penilaian kinerja metode potensiometri yang memanfaatkan logam kobalt, sebagai elektroda, pada penentuan kuantitatif ion fosfat dalam sistem flow injection analysis. Pada tahap awal dilakukan optimasi pH dan konsentrasi larutan buffer, yang digunakan serta laju alir larutan untuk mendapatkan respon optimum elektroda kobalt terhadap kandungan ion fosfat. Kemudian dilanjutkan dengan evaluasi kinerja metode ini dan uji interferensi terhadap beberapa larutan yang biasa digunakan sebagai larutan pengekstrak fosfat dari sampel tanah. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum dicapai ketika larutan buffer diatur pada pH 4 pada konsentrasi 1 x 10^{-3} M dan pada laju alir 2 mL/menit. Berdasarkan hasil karakterisasi metode dalam proses penentuan fosfat, metode ini menunjukkan linearitas sebesar 0,99, limit deteksi pada 4,86 x 10^{-5} M, sensitivitas sebesar -22,569 mV/dekade dan nilai koefisien variasinya sebesar ≤ 5%

Kata kunci : analisis potensiometri; elektroda kobalt; fosfat; sistem injeksi alir.

Abstract. *Phosphorus is known as an essential nutrient required by plant in large numbers and absorbed in the form of phosphate ions, either as a primary orthophosphate ion $H_2PO_4^-$ or secondary orthophosphate ion HPO_4^{2-}. Concentration of the phosphorus in the soil is usually determined by the spectrophotometric method, while the potentiometric method has not been widely used because of the availability of the phosphate-selective electrodes are not yet available in the market. This research has been conducted in the development and assessment of performance of the potentiometric method that utilizes cobalt metal in the quantitative determination of the phosphate ions in the flow system. Firstly it was performed optimization of pH and concentration of the used buffer solution and the flow rate of the solution to obtain the optimum response of the cobalt electrode in the presence of phosphate ions. It was then followed by an evaluation of the working performance of the flow injection potentiometry method and an interference test of some solutions that are commonly used as a solvent extractors of soil samples. The result showed that the optimum system was achieved when the buffer solution was set to pH 4 at concentration of 1 x 10^{-3} M and at the flow rate of 2 mL/minute. According to the characterisation results of the method in the process of phosphate determination, the method has a linearity of 0.99, detection limit of 4.86 x 10^{-5} M, sensitivity of 22.569 mV / decade and precision of ≤ 5%.*

Keywords **:** *cobalt electrode; flow injection; phosphate; potentiometric analysis.*

PENDAHULUAN

Kesuburan tanah merupakan kemampuan tanah untuk menyediakan unsur hara yang cukup untuk kebutuhan tanaman. Berdasarkan ke-esensialannya unsur hara tanah terbagi menjadi dua yakni unsur hara esensial dan unsur hara non-esensial (Foth, 1994). Fosfor merupakan salah satu unsur hara esensial yang sangat penting dalam pertumbuhan tanaman yang tersedia dalam tiga bentuk yaitu H_2PO^{4-}, HPO_4^{2-} dan PO_4^3. Bentuk yang paling dominan dari ketiga fosfat tersebut dalam tanah bergantung pada pH tanah (Engelstad, 1997). Untuk keperluan usaha pertanian, penentuan fosfat dalam tanah menjadi sangat penting dalam upaya menentukan perlakuan yang tepat sesuai dengan kondisi tanah dan keperluan tanaman. Penentuan secara kuantitatif umumnya dilakukan dengan metode analisis spektrometri yang diketahui sebagai metode baku (Ganesh, et.al., 2012; Shyla, et.al., 2011; O'Halloran & Cade-Menun, 2008), dan hasil analisisnya

diketahui sangat teliti namun perlu alat dan bahan yang relatif mahal. Sementara itu untuk keperluan praktis di lapangan dan untuk keperluan *proximal testing* Balai Penelitian Tanah telah menyusun suatu alat bantu untuk menentukan kandungan (status) hara tanah yang dinamakan Perangkat Uji Tanah Sawah (PUTS) dan berupa satu set *kit* reaksi, dengan biaya yang lebih murah (Subiksa & Ladiyani, 2010). Metode lainnya untuk fosfat yang mulai banyak diteliti adalah metode potensiometri menggunakan elektrode selektif ion (ESI) sebagaimana yang telah telah dilaporkan oleh beberapa peneliti (Marco, et.al., 1998; Siswoyo, et.al., 2013), disamping itu aplikasi ESI ini juga banyak diteliti untuk unsur hara utama yang lain seperti nitrat, ammonium, dan kalium (Kim et.al., 2007; Siswoyo, et. al., 2012a; Siswoyo, et. al.,2012b).

Aplikasi ESI untuk keperluan pertanian presisi dinilai lebih sesuai dibandingkan aplikasi instrumentasi spektrometri karena lebih sederhana, murah dan relatif mudah pembuatannya. Seiring dengan kemajuan sistem pertanian di Indonesia, masih diperlukan pengembangan alat yang lebih akurat dan presisi daripada PUTS meskipun masih termasuk dalam kategori *proximal test unit* yang ditujukan untuk memberikan informasi pendukung dalam penentuan perlakuan terhadap tanah dan bukan untuk keperluan analisis kuantitatif murni. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui hasil pengembangan salah satu model *proximal test unit* yang menggunakan elektroda kobalt sebagai sensor elektrokimia fosfat yang diaplikasikan dalam suatu sistem *flow injection analysis*.

METODE

Pengembangan metode FIP dengan ESI kobalt dilakukan dalam beberapa tahap, yaitu optimasi pH dan konsentrasi buffer ftalat, optimasi laju alir dan karakterisasi kinerja metode yang meliputi daerah kerja, batas deteksi, sensitifitas dan kepresisian serta uji interferensi dari larutan yang umumnya digunakan sebagai ekstraktan.

Optimasi pH dan konsentrasi buffer ftalat

Untuk optimasi pH buffer, konsentrasi buffer yang digunakan adalah 4 x 10^{-4} M. Kemudian pH buffer dibuat bervariasi, yaitu pH 3, 4, 5, 6, dan 7. Untuk pengujian pada sistem aliran, *flow rate* yang digunakan adalah 1,5 mL/min dan volume injeksi sampel 100 µL. Sementara itu konsentrasi buffer optimum diperoleh dengan melakukan uji terhadap variasi konsentrasi buffer dari konsentrasi 1 x 10-1 M, 4 x 10^{-2} M, 1 x 10^{-2} M, 4 x 10^{-3} M, 1 x 10^{-3} M dan 4 x 10^{-4} M. *Flow rate* yang digunakan adalah 1,5 mL/min dan volume injeksi sampel 100 µL. Untuk masing-masing tahap optimasi tersebut, sampel fosfat diinjeksikan pada saat potensial buffer ftalat (sebagai larutan pembawa) yang terbaca pada pH/mV-meter sudah stabil. Untuk setiap pengujian dilakukan pengulangan sebanyak empat kali. Respon potensial yang dihasilkan direkam oleh komputer yang terhubung dengan pH/mV-meter.

Optimasi Laju Alir

Laju alir dibuat bervariasi yaitu 1, 1,5; 2; 2,5 dan 3 mL/min. Konsentrasi dan pH buffer yang digunakan adalah pH dan konsentrasi optimum. Volume sampel yang diinjeksikan adalah sebanyak 100 µL. Sampel fosfat diinjeksikan pada saat potensial buffer ftalat (sebagai larutan pembawa) yang terbaca pada pH/mV-meter sudah stabil. Untuk setiap pengujian dilakukan pengulangan sebanyak empat kali. Respon potensial yang dihasilkan direkam oleh komputer yang terhubung dengan pH/mV-meter.

Karakterisasi Kinerja Sistem FIP dengan ESI Kobalt

Parameter kinerja sistem FIP berbasis ESI kobalt yang ditentukan adalah daerah kerja, batas deteksi, sensitifitas dan kedapatulangan hasil pengukuran. Untuk penentuan daerah kerja dan sensitifitas, diuji sederetan konsentrasi fosfat yaitu 5 x 10^{-3} M, 1 x 10^{-3} M, 5 x 10^{-4} M, 1 x 10^{-4} M dan 5 x 10^{-5} M, dengan menggunakan FIP-ESI, dari data respon potensial dari masing-masing konsentrasi fosfat kemudian diplot dengan menggunakan metode linear regresi. Untuk parameter batas deteksi ditentukan dengan cara melakukan pengukuran blanko sebanyak 10 kali pada pH buffer dan konsentrasi buffer optimum serta laju alir 2 mL/menit. Sementara itu, untuk penentuan kepresisian atau kedapatulangan dinyatakan sebagai nilai koefisien variasi (Kv) yang diperoleh dari beberapa pengulangan pengukuran yang dilakukan terhadap larutan fosfat yang diketahui konsentrasinya.\

Uji Interferensi dari Zat Pengganggu berupa Larutan Ekstraktan

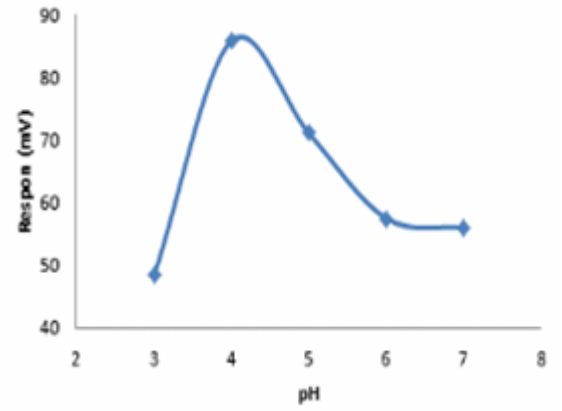
Uji interferensi ini dimaksudkan untuk mengevaluasi perubahan respon potensial dari

ESI kobalt ketika dalam larutan sampel juga terdapat senyawa lain yang kemungkinan berpotensi mengganggu. Senyawa lain dimaksud adalah yang berasal dari larutan ekstraktan tanah, sehingga dalam penelitian ini larutan pengganggu yang digunakan adalah $CaCl_2$, KCl, K_2SO_4 dan $CaCO_3$. Setiap larutan dicampur dengan larutan standar fosfat sehingga menghasilkan dua jenis campuran yaitu campuran yang konsentrasinya sebanding antara fosfat dengan zat pengganggu dan yang kedua campuran dengan konsentrasi fosfat yang lebih tinggi dari zat pengganggu. Pengukuran potensial dengan ESI kobalt dilakukan terhadap (I) larutan fosfat murni, (II) larutan pengganggu murni, (III) larutan fosfat dan pengganggu yang sebanding konsentrasinya, dan (IV) larutan fosfat dan pengganggu yang konsentrasi fosfat lebih dominan.

HASIL

Optimasi pH dan konsentrasi buffer ftalat dalam sistem FIP-ESI fosfat

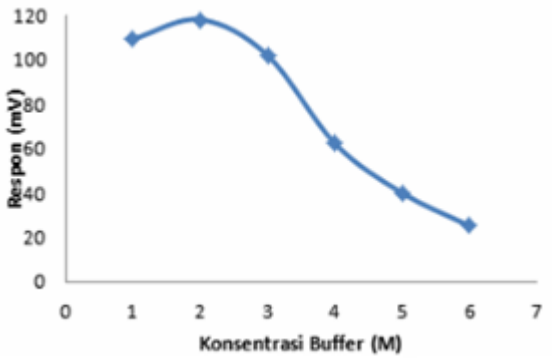
Hasil pengujian terhadap variasi pH buffer dapat dinyatakan bahwa elektroda kobalt ternyata dalam merespon fosfat tergantung pada kondisi pH larutan, yaitu elektroda tersebut bekerja dengan baik pada pH asam. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa respon terbaik diperoleh dari buffer pH 4 dengan perubahan potensial sebesar 86,2 mV.



Sumber: data olahan

Gambar 1
Respon elektroda terhadap perubahan pH buffer (konsentrasi buffer ftalat 4 x 10^{-4} M, konsentrasi larutan standar fosfat 1 x 10^{-3} M dan laju alir 1,5 mL/menit).

Sementara itu dari penggunaan variasi konsentrasi buffer menunjukkan bahwa terdapat pengaruh yang signifikan terhadap respon elektroda kobalt akibat adanya variasi konsentrasi buffer. Respon terbaik diperoleh pada konsentrasi 1 x 10^{-3} M. Respon elektroda relatif terus menurun seiring dengan naiknya konsentrasi buffer yang digunakan, meskipun konsentrasi paling rendah ($4x10^{-4}$ M) bukan merupakan konsentrasi optimum dilihat dari besarnya respon potensial. Diamati juga bahwa semakin tinggi konsentrasi buffer yang digunakan, semakin tinggi respon potensial dasar *(baseline)* yang dihasilkan, sehingga puncak respon potensial ketika fosfat diinjeksikan ke dalam aliran menjadi relatif semakin rendah ketika digunakan konsentrasi buffer yang semakin tinggi.

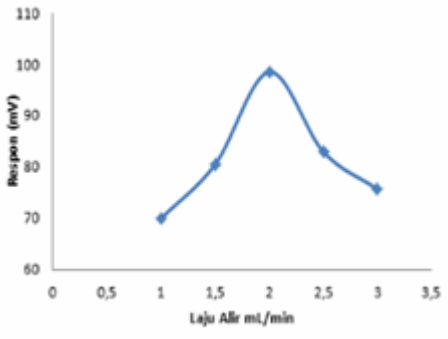


Sumber: data olahan

Gambar 2
Respon elektroda terhadap perubahan konsentrasi buffer (buffer ftalat pH 4, konsentrasi larutan standar fosfat 1 x 10^{-3} M dan laju alir 1,5 mL/menit, notasi 1 sd 6 berhubungan dengan konsentrasi buffer yaitu (6):$1x10^{-1}$, (5):$4x10^{-2}$, (4):$1x10^{-2}$, (3):$4x10^{-3}$, (2):$1x10^{-3}$, dan (1): $4x10^{-4}$ M)

Optimasi Laju Alir

Hasil pengamatan terhadap variasi laju alir (Gambar 3) menunjukkan bahwa respon terbaik didapatkan pada laju alir 2 mL/menit yang menghasilkan puncak respon yang bagus. Laju alir 1 dan 1,5 mL/menit menghasilkan puncak yang lebar, ini dikarenakan laju alir yang pelan menyebabkan terjadinya proses dispersi yang semakin intensif dan menyebabkan terjadinya proses pengenceran yang lebih besar dibandingkan dengan laju alir 2 mL/menit. Sementara itu untuk laju alir 2,5 dan 3 mL/menit meskipun menghasilkan puncak yang tajam namun lebih rendah, hal ini dikarenakan terlalu cepatnya laju alir menyebabkan percampuran antara sampel dan reagen juga terjadi dengan cepat dan tidak sempurna dalam melarutkan semua fosfat.

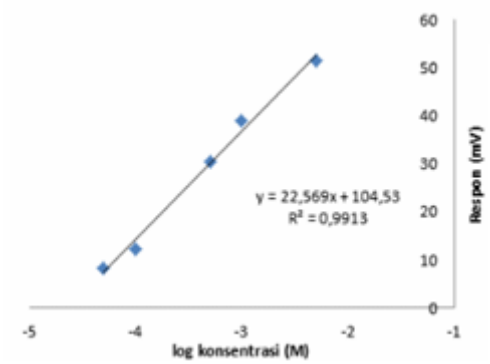


Sumber: data olahan

Gambar 3
Respon elektroda terhadap perubahan laju alir (buffer ftalat pH 4, konsentrasi buffer ftalat 1 x 10^{-3} M, konsentrasi larutan standar fosfat 1 x 10^{-3} M)

Karakteristik Kinerja Elektroda Kobalt dalam Sistem FIP

Dengan menggunakan teknik regresi linier diperoleh persamaan dan koefisien korelasi pada kurva garis lurus yang merupakan plot yang menghubungkan antara log konsentrasi fosfat dengan potensial yang dihasilkan dan didapatkan nilai koefisien korelasi sebesar 0,99. Untuk penentuan kadar fosfat dalam sampel tanah dapat diperoleh dengan mensubstitusikan nilai beda potensial sampel pada persamaan linier yang dihasilkan yaitu y = 22,569x + 104,53, dengan y=respon potensial dan x=log konsentrasi. Dari hasil ini dapat dinyatakan bahwa elektroda kobalt pada sistem FIP mampu bekerja pada kisaran konsentrasi 5 x 10^{-5} sampai dengan 5 x 10^{-3} M, meskipun demikian diluar kisaran tersebut diduga masih mampu dilakukan oleh sistem ini namun perlu diuji lebih lanjut untuk memastikannya.



Sumber: data olahan

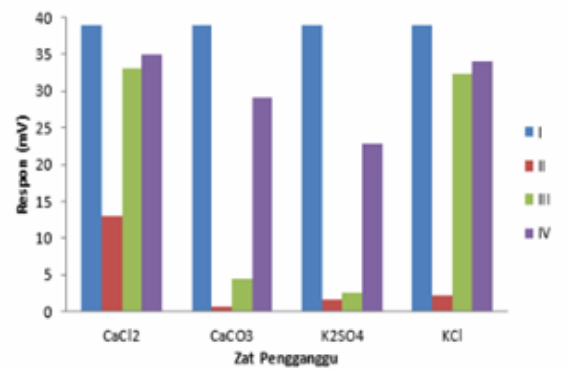
Gambar 4
Daerah kerja larutan standar fosfat (buffer ftalat pH 4, konsentrasi buffer ftalat 1 x 10^{-3} M dan laju alir 2 mL/menit).

Limit deteksi yang diperoleh dari perhitungan secara potensiometri yaitu sebesar 4,86 x 10^{-5} M, hal ini menunjukkan bahwa batas konsentrasi yang dapat dideteksi oleh elektroda untuk fosfat sebesar 4,86 x 10^{-5}M. Apabila konsentrasi analit lebih rendah dari batas konsentrasi tersebut maka elektroda tidak dapat menghasilkn respon yang signifikan. Sensitivitas diperoleh dari nilai slope pada kurva kalibrasi, nilai slope yang diperoleh dalam penelitian ini yaitu sebesar 22,569 mV/dekade. Nilai sensitivitas yang besar menunjukkan bahwa perubahan konsentrasi yang kecil dari analit dapat memberikan respon yang berarti. Nilai sensitivitas yang dihasilkan berarti bahwa perubahan dari tiap satu satuan konsentrasi fosfat menghasilkan perubahan respon potensial sebesar nilai slope tersebut. Uji kepresisian dilakukan pada konsentrasi sampel dengan pengulangan pengukuran sebanyak 3 kali dan diperoleh nilai Kv kurang dari 5 % sehingga dapat dikatakan elektroda kobalt memiliki kepresisian yang baik.

Interferensi Respon Potensial ESI Kobalt dari Zat Pengganggu

Hasil pengujian terhadap respon potensial ESI kobalt pada sistem FIP yang melibatkan beberapa zat pengganggu berupa larutan yang umumnya digunakan sebagai larutan ekstraktant tanah, dapat dinyatakan beberapa hal yang menarik sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 5. Ketika belum dicampur dengan larutan fosfat, larutan $CaCl_2$ merupakan larutan yang memberikan respon potensial terbesar ketika ESI kobalt dicelupkan ke dalamnya, sementara itu larutan KCl, K_2SO_4 dan $CaCO_3$ juga memberikan respon potensial namun jauh di bawah respon potensial yang berasal dari $CaCl_2$. Namun ketika berada pada konsentrasi yang sama dengan fosfat (1 x 10^{-3} M), campuran $CaCl_2$ dan KCl memberikan pengaruh yang positif yaitu nilai potensial ESI kobalt relatif lebih besar dari yang seharusnya, sebaliknya $CaCO_3$ dan K_2SO_4 memberikan pengaruh negatif yang dapat mengurangi respon potensial yang semestinya hanya berasal dari fosfat. Dari hasil pengujian empat jenis ekstraktan ini dapat diprediksi bahwa pengukuran fosfat secara potensiometri dengan ESI kobalt yang menggunakan $CaCl_2$ dan KCl

sebagai ekstraktan tanah cenderung akan menyebabkan hasil pengukuran yang lebih besar dari yang seharusnya, sementara itu $CaCO_3$ dan K_2SO_4 diprediksi akan memberikan hasil yang lebih rendah. Sehingga perlu dilakukan evaluasi lebih lanjut terhadap jenis-jenis larutan ekstraktan yang umumnya digunakan untuk mengekstrak sampel tanah ketika pengukuran kandungan fosfat menggunakan tek potensiometri.



Sumber: data olahan

Gambar 5
Hasil pengukuran zat pengganggu dalam pengukuran fosfat: larutan standar fosfat saja (I), zat pengganggu saja (II), campuran fosfat dan zat pengganggu pada konsentrasi yang sama yaitu 1 x 10^{-3} M (III) dan campuran fosfat 1 x 10^{-3} M dan zat pengganggu ketika konsentrasi zat pengganggu diperkecil menjadi 5 x 10^{-4} (IV)

SIMPULAN

Elektroda kobalt dalam analisis fosfat menggunakan *flow injection potentiometry* (FIP) bekerja secara optimum pada media larutan pembawa buffer ftalat yang memiliki pH 4, konsentrasi buffer 1 x 10^{-3} M, dan laju alir 2 mL/menit. Karakteristik kinerja elektroda kobalt dalam mendeteksi fosfat secara FIP memiliki kelinieran sebesar 0,99 pada daerah kerja antara 5 x 10^{-5} sampai dengan 5 x 10^{-3} M dan batas deteksi sebesar 4,86 x 10^{-5} M, elektroda kobalt juga memiliki sensitivitas sebesar 22,569 mV/decade serta memiliki kepresisian ≤ 5 %.

DAFTAR PUSTAKA

Engelstad, O.P. 1997. *Teknologi Dan Penggunaan Pupuk*, Edisi Ketiga, Yogyakarta, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.

Foth, H.D. 1994. *Dasar-Dasar Ilmu Tanah, Yogyakarta*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.

Ganesh, S., Khan, F., Ahmed, M.K., Velavendan, P., Pandey, N.K., Kamachi-Mudali, U. (2012). Spectrophotometric determination of trace amounts of phosphate in water and soil. *Water Sci Technol.*, 66(12)**,** 2653-2658.

Kim, H.J., Hummel, J.W., Sudduth, K.A., & Motavalli, P.P. 2007. Simultaneous Analysis of Soil Macronutrients Using Ion Selective Electrodes, *Soil Science Society of America Journal*, 71(6), 1867-1877.

Marco, RD., Pejcica, B., and Chen, Z. 1998. Flow injection potentiometric determination of phosphate in waste waters and fertilisers using a cobalt wire ion-selective electrode. *Analyst*, 123(7), 1635-1640.

O'Halloran, I.P., and Cade-Menun, B.J. 2008. Total and Organic Phosphorus, *Soil Sampling and Methods of Analysis*, Editor: M.R. Carter & E.G. Gregorich, Taylor & Francis Group, Boca Raton.

Shyla, B., and Nagendrappa, G. 2011. A simple spectrophotometric method for the determination of phosphate in soil, detergents, water, bone and food samples through the formation of phosphomolybdate complex followed by its reduction with thiourea. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 78(1), 497-502.

Siswoyo, Andriani, N., Zulfikar, Muzakhar, K. 2013. Pembuatan elektroda selektif ion fosfat dari bahan komposit grafit epoksi kobalt klorida dan karakterisasinya dalam pengukuran fosfat pada sampel tanah menggunakan teknik flow injection analysis, dipresentasikan pada *Seminar Nasional FMIPA Undiksha III*, Singaraja.

Siswoyo, Zulfikar and Asnawati. 2012a. Ion Selective Electrodes As Analytical Tools For Rapid Analysis of Soil Nutrients. *Proceeding The 2nd International Seminar on New Paradigm and Inovation on Natural Science and its Application (ISNPINSA II)*. Semarang.

Siswoyo, Hilaliyah, S.N., Asnawati & Zulfikar. 2012b. Optimasi ekstraksi dan karakterisasi metode analisis untuk nitrat dalam tanah dengan teknik potensiometri elektroda selektif ion.

Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia V, Surakarta.

Subiksa, I.G.M., Ladiyani, R.W., & Setyorini, D. 2010. *Perangkat uji tanah sawah*, Balai Penelitian Tanah, Bogor.