

Development Potentiometric Sensor-Coated Wire Cyanide Ion Selective Electrode Based Aliquat336 Membranes For Determination Cyanide In Gadung (*Dioscorea hispida* Dennus)

Atikah^{1*)}, Hermin Sulistyarti¹⁾, Bambang Siswoyo²⁾, Atika Ayuningtyas¹⁾

¹⁾ Jurusan Kimia Fmipa Universitas Brawijaya, Malang

²⁾ Jurusan Teknik Elektro Fakultas Teknik Universitas Brawijaya, Malang

Abstract

The purpose of this research was to prepared coated wire cyanide ion-selective electrode (cyanide ion cwe) as potentiometric sensor to determine cyanide ion in Gadung (*Dioscorea hispida* Dennus) and their results were compared with the ultra violet (uv) spectrometry standard method. The sensor was composed of membrane based on aliquat 336-cyanide supported by the polymer mixture polyvinylchloride (PVC) - dibutylphthalate (DBP) with a ratio (% w/w) aliquat 336-Cyanide : PVC : DBP = 4: 44: 52 dissolved in tetrahydrofuran (THF) solvent in ratio 1:3 w/v which were directly coated on the surface of platinum wire (ϕ 0.5 mm, L = 5 cm). Sensors showed nernstian slopes of 58.3 ± 0.58 mv/ decade of cyanide ion concentration over the range 1×10^{-4} to 1×10^{-1} M (0.26 to 2600 ppm KCN), with detection limit of 7.9×10^{-5} M or 0.206 ppm, fast response time (45 s), satisfactory reproducibility, stable at pH 11-12, necessary precondition time for 12 hours in 0.1 M KCN solution and life time of at least 60 days (2 months). The sensor showed good selectivity against CN ions than PO_4^{3-} ions, but slightly interfered by Cl⁻ ions and they has been successfully applied in detecting cyanide in gadung samples besides uv spectrometry method.

Keywords: Coated wire ion selective electrodes, Potentiometric sensor, Cyanide, Aliquat-336, Gadung

PENDAHULUAN

Kebutuhan pangan karbohidrat sebagai makanan pokok merupakan permasalahan yang sangat penting di Indonesia. Untuk memenuhi kebutuhan tersebut selain memacu produksi sumber karbohidrat beras juga dilakukan diversifikasi pangan dan mencari sumber karbohidrat alternatif yang baru. Salah satu sumber karbohidrat yang ada di Indonesia dan belum dimanfaatkan antara lain adalah umbi gadung (*Dioscorea hispida* Dennus). Umbi gadung mengandung karbohidrat cukup tinggi (29,4%), dapat digunakan sebagai diversifikasi pangan pengganti beras yang memenuhi kriteria sebagai sumber energi, dapat diterima atau enak (palatable) serta aman dikonsumsi. Namun gadung mengandung senyawa racun berbahaya, yaitu asam sianida (HCN) yang dapat menyebabkan keracunan bahkan dapat mematikan. Residu HCN rata-rata dalam gadung yang menyebabkan keracunan adalah > 50 mg/kg dan kematian pada dosis 0,3 - 3,5 mg/kg berat tubuh (Purwantisari, 2007; Surhaini et al., 2009.).

Untuk tujuan keamanan pangan maka diperlukan metoda analisis penentuan sianida dalam gadung yang sensitif, selektif, cepat, mudah dan murah. Kandungan sianida dalam gadung pada konsentrasi tinggi dapat ditentukan menggunakan metoda voltametri argentometri, sedangkan pada konsentrasi rendah digunakan metoda spektrofotometri dan kromatografi penukar ion (Anonymous, 1995). Untuk memperoleh hasil yang akurat dan teliti diperlukan tahapan analisis yang kompleks serta memerlukan bahan pereaksi yang banyak dan mahal. Kendala ini dapat diatasi dengan metode potensiometri menggunakan sensor potensiometri berupa elektroda selektif ion (ESI) yang telah banyak digunakan dalam analisis kimia secara luas karena memiliki kelebihan selektif, peka, akurat dan teliti serta batas deteksinya cukup rendah. Pelaksanaan analisisnya yang cepat, mudah, hanya memerlukan

sampel sedikit serta peralatan sederhana seperti potensiometer/pH-meter cocok untuk analisis lapang dan *on line* (Pretsch, 2007).

Sensor potensiometri ion sianida yang telah dikembangkan adalah bermembran kristal padat dan dirancang untuk penentuan sianida dalam sampel air pada rentang konsentrasi 0,03 - 260 ppm (1×10^{-6} - 1×10^{-2} M), temperatur 0 - 80°C, pH 11 - pH 13, waktu respon < 10 detik, faktor nernst 54 ± 5 mv/dekade konsentrasi, diganggu oleh ion iodida (Anonymous, 2008).

Selama dekade terakhir ini sejumlah penelitian telah difokuskan pada sifat dan fungsionalisasi senyawa amonium kwarterner metil trialkil amonium kwarterner yakni aliquat 336 (metil trioktil amonium kwarterner) sebagai ekstraktor penukar anion yang selektif karena memiliki struktur tidak simetris dan bersifat hidrofob karena panjang rantai karbonnya lebih 12 (Kagaya et al., 2011), sehingga memiliki kemampuan digunakan sebagai ionofor sensor potensiometri yang selektif terhadap anion, kation sebagai anion kompleksnya karena sensitif dan selektif.

Oleh karena parameter sifat dasar ESI seperti sensitivitas, waktu respon, usia pemakaian, selektivitas serta konduktivitas sangat ditentukan oleh sifat hidrofobitas dan kapasitas tukar ion dari ionofor membran sensor (Kakuchi, 2008). respon potensial ESI bermembran cair ini ditentukan oleh permselektivitas transpor ion menembus antarmuka membran-larutan, pemisahan muatan melalui selektivitas penyerapan ion utama oleh elemen pengenalan (ionofor) dalam membran cair dan meninggalkan ionkontra hidrofilik dalam larutan sampel. Sehingga sensor lebih sensitif terhadap anion lipofilik (Bakker and Torresb, 2008). Selektivitas ESI bermembran cair pada umumnya ditimbulkan oleh non interaksi spesifik antara ion utama dengan gugus aktif ionofor dalam membran yang dikenal dengan pola hofmeister berdasarkan lipofilisitas ion kontra serta interaksi

elektrostatik (Okada et al., 2009) maka dilakukan pengembangan sensor potensiometri ESI sianida tipe kawat terlapis berbasis membran polimer terplastisasi berbahan aktif ionofor cairan penukar ion metil trialkilamonium kwarterner aliquat 336-sianida (metiltrioktilamonium-sianida) berpendukung campuran polimer polivinilklorida (PVC) dan *plasticizer* dibutilftalat (DBP) dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) 1:3 b/v yang dibuat dengan mengganti sistem elektroda pembanding dalam oleh suatu konduktor kawat platina, ditujukan untuk penentuan sianida dalam umbi gadung. Esi sianida tipe kawat terlapis merupakan suatu inovasi dalam bidang transduser anion yang memiliki karakteristik sifat dasar sama dengan tipe tabung, limit deteksinya rendah. Karena tidak memerlukan sistem elektroda pembanding dalam maka memiliki konstruksi sederhana, berukuran kecil dan murah serta memiliki keuntungan stabilitas mekanik sehingga dimungkinkan dibuat rancangan berbeda dan/atau digunakan sekali pakai (*disposable*) yang cocok untuk analisis lapangan (Tymecki et al., 2006; Gustavo et al., 2011; Anastasiu et al., 2013).

BAHAN DAN METODE

Bahan Dan Alat. Bahan yang digunakan dalam penelitian memiliki kualifikasi pro analisis dan air yang digunakan untuk melarutkan bahan adalah air bebas mineral. Bahan tersebut adalah : aliquat 336-klorida (Aldrich), polyvinyl chloride (PVC) BM tinggi (60.000) (Sigma), dibutil ftalat (DBP) (Sigma), tetrahidrofuran (E. Merck), kawat platinum (99,9%; ϕ 0,5 mm) dan rg-58 kabel coaxial sebagai penghubung env potensiometer. Karbon aktif (E. Merck), KCN, NH_4Cl , NaOH, NaCl, Cu-asetat (E. Merck), HNO_3 , H_3PO_4 85%, benzidine (Sigma).

Semua pengukuran potensial dilakukan pada $(26 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Dengan menggunakan diagram berikut : Hg, Hg_2Cl_2 (jenuh)//larutan sampel/membran/elektroda Pt menggunakan pH/potesiometer Fisher E 520. Aktivitas anion dalam fasa air dihitung berdasarkan prinsip Debye-Hückel

Persiapan Larutan. Larutan aliquat 336-sianida dibuat dengan cara memipet 15 ml aliquat 366 klorida, kemudian dimasukkan kedalam corong pisah 50 ml, ditambah 10 ml larutan KCN 1 M dan diekstraksi selama 10 menit. Didiamkan sampai terbentuk 2 lapisan fasa air diuji dengan menggunakan benzidine dan Cu-asetat untuk mengetahui apakah ion Cl^- telah tergantikan seluruhnya dengan ion CN^- . Proses ini dilakukan berulang-ulang (dilakukan 10 kali) sampai fasa air tidak menghasilkan warna biru tua pada saat dilakukan pengujian dengan benzidine dan Cu-asetat. Selanjutnya dilakukan sentrifugasi untuk memisahkan fasa air yang masih tersisa pada fasa organik (aliquat336-sianida). Larutan aliquat 336 sianida yang diperoleh kemudian disimpan dalam wadah yang tertutup rapat.

Preparasi sampel umbi gadung dilakukan dengan menimbang gadung mentah sebanyak 15 gram, ditambah dengan 5ml $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$, kemudian ditumbuk menggunakan mortar sampai halus. Umbi gadung yang telah dihaluskan secara kuantitatif dipindahkan ke dalam 100 ml labu ukur, diencerkan dengan 10^{-2} M NaOH sampai tanda batas dan dikocok sampai homogen. Setelah itu larutan disentrifugasi dan kemudian disaring menggunakan kertas whatman untuk memperoleh larutan sampel yang jernih [11].

Konstruksi Dan Kalibrasi Esi Sianida. Larutan membran disiapkan dengan melarutkan aliquat 336-sianida, PVC, DBP *plasticizer* dalam pelarut THF (1:2 v/w) pada berbagai perbandingan komposisi % b/b (3:32:65, 4:44:52, 5:40:55). Larutan ini dilapiskan kan langsung ke permukaan kawat platinum (ϕ 0,5 mm dan panjang 10 cm) yang ujungnya telah dibakar di api untuk membentuk bulatan solder dan disambungkan ke kabel koaksial RG-58. Selanjutnya pelarut THF diuapkan selama ± 30 menit kemudian dipanaskan semalam (12 jam) dalam oven pada suhu 50°C . Sebelum menggunakan elektroda untuk pertama kalinya perlu diprakondisikan dalam larutan 0,1 m KCN (pH 9) yang akan diukur. Bila tidak digunakan, elektroda disimpan di tempat kering dan sebelum digunakan pengukuran elektroda perlu diprakondisikan dengan cara perendaman selama minimal 1 jam dalam larutan 0,1 M KCN.

Pada penelitian ini dilakukan pengujian komposisi membran polimer, karakteristik respon, selektivitas dan penggunaan ESI sianida tipe kawat terlapis yang dibuat. Pengukuran potensial larutan dilakukan pada kondisi konstan dengan menggunakan 25 ml larutan untuk setiap pengukuran pada suhu $26 \pm 0,5^\circ\text{C}$, dengan mencelupkan elektroda dengan kedalaman tetap dalam larutan, diaduk dengan kecepatan konstan dengan menggunakan pengaduk magnet.

Pengukuran potensial elektroda dilakukan dari konsentrasi rendah ke konsentrasi tinggi. Ujung elektroda setiap selesai digunakan dibilas dengan air demineralisata dan kemudian direndam dalam salah satu larutan standar KCN $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-8} \text{ M}$. Hasil pengukuran dibuat kurva hubungan antara potensial e (mV) terhadap log aktivitas (anion sianida) kemudian ditentukan harga faktor nernst slope nya

Prosedur Penentuan Ion Sianida Dalam Umbi Gadung. Penentuan konsentrasi sianida dalam sampel gadung menggunakan metode potensiometri dilakukan dengan mengukur potensi larutan sampel umbi gadung sebanyak 20ml dalam wadah plastik. Potensial hasil pengukuran, diekstrapolasikan ke sumbu x pada kurva standar yang telah dibuat sehingga dapat dilihat konsentrasi sianida yang terkandung dalam sampel gadung (AOAC 1995). Penentuan konsentrasi sianida dalam sampel gadung menggunakan metoda spektrofotometri uv sebagai metode standar dilakukan dengan distilasi larutan sampel dan kemudian destilat yang dihasilkan diambil 5 ml. Setelah itu, ditambah dengan 5 ml amonium nikelat dan larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 267 nm. Hasil penentuan ion sianida pada kedua spektrofotometri uv dan metode potensiometri menggunakan sensor ion sianida diuji akurasi dan presisinya (AOAC 1995).

HASIL DAN PEMBAHASAN.

Pengaruh Komposisi Membran. Perbedaan aspek pembuatan membran berbasis aliquat336-sianida sebagai ionofor yang mengandung campuran perbandingan PVC/*plasticizer* DBP yang berbeda dalam pelarut THF (rasio 1:2 b/v) yang diteliti hasilnya disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi dan optimalisasi bahan membran

Komposisi membran	% berat				d_{PVC}	d_e	d_{DBP}	d_m	d_e-d_m	slope (mV/dekade)
	Aliquat 336 sianida	-	DBP	PVC						
A	3		65	32	9,41	9,50	9,30	8,868	0,632	47,35
B	4		52	44	9,41	9,50	9,30	8,976	0,524	58,3
C	5		55	40	9,41	9,50	9,30	8,972	0,528	56,8

Table 2. Karakteristik Respon ESI sianida tipe kawat terlapis

No.	Karakteristik ESI	Harga
1.	Sensitivitas (Faktor Nernst)	$58,3 \pm 0,58 \text{ mV / dekade konsentrasi}$
2.	Rentang konsentrasi respon	$10^{-4} - 10^{-1} \text{ M (0,26-2600 ppm ion sianida)}$
3.	Waktu respon ($1 \cdot 10^{-4}$ to $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$)	45 detik
4.	Limit Deteksi	$7,9 \cdot 10^{-4} \text{ M (0,207 ppm ion sianida)}$
5.	Urutan selektivitas terhadap anion	$\text{Cl}^- > \text{CN}^- > \text{PO}_4^{3-}$
6.	Keterulangan pembuatan ESI	Baik dengan RSD 0,99 %.
7.	Usia Pemakaian	60 hari masih bekerja baik karena respon masih <i>Nernstian</i>
8.	Stabilitas terhadap pH	11-12.
9.	Stabilitas terhadap suhu	$20 - 50^\circ \text{C}$.
10.	Waktu prakondisi dalam KCN 0,1 M	3-24 jam

Tabel 3. Perbandingan metoda potensiometri dan metoda spektrofotometri UV

Sampel umbi gadung	ppm CN^- perolehan dari spektrofotometri UV	Akurasi (%)	Presisi (%)	ppm CN^- perolehan dari potensiometri	Akurasi (%)	Presisi (%)
1	3.385	98,46	97,77	3.362	98,11	97,70
2	3.538			3.362		
3	3.452			3.230		

Data dalam Tabel 1 menyatakan jumlah ionofor, pemilihan mediator pelarut (*plasticizer*), rasio PVC/*plasticizer* secara nyata mempengaruhi sensitivitas dan selektivitas ESI sianida. Sensitivitas respon ESI meningkat dengan meningkatnya konsentrasi ionofor dari 3 ke 4%, meskipun penambahan ionofor 5% menyebabkan respon tidak Nernstian, disebabkan karena ketidak homogenan membran yang dapat diamati dengan perbedaan parameter kelarutan bahan aktif dan pendukung membran lebih besar (membran A dan C) dibandingkan respon Nernstian (membran B). Rasio PVC/DBP yang menghasilkan respon Nernstian adalah 1,2 (Hasan et al., 2009). Sedang rasio yang diperoleh peneliti lain adalah 1,9 (Ardakani et al., 2006).

Penggunaan *plasticizer* DBP sebagai mediator pelarut untuk pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis diperlukan untuk memenuhi empat kriteria prinsip yakni menghasilkan membran yang hidrofobik, kelarutan bahan aktif dalam membran polimer sehingga membentuk sistem satu fasa (tidak terjadi kristalisasi atau pelepasan ke luar membran). Dengan demikian membran yang dihasilkan bersifat selektif, karena sifat senyawa *plasticizer* yang dipilih mempengaruhi tetapan

dielektrik membran maupun mobilitas ionofor serta senyawa kompleks asosiasi ion dengan anion sianida (Amini et al., 2003; Zanjanchi et al., 2006). Dengan demikian berdasarkan hasil yang diperoleh dari optimasi komposisi membran menyatakan membran B dengan komposisi optimum Aliquat 336-sianida:PVC:DBP = 4:44:52 %b/b dipilih untuk pembuatan sensor potensiometri ESI sianida tipe kawat terlapis

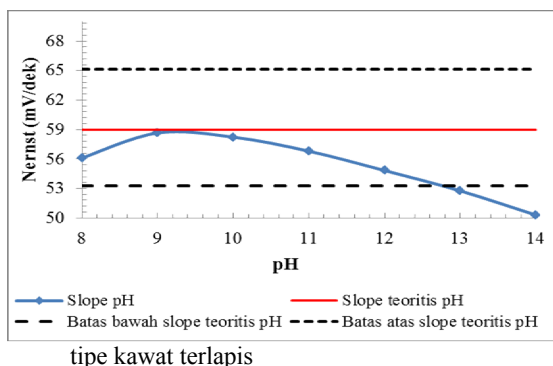
Karakteristik Respon. ESI sianida tipe kawat terlapis yang dibuat berukuran kecil, konstruksinya sederhana. Karakterisasi ESI dilakukan menggunakan program matematika dan komputasi yang digunakan untuk menentukan koefisien selektivitas dan limit deteksi. Hasil yang diperoleh digunakan untuk menentukan slope, limit deteksi serta koefisien selektivitas respon ESI berdasarkan *fitting* data kurva kalibrasi ke persamaan Nicolski-Eisenman atau rumus yang digunakan untuk menentukan harga koefisien selektivitas ($K_{i,j}$) untuk campuran larutan yang mengandung konsentrasi ion utama sianida dan ion pengganggu (ion asing) berbeda-beda muatannya. Harga slope kurva dan limit deteksi dievaluasi dari kurva hasil pengukuran potensial larutan KCN $1,10^{-8}$

and $1,10^{-1}$ M pada 3 kali pengulangan. Parameter kalibrasi yang diperoleh disajikan dalam Tabel 2

Data yang tersaji dalam Tabel 2 menyatakan bahwa respon ESI *Nernstian*, memiliki konsentrasi limit deteksi rendah, waktu respon cepat, menunjukkan reproduibilitas pembuatan yang baik, ESI masih baik bekerja dalam 60 hari pada rentang suhu 20-50°C sehingga ESI diharapkan dapat digunakan untuk pengukuran analisis sianida.

Pengaruh pH terhadap respon ESI sianida dilakukan dengan mengukur konsentrasi larutan CN^- $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M pada rentang pH 8-12 menggunakan bufer fosfat. Hasil yang diperoleh disajikan dalam Gambar 2. Data dalam Gambar 2 menyatakan bahwa ESI dapat digunakan untuk pengukuran sianida dalam larutan yang memiliki pH 8-12 karena respon masih menunjukkan slope *Nernstian* yang diperbolehkan. Pada pH rendah respon tidak *Nernstian* disebabkan oleh pembentukan HCN, sedangkan pada pH >12 disebabkan karena ESI merespon baik terhadap anion CN^- maupun OH^-

Gambar 2. Pengaruh pH terhadap respon ESI sianida



Harga koefisien selektivitas ($K_{i,j}$) digunakan untuk menggambarkan derajat selektivitas ESI sianida terhadap ion asing j yang merespon terhadap ion utama i (sianida) pengukuran menggunakan metoda gangguan tetap dengan konsentrasi ion asing tetap pada 10^{-3} M dan konsentrasi ion utama CN^- bervariasi (10^{-4} - 10^{-1} M). Selektivitas ESI bermembran cair seperti ESI sianida tipe kawat berlapis secara kuantitatif berkaitan dengan kesetimbangan pada antarmuka antara larutan sampel dengan membran ESI.

Data dalam Tabel 2 menyatakan bahwa ESI sedikit selektif terhadap ion Cl^- dibandingkan CN^- dan PO_4^{3-} dan urutan selektivitas ESI sesuai dengan urutan selektivitas deret Hofmeister yakni selektivitasnya ditentukan oleh lipofilisitas dan kerapatan muatan dari anion-anion sesuai deret Hofmeister (Okada et al., 2009; Ardakani et al., 2006; Zanjanchi et al., 2006; Bakker and Torresb., 2008).

Aplikasi ESI Sianida pada Penentuan CN^- dalam Umbi Gadung. ESI sianida tipe kawat berlapis telah digunakan untuk penentuan ion CN^- dalam sampel umbi gadung. Pengukuran dilakukan menggunakan teknik kurva baku secara langsung menggunakan metoda potensiometri, hasil yang diperoleh dibandingkan dengan metoda standar spektrofotometri

UV. Hasil yang diperoleh disajikan dalam Tabel 3. Data dalam Tabel 3 menyatakan hasil pengukuran untuk semua sampel umbi gadung pada kedua metoda menunjukkan akurasi dan presisi yang baik. Hasil ini menunjukkan bahwa sensor potensiometri ESI CN^- tipe kawat berlapis telah berhasil diaplikasikan dalam penentuan ion CN^- dalam sampel umbi gadung. Berdasarkan uji statistik t student diperoleh harga t perhitungan adalah 2,25, sedangkan harga t tabel pada derajat bebas $n-1 = 2$ dan batas kepercayaan 95% adalah 2,920 (t hitung < t tabel) yang berarti hasil yang diperoleh dari metoda standar spektrofotometri UV tidak berbeda nyata dengan hasil metoda potensiometri. Hal ini menyatakan bahwa metoda potensiometri penentuan ion CN^- dalam umbi gadung menggunakan sensor potensiometri ESI sianida tipe kawat berlapis dapat digunakan sebagai metoda alternatif disamping metoda standar spektrofotometri UV.

Kesimpulan. Komposisi membran mempengaruhi karakter *Nernstian* sensor sianida. Membran dengan komposisi Aliquat 336-sianida: PVC: DBP dalam rasio persen berat (%b/b) 4: 44:52 dilarutkan dalam pelarut tetrahidrofur (THF) (1:2 b/v) dapat digunakan sebagai sensor potensiometri untuk ion sianida tipe kawat berlapis yang memiliki karakteristik optimum untuk analisis ion sianida. ESI berhasil diterapkan dalam penentuan ion sianida dalam sampel umbi gadung memberikan akurasi 98,11% dan ketepatan 97,70% sebagai metoda alternatif selain metoda standar spektrofotometri UV. Selain itu metoda ESI CN^- lebih sederhana dan lebih cepat daripada metoda spektrofotometri.

Ucapan Terima Kasih. Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Brawijaya yang memberikan support pada penelitian ini

PUSTAKA

- Amini MK, Ghaedi M, Mohammad AR, Habibi H and Zohory MM, 2003. Iodide Selective Electrodes Based on Bis(2-mercaptobenzo-thiazolato) Mercury(II) and Bis(4-chlorothiophenolato) Mercury(II) Carriers, *Sensors*, 3,509-523.
- Anastasiu, MDT, Wilson D, del Valle M, Schreiner CM, Cretescu I, 2013. A Solid-Contact Ion Selective Electrode for Copper(II) Using a Succinimide Derivative as Ionophore, *Sensors*, 13, 4367-4377.
- Anonymous, 2008. *User Guide Cyanide Ion Selective Electrode*, Thermo Fisher Scientific Inc.
- AOAC 1995, Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemist, Washington D.C, USA.
- Ardakani MM, Jamshidpour MM, Naemi H, Moradi L, 2006. Thiocyanate Ion Selective PVC Membrane Electrode Based on N,N'-Ethylene-bis(4-methylsalicyl-idineiminato) nickel(II), *Analytical Science*, 22,1221-1226.
- Bakker E and Torresb KC. 2008. Modern Directions for Potentiometric Sensors., *J. Braz. Chem. Soc.*, 19, 621-629.
- Gustavo AD, Guillén AZ, Crespo G A, Macho S, and Rius JR F X. 2011. Nanostructured materials in potentiometry, *Anal Bioanal Chem*, 399,171-181.

- Hasan SSM, Badr IHA, Kamel AH, Mohamed MS. 2009. A Novel Poly(Vinylchloride) Matrix Membrane Sensor for Batch and Flow Injection Determination of Thiocyanate, Cyanide and Some Metal Ions, *Analytical Science*, 911-917.
- Kakuchi T, 2008. Mutual Solubility of Hydrophobic Ionic Liquids and Water in Liquid-Liquid Two – phase System for Analytical Chemistry, *Analytical Science*, 24,1221-1230.
- Kagaya S, Cattall RW, Kolev SD, 2011. Solid-Phase Extraction of Cobalt(II) from Lithium Chloride Solutions Using a Poly(vinyl chloride)-based Inclusion Membrane with Aliquat 336 as the Carrier, *Analytical Science*, 27,653- 657
- Okada T, Harada M, Ohki T, 2009. Hydration of Ions in Confines Spaces and Ion Recognition Selectivity, *Analytical Science*, 25,167-175.
- Pretsch E, 2007. The New Wave of Potentiometric Ion Sensors, *Trends in Analytical Chemistry*, 26, p 46-51
- Purwantisari S, 2007. Gadung solusi sumber pangan berkarbohidrat:<http://www.wawasandigital.com/index.php>., tanggal akses : 19 Agustus 2008.
- Surhaini, Mursalin, Nizori A, 2009. Teknologi Penggunaan Umbi Gadung bebas Racun Menjadi Kripik Simulasi, *Percikan* 96, 69-73.
- Tymecki L, Glab Sand, Koncki R, 2006, Miniaturized, Planar Ion-selective Electrodes Fabricated by Means of Thick-film Technology, *Sensors*., 6, 390-396.
- Zanjanchi MA, Arvand A, Akbari M, Tabatabaieian K and Zaraei G, 2006. Perchlorate-selective polymeric membrane electrode based on a cobaloxime as suitable carrier, *Sensors and Actuators B*., 113, 304-309.