

Bidang Ilmu: MIPA

**LAPORAN HASIL PENELITIAN
HIBAH BERSAING PERGURUAN TINGGI
Tahun Anggaran 2012**

**SINTESIS IONOFOR SEBAGAI BAHAN AKTIF ION
SELEKTIF ELEKTRODA (ISE) UNTUK ANALISIS
PENENTUAN ION LOGAM BERAT DI DALAM SAMPEL
LINGKUNGAN**

Tim Peneliti:

**Drs. Jamalum Purba, M.Si
Drs. Marudut Sinaga, M.Si
Marini Damanik, S.Si, M.Si**



Dibiayai oleh DP2M melalui DIPA Unimed Sesuai dengan Surat Perintah Mulai Kerja
(SPMK) Pelaksanaan Hibah Penelitian No. 1025/UN33.17/SPMK/2012
Tanggal 12 Maret 2012

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI MEDAN
MEDAN
Nopember, 2012**

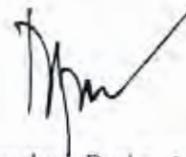
**IDENTITAS DAN PENGESAHAN
LAPORAN AKHIR HASIL PENELITIAN HIBAH BERSAING TAHUN 2012**

1. Judul : **SINTESIS IONOFOR SEBAGAI BAHAN AKTIF ION SELEKTIF ELEKTRODA (ISE) UNTUK ANALISIS PENENTUAN ION LOGAM BERAT DI DALAM SAMPEL LINGKUNGAN**

2. Ketua Peneliti
 - a. Nama Lengkap : Drs. Jamalum Purba, MSi
 - b. Jenis kelamin : Laki-laki
 - c. NIP : 196412071991031002
 - d. Jabatan Fungsional : Lektor Kepala
 - e. Jabatan Struktural : -
 - f. Fakultas / Jurusan : Kimia, FMIPA
 - g. Lembaga Penelitian : LP Universitas Negeri Medan (UNIMED)
 - h. Alamat : Jurusan Kimia, FMIPA, UNIMED, Jl. Willem Iskandar Prs. V Medan, Sumatera Utara (20221)

- h. Alamat Rumah : Jl. Jamin Ginting Gg Nangka I/14E Medan
3. Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Medan (UNIMED)
4. Jangka Waktu Penelitian : 3 (tiga) tahun
 - a. Biaya tahun 2012 yg disetujui : Rp. 42.500.000 (Empat puluh dua juta lima ratus ribu rupiah)
 - b. Biaya tahun 2012 dari instansi lain : Rp. -

Medan, 30 Nopember 2012
Ketua Peneliti,



Drs. Jamalum Purba, MSi
NIP. 196412071991031002

Mengetahui:
Dekan FMIPA UNIMED,



Prof. Drs. Mottan, M.Sc, Ph.D
NIP. 195908051986011001



Menyetujui:
Ketua Lembaga Penelitian Universitas Negeri Medan,
Prof. Drs. Manihar Situmorang, M.Sc, Ph.D
NIP. 196008041986011001

RINGKASAN

Sintesis senyawa ionofor turunan azacrown sangat perlu digalakkan untuk mendapatkan senyawa aktif yang dapat dipergunakan sebagai komponen sensor dalam ion selektif elektroda (ISE) sebagai langkah untuk menghasilkan instrumen analisis yang memiliki daya analisis akurat, cepat, selektif, sederhana untuk penentuan berbagai jenis ion logam di dalam sampel lingkungan. Metode standar yang selama ini dipergunakan untuk penentuan ion logam adalah *atomic absorption spectroscopy* (AAS) yang mahal dan sulit dijangkau beberapa laboratorium, terutama laboratorium pendidikan. Untuk mengatasi permasalahan ini maka perlu dilakukan pengembangan dengan mencari bahan aktif sebagai komponen instrumen analisis ISE dalam metode potensiometri untuk penentuan ion logam. Metode potensiometri menggunakan elektroda ion selektif (ISE) sangat baik dikembangkan karena ISE dapat memberikan respon selektif terhadap ion logam. Tujuan penelitian adalah untuk mensintesis senyawa ionofor azacrown dan turunannya sebagai senyawa ionofor yang menjadi komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif yang memberikan reaksi selektif dan sensitif terhadap logam berat merkuri dan tembaga yang terdapat di dalam sampel lingkungan. Tahap pertama penelitian terdiri atas sintesis senyawa ionofor azacrown dan turunannya yang memberikan reaksi redoks terhadap ion logam.

Sintesis senyawa ionofor 7,16-Dithenyl -1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTDC), senyawa 7,16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC), dan 7,16-Di-(2-thiopheneacetyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTAODC) dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi, dan addisi terhadap senyawa dasar diazacyclopentadecane (DC) untuk menghasilkan senyawa ionofor turunan azacrown. Sintesis senyawa ionofor telah dilakukan dengan baik. Dari sebanyak 0,2406 gram senyawa 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (DC) diperoleh sebanyak 0,456 gram senyawa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) berwarna putih, dengan rendemen 93,63%. Senyawa hasil sintesis telah dianalisis dan diperoleh titik leleh 95 °C; λ_{maks} : 3085, 2800, 1600, 1450, 1440, 1320, 1300, 1240, 1160, 1120, 1095, 1060, 1040 cm^{-1} ; λ_{maks} 241 (ϵ 32522), 270 nm (ϵ 20846). Elusidasi struktur menunjukkan bahwa senyawa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane dengan rumus molekul $C_{22}H_{30}N_2O_6S_2$ telah berhasil disintesis untuk dipergunakan sebagai bahan aktif pada membran ISE penentuan merkuri. Komposisi ionofor sebanyak 3% dari membrane ISE-Hg memberikan warna Kuning Pucat pada membrane dan bersifat kenyal. Elektroda ISE-Hg memberikan respon terhadap ion logam merkuri dan mempunyai signal yang semakin meningkat pada tiap penambahan merkuri, dan menghasilkan persamaan linear $y = 0,030 x + 0,1746$; $R^2 = 0,7680$ hal ini menunjukkan bahwa terdapatnya ionofor DTODC pada komponen elektroda.

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Kuasa, atas segala berkatNya yang telah memberikan kesehatan dan hikmat kepada tim peneliti sehingga tahapan penelitian Desentralisasi Skim Hibah Bersaing Tahun 2012 ini dapat terselesaikan dengan baik sesuai dengan waktu yang direncanakan.

Dalam kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada tim peneliti yang sudah bekerjasama dan bekerja keras dalam pelaksanaan penelitian ini, membantu dalam proses pelaksanaan penelitian sampai penyusunan laporan hasil penelitian. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Pimpinan Proyek Penelitian Hibah Bersaing Dirjen Dikti Depdiknas yang sudah memberikan dana penelitian sehingga tahap penelitian tahun pertama ini dapat dilaksanakan. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada pimpinan Universitas Negeri Medan dan semua pihak yang sudah membantu timpeneliti dalam pelaksanaan penelitian ini. Kiranya hasil penelitian ini bermanfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi serta merupakan langkah awal di dalam sintesis ionofor sebagai bahan aktif ion selektif elektroda untuk analisis penentuan ion logam berat di dalam sampel lingkungan.

Medan, 20 Nopember 2012
Ketua Peneliti,

Drs. Jamalum Purba, MSi
NIP. 196412071991031002

DAFTAR ISI

	Halaman
Lembar Pengesahan	i
Ringkasan	ii
Kata Pengantar	iii
Daftar Isi	iv
Daftar Gambar	v
Datar Tabel	vi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latarbelakang Masalah	1
1.2. Perumusan Masalah	2
1.3. Tujuan Penelitian	3
1.4. Manfaat Penelitian	4
1.5. Keutamaan Penelitian	4
BAB II STUDI PUSTAKA	6
2.1. Sintesis Ionofor Komponen ISE	6
2.2. Analisis Penentuan Logam Berat	7
2.3. Pengembangan Metode Potensiometri dengan ISE	8
2.6. Hipotesis Penelitian	11
BAB III METODE PENELITIAN	12
3.1. Sintesis Ionofor	12
3.2. Pengembangan ISE	13
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN DISKUSI	16
4.1. Sintesis Ionofor 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (DTODC)	16
4.2. Respon Elektroda ISE-Merkuri	22
4.3. Penentuan Merkuri Dalam Sampel	24
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	30
5.1. Kesimpulan	30
5.2. Saran	31
DAFTAR PUSTAKA	32

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 3.1. Skema diagram sintesis senyawa azakrown 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (DTODC).	12
Gambar 3.2. Tahap reaksi pengubahan senyawa DC menjadi senyawa DTODC secara addisi, substitusi, dan asilasi.	13
Gambar 3.3. Elektroda kerja ion selektif elektroda (ISE-merkuri) yang mengandung ionofor.	14
Gambar 3.4. Skematik disain instrumen analisis potensiometri dengan ISE untuk penentuan merkuri merupakan kombinasi antara ISE dan elektroda referensi Ag/AgCl, PoweLab, potensiometer, dan mikrokomputer.	15
Gambar 4.1. Mekanisme Reaksi pembentukan DTODC dengan cara addisi pada senyawa DC	17
Gambar 4.2. Spektrum inframerah (IR) dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (DTODC) di dalam pelet KBr.	18
Gambar 4.3. Spektrum Spektrum ¹ H n.m.r dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa (DTODC) hasil sintesis	19
Gambar 4.4. Spektrum ¹³ C n.m.r dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa (DTODC) hasil sintesis	19
Gambar 4.5. Spektrum mass-spektrometry dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa (DTODC) hasil sintesis.	20
Gambar 4.6. Bentuk kromatogram penentuan merkuri dengan menggunakan ionofor DTODC	23
Gambar 4.7. Grafik ISE-Hg terhadap ion logam merkuri didalam elektrokimia, berturut-turut untuk konsentrasi 0,000; 0,001 ; 0,004 ; 0,008 ; 0,1 ; 0,4 ; 2 ; 5 dan 6 ppm didalam buffer fosfat pH 5,0.	24
Gambar 4.8. Grafik Absorbansi dari sistem Hg(II)-ditizone pada pengukuran λ maksimum	25
Gambar 4.9. Kurva kalibrasi standar Hg(II)-ditizone analisis merkuri dengan persamaan $y = 0.1746 x + 0.030$ dengan nilai $R^2 = 0.9049$.	27

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1. Deskripsi sifat fisika senyawa Hasil sintesis ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (DC) menjadi DTODC	18
Tabel 4.2. Nilai uji respon ISE-Hg Terhadap Ion Logam Merkuri (Hg^{2+}) Secara Potensiometri	23
Tabel 4.3 Penentuan λ maksimum pada konsentrasi 2 ppm Hg^{2+}	25
Tabel. 4.4. Respon spektrometri untuk kalibrasi larutan standar Hg(II)-ditizone	26
Tabel 4.5. Hasil pengamatan perlakuan sampel kosmetik untuk penentuan spektrofotometri dan ISE-Hg. Sampel diambil secara random	27
Tabel 4.6. Hasil analisis merkuri di dalam berbagai jenis kosmetik menggunakan ISE-Hg dan metode spektrofotometri	28

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latarbelakang Masalah

Pencarian senyawa aktif yang memberikan respon sensitif dan selektif terhadap ion logam untuk dipergunakan sebagai komponen membran ISE sangat diperlukan terutama dalam rangka pembuatan dan pengembangan instrumen analisis yang sensitif, selektif, akurat, cepat, sederhana, mudah dioperasikan dan dengan biaya analisis relatif murah untuk analisis lingkungan. Salah satu ionofor yang dapat dimodifikasi dan memberikan respon terhadap ion logam adalah senyawa azakrown dan turunannya karena memiliki gugus fungsi yang dapat memberikan peluang dalam pergerakan elektron dalam membran elektroda. Untuk mendeteksi berbagai jenis ion logam lingkungan diperlukan instrumen analisis menggunakan ion selektif elektroda (ISE) karena memberikan respon yang selektif terhadap ion target. Tujuan penelitian adalah mensintesis senyawa ionofor azakrown berupa senyawa 7,16-Dithenyl - 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTDC**), senyawa 7,16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DQDC**), dan 7,16-Di-(2-thiopheneacetyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTAODC**) sebagai senyawa ionofor yang menjadi komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif yang memberikan reaksi selektif dan sensitif terhadap logam berat tembaga, merkuri dan seng yang terdapat di dalam sampel lingkungan.

Metode analisis yang dipergunakan untuk menentukan ion logam berat diantaranya adalah menggunakan metode spektrofotometri dengan menggunakan senyawa kompleks *o*-carboxy phenyl diazoamino *p*-azobenzene (Petty, *dkk.*, 2000) atau 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (Neshkova, *dkk.*, 2003), metode fluoresen (Sarkar, *dkk.*, 2000; Morales, *dkk.*, 2000), metode phosphorimetry (Hostetler, dan Thurman, 2000) dan phosphorescence energy transfer (Dias, *dkk.*, 2004), metode elektroanalisis amperometri (Reddy, *dkk.*, 2003; Li, *dkk.*, 1999), metode kapilari elektroforesis (Kendüzler dan Türker, 2003), metode electrothermal atomic absorption spectrometry (E-AAS) (Shamsipur, *dkk.*, 2000; Oguma dan Yoshioka, 2002), metode capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Bhandari dan Amarasiriwardena, 2000), dan metode graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS) (Talebi, 1998). Analisis menggunakan AAS sangat

handal dan sangat sensitif sehingga banyak digunakan untuk penentuan logam dalam sampel lingkungan. Akan tetapi, penentuan merkuri dengan AAS membutuhkan peralatan yang relatif mahal dan biaya analisis juga relatif tinggi. Karena sensitifitas penganalisisan maka penentuan merkuri dengan menggunakan flame-AAS tidak memungkinkan untuk dilakukan.

Metode HPLC dengan *ion chromatography* (HPLC-IC) dikenal sangat handal dalam penentuan ion pada konsentrasi sangat rendah (misalnya ppm dan ppb) (Buldini, *dkk.*, 2000). Akan tetapi, belum banyak yang digunakan untuk penentuan merkuri, hanya menggunakan pengkelat logam tetra-(4-bromophenyl)-porphyrin yang dideteksi secara RP-HPLC. Di samping itu, waktu yang dibutuhkan mulai dari perlakuan sampel, sampai penganalisisan cukup lama, biaya analisis tinggi dan harus dikerjakan oleh orang yang sangat terampil. HPLC-IC membutuhkan instrumen, kolom dan zat kimia pengelusi relatif mahal sehingga biaya analisis (*running cost*) sangat besar, akhirnya tidak ekonomis untuk digunakan untuk analisis rutin.

Untuk mengatasi permasalahan-permasalahan di atas, dibutuhkan instrumen analisis sederhana tapi baik dengan menggunakan sensor potensiometri dengan menggunakan ion selektif elektroda karena ISE memiliki daya analisis sangat sensitif dan selektif, hasil analisis akurat, prosedur analisis sederhana karena penentuan umumnya dilakukan tanpa perlakuan sampel, dan dengan biaya analisis relatif rendah. Kelebihan lain metode potensiometri adalah skala linearitas pendeteksian yang lebar, sehingga dalam situasi tertentu tidak diperlukan pengenceran sampel. Akan tetapi, ISE baru dapat berfungsi apabila memiliki komponen aktif ISE berupa ionofor yang dapat diperoleh melalui sintesis ionofor yang dilakukan dalam penelitian ini.

1.2. Perumusan Masalah

Masalah penelitian sintesis ionofor sebagai bahan aktif ion selektif elektroda untuk penentuan logam berat dalam sampel lingkungan dirumuskan sebagai berikut:

1. Bagaimana cara untuk mensintesis senyawa-senyawa ionofor turunan azakrown **DTODC**, **DTDC**, **DQDC** dan **DTAODC** yang akan digunakan sebagai komponen membran ion selektif elektroda (ISE) dalam sensor potensiometri untuk penentuan ion logam di dalam sampel lingkungan.

2. Bagaimana merancang instrumen analisis berupa Ion selektif elektroda (ISE) yang memiliki daya analisis yang sensitif, selektif, akurat, cepat, stabil, keterulangan baik, sederhana, serbaguna, mudah pengoperasian, dan dengan biaya analisis relatif murah untuk penentuan logam berat seperti timbal, air raksa dan tembaga di dalam sampel lingkungan.
3. Bagaimana cara membuat miniatur instrumen analisis menjadi prototipe sensor potensiometri dengan ISE berukuran kecil (portabel) agar mudah digunakan di Laboratorium maupun untuk dibawa-bawa ke lapangan, dapat dipergunakan sebagai instrumen standar dalam penentuan ion logam.

1.3. Tujuan Penelitian

Secara umum penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa ionofor turunan azacrown yang dapat dipergunakan sebagai bahan aktif pensensor dalam membran ion selektif elektroda sebagai langkah untuk menghasilkan instrumen analisis yang memiliki daya analisis akurat, cepat, selektif, sederhana untuk penentuan logam berat dalam sampel lingkungan. Tujuan khusus penelitian adalah:

1. Mensintesis senyawa-senyawa ionofor turunan azacrown **DTODC**, **DTDC**, **DQDC** dan **DTAODC** yang akan digunakan sebagai komponen membran ion selektif elektroda (ISE) dalam metode potensiometri untuk penentuan ion logam di dalam sampel lingkungan.
2. Membuat rancang bangun sensor potensiometri dengan Ion selektif elektroda (ISE) yang memiliki daya analisis yang sensitif, selektif, akurat, cepat, stabil, keterulangan baik, sederhana, serbaguna, mudah pengoperasian, dan dengan biaya analisis relatif murah untuk penentuan logam berat seperti tembaga, merkuri, dan seng di dalam sampel lingkungan.
3. Meminaturasi instrumen analisis sehingga menjadi prototipe sensor potensiometri dengan ISE berukuran kecil (portabel) agar mudah digunakan di Laboratorium maupun untuk dibawa-bawa ke lapangan.
4. Memberikan kontribusi ilmiah berupa publikasi ilmiah hasil penelitian di jurnal ilmiah internasional dan nasional terakreditasi tentang pengembangan sensor potensiometri sebagai instrumen analisis kualitas lingkungan.

5. Menghasilkan produk berupa instrumen analisis potensiometri dengan ISE sebagai peralatan standar untuk penentuan logam di dalam sampel lingkungan dan memiliki potensi paten instrumen.

1.4. Manfaat Penelitian

Setelah selesai tahapan penelitian ini maka diharapkan akan diperoleh manfaat dari penelitian ini adalah untuk:

1. Menghasilkan senyawa ionofor azakrown **DTODC**, **DTDC**, **DQDC** dan **DTAODC** sebagai komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif yang memberikan reaksi selektif dan sensitif terhadap logam berat tembaga, merkuri, dan seng yang terdapat di dalam sampel lingkungan.
2. Mendapatkan instrumen analisis berupa sensor potensiometri dengan ISE yang memiliki daya analisis akurat, cepat, selektif, sederhana untuk penentuan berbagai jenis ion logam berat tembaga, merkuri, dan seng di dalam sampel lingkungan.
3. Mendapatkan miniatur instrumen analisis menjadi prototipe sensor potensiometri dengan ISE berukuran kecil (portabel) agar mudah digunakan di Laboratorium maupun untuk dibawa-bawa ke lapangan, dapat dipergunakan sebagai instrumen standar dalam penentuan ion logam (untuk diajukan menjadi paten).
4. Menghasilkan beberapa kontribusi ilmiah berupa publikasi ilmiah di Jurnal Internasional dan Jurnal Nasional Terakreditasi tentang sintesis ionofor sebagai bahan aktif ion selektif elektroda untuk penentuan logam berat tembaga, merkuri, dan seng dalam sampel lingkungan.

1.5. Keutamaan Penelitian

Keutamaan penelitian adalah dalam rangka mensintesis senyawa turunan ionofor 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (**DTODC**), senyawa 7,16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DQDC**), dan senyawa 7,16-Di-(2-thiopheneacetyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTAODC**) sebagai senyawa ionofor yang menjadi komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif yang memberikan reaksi selektif dan sensitif terhadap logam berat yang terdapat di dalam sampel lingkungan. Instrumen analisis yang akan diperoleh menggunakan komponen peralatan yang relatif murah akan tetapi dapat dirangkai menjadi peralatan yang sensitif, cepat dan dengan biaya analisis yang relatif murah, terutama terhadap target analit ion logam berat.

Penelitian ini adalah mensintesis senyawa ionofor yang akan dipergunakan sebagai komponen elektroda ion selektif, selanjutnya akan dirangkai dalam metode potensiometri. Hasil penelitian akan menjelaskan mekanisme reaksi dan proses kimia sintesis senyawa ionofor untuk menghasilkan senyawa baru yang dapat memberikan respon terhadap ion logam, terutama logam berat yang bersifat toksik di dalam lingkungan. Akan dijelaskan teori dasar dan mekanisme reaksi kimia yang terjadi pada permukaan elektroda ion selektif oleh kehadiran ionofor dan analit di dalam sel elektrokimia dalam penentuan ion logam secara kuantitatif. Akan diperoleh luaran penelitian berupa kontribusi ilmiah tentang sintesis ionofor sebagai bahan aktif ion selektif elektroda untuk penentuan logam berat tembaga, merkuri, dan seng di dalam sampel lingkungan.

BAB II

STUDI PUSTAKA

2.1. Sintesis Ionofor Komponen ISE

Agar metode analisis potensiometri menjadi sangat handal di dalam penentuan ion logam, maka sangat diperlukan senyawa ionofor yang dapat digunakan sebagai komponen ISE di dalam membran elektroda. Dalam pengembangan metode potensiometri, pekerjaan yang paling sulit adalah mencari (mensintesis) senyawa ionofor yang akan dibuat di dalam membran ISE. Tujuan utama mensintesis senyawa ionofor adalah mendapatkan senyawa yang memberi respon selektif terhadap ion target. Dengan menggunakan ionofor yang selektif terhadap ion target maka akan dapat meningkatkan akurasi penganalisisan secara kuantitatif.

Usaha pencarian dan sintesis senyawa ionofor untuk penentuan merkuri pada saat ini banyak mendapat perhatian, karena aplikasinya untuk digunakan sebagai komponen sensor dalam Kimia Analisis sangat luas. Beberapa penelitian terhadap sintesis ionofor telah berhasil dilakukan, seperti penggunaan turunan asam quinaldic 8-(dodecyloxy)quinoline-2-carboxylic sebagai komponen sensor dalam ISE untuk penentuan timbal (Casado, *dkk.* 2001). Penelitian lain, yaitu melalui sintesa inofor liofilik tetraester calix-6-arene dan calix-6-diquinone di dalam membran PVC untuk penentuan sesium juga telah berhasil dilakukan oleh Oh, *dkk.* (2000).

Penggunaan senyawa crown sebagai ionofor sangat menarik karena senyawa ini relatif stabil, sehingga sangat baik untuk digunakan sebagai sensor pada membran ISE. Senyawa ionofor dari turunan crown disintesa agar dapat memberikan respon selektif terhadap ion, seperti ionofor turunan 18-crown-6 di dalam membran PVC yang selektif terhadap K^+ dan Na^+ dan dapat dipergunakan sebagai sensor dalam penentuan kalium dan natrium (Hopartean, *dkk.* 2001). Senyawa ionofor turunan tetrathia-12-crown-4 yang selektif terhadap ion kadmium juga telah disintesis dan digunakan dalam membran ISE-Cd (Shamsipur, *dkk.* 2000). Ionofor turunan crown yang selektif terhadap ion ammonium juga telah disintesis dan digunakan sebagai membran ISE penentuan NH_4^+ (Suzuki, *dkk.* 2000). Turunan crown 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6 yang selektif terhadap ion timbal juga telah disintesa sebagai komponen membran ISE penentuan ion timbal (Mousavi, *dkk.* 2000). Penelitian untuk mendapatkan senyawa ionofor melalui sintesa ionofor azacrown yang selektif

terhadap ion timbal juga telah dilakukan oleh Situmorang (2001) dan Situmorang, *dkk* (2003). Sintesis ionofor azacrown dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi dan addisi menghasilkan senyawa 7,16-dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DBODC**) yang memberikan respon selektif terhadap ion timbal. Keberhasilan dalam sintesis dan modifikasi azacrown ini akan digunakan sebagai “model” pengembangan metode analisis potensiometri menggunakan ISE-merkuri untuk penentuan logam berat merkuri yang diusulkan dalam penelitian ini. Senyawa target untuk disintesis sebagai komponen aktif dalam membran ISE-merkuri adalah 1,4,10-trioxa-7,13-diazacyclopentadecane.

Pengembangan metode analisis potensiometri sangat tepat dilakukan terutama untuk penentuan logam berat yang terdapat di dalam sampel lingkungan. Pencarian instrumen analisis penentuan logam berat merkuri perlu mendapat perhatian karena merkuri memiliki toksisitas tinggi dan kehadirannya pada konsentrasi sangat rendah di dalam lingkungan sangat berbahaya terhadap kesehatan manusia dan makhluk hidup (McKelvey, *dkk.*, 2007; Day, *dkk.*, 2007; Xue, *dkk.*, 2007; Oliveira, *dkk.*, 2006). Dengan demikian, diperlukan metode analisis yang sensitif dan selektif dengan batas deteksi yang sangat rendah untuk menentukan kadar merkuri konsentrasi rendah pada sampel lingkungan. Pengembangan metode analisis potensiometri menggunakan ISE untuk penentuan logam berat merkuri dalam sistem FIA sangat penting dilakukan karena akan menjadi tahapan di dalam menghasilkan instrumen analisis yang akurat, cepat, selektif, sederhana, mudah dioperasikan, dan dengan biaya analisis relatif murah bila dibandingkan terhadap instrumen analisis lain seperti CV-AAS atau CV-EAAS yang selama ini diandalkan untuk penentuan merkuri secara kuantitatif.

2.2. Analisis Penentuan Logam Berat

Beberapa metode analisis yang dikembangkan untuk penentuan logam berat diantaranya adalah metode spektrofotometri dengan menggunakan pengabsorpsi senyawa 1,5-diphenylthiocarbazone (Khan, *dkk.*, 2005), senyawa peroxodisulfate (Nagashima, *dkk.*, 2002), senyawa kompleks *o*-carboxy phenyl diazoamino *p*-azobenzene (Chatterjee, *dkk.*, 2002) dan senyawa 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (Hashem, 2002). Metode spektrometri fluoresen juga telah dilaporkan untuk penentuan merkuri menggunakan senyawa 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-8-aminoquinoline (Li, *dkk.*, 2006; Rahman, *dkk.*, 2000; de la Riva, *dkk.*, 2000),

fosforimetri (Liu, *dkk.*, 2004) dan fosforesen energy transfer (de la Riva, *dkk.* 2002). Metode kromatografi ion juga dipergunakan untuk penentuan merkuri (Cheng, *dkk.*, 2006; Mondal dan Das, 2003; Hu, 2002). Pengembangan metode analisis dengan menggunakan metode elektroanalisis amperometri (Majid, *dkk.*, 2002; Lu, *dkk.*, 2003) juga telah berhasil dilakukan untuk penentuan merkuri. Metode analisis modern lain seperti elektroforesis kapiler (Páger dan Gáspár, 2002), metode *electrothermal atomic absorption spectrometry*, E-AAS (Moreno, *dkk.*, 2002; Yu, *dkk.*, 2000), metode *capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS (Zhang, *dkk.*, 2004; Lee dan Jiang, 2000), *isotope-dilution GC-ICPMS* (Baxter, *dkk.*, 2007), dan metode *graphite furnace atomic absorption spectrometry*, GF-AAS (Da-Silva, *dkk.*, 2002; dan Izgi, *dkk.*, 2000) juga dapat dipergunakan untuk penentuan merkuri.

Analisis menggunakan instrumen CV-AAS atau CV-EAAS sangat sensitif sehingga banyak dipergunakan untuk penentuan logam pada kadar sangat rendah, misalnya pada sampel lingkungan. Penentuan merkuri dengan menggunakan flame-AAS tidak memungkinkan dilakukan karena sensitifitas penganalisan sangat rendah. Merkuri memiliki sifat tekanan uap yang relatif tinggi 0,0016 mbar pada 20 °C, maka merkuri akan lebih mudah menguap dibanding dengan larutannya, sehingga penentuan merkuri harus menggunakan AAS khusus yaitu dengan menggunakan CV-AAS (de Wuilloud, *dkk.* 2002), CV-EAAS (Moreda-Piñeiro, *dkk.* 2002), atau *Cold vapour atomic fluorescence* (Cava-Montesinos, *dkk.* 2004). Dengan demikian, dalam analisis penentuan merkuri secara AAS tidak diperlukan lagi atomisasi, teknik yang dilakukan adalah mereduksi senyawa merkuri terlebih dahulu menjadi logam merkuri dengan menambahkan SnCl_2 atau NaBH_4 sehingga merkuri dibuat ke fasa uap, selanjutnya merkuri dalam bentuk uap dapat dianalisis dengan menggunakan CV-AAS (Weltz, 1985, dan Matousek, *dkk.* 2002). Karena penentuan merkuri secara AAS harus dengan instrumen khusus yang dilengkapi dengan peralatan yang relatif mahal maka biaya analisis untuk penentuan merkuri juga relatif tinggi, sehingga tidak memungkinkan untuk dilakukan pada penentuan merkuri secara rutin di laboratorium kecil.

2.3. Pengembangan Metode Potensiometri dengan ISE

Metode potensiometri sudah dikenal lama di dalam Kimia Analisis. Aplikasi metode potensiometri, terutama dengan menggunakan ISE telah dimanfaatkan secara

luas, misalnya untuk penentuan pH dengan menggunakan membran gelas elektroda. Pengembangan dan penelitian dengan menggunakan elektroda gelas telah memberikan kontribusi pengetahuan terutama dalam pembuatan dan produksi elektroda komersil. Beberapa metode potensiometri dengan ISE telah berhasil dikembangkan secara komersil seperti membran elektroda pH dengan menggunakan bahan aktif poli(carbamoilsulfonate) hidrogel yang selektif terhadap ion H^+ . Bahan aktif lain seperti senyawa polianiline (PCPAn) diketahui memberikan respon yang sensitif terhadap ion H^+ dan senyawa ini telah digunakan sebagai komponen ISE dalam penentuan pH (Karyakin, *dkk.*, 1999). Metode potensiometri dengan ISE yang sensitif terhadap amonium juga telah dikembangkan dengan menggunakan polimer sebagai matriks dan telah dipergunakan untuk analisis penentuan kreatinine (Jurkiewicz, *dkk.*, 1998). Pengembangan metode potensiometri dengan ISE telah berhasil dilakukan untuk penentuan urea (Eggenstein, 1999). Sampai saat ini, usaha untuk pengembangan metode potensiometri masih sangat menarik, terutama karena menggunakan peralatan atau instrumentasi yang relatif murah, dan skala linearitas penganalisisan juga lebar sehingga di dalam prosedur analisis tidak memerlukan perlakuan sampel yang rumit.

Penentuan ion logam secara potensiometri dengan menggunakan ISE sangat baik karena akurasi penentuan sangat handal, yaitu elektroda ISE hanya memberikan respon dan selektif terhadap ion logam target. Salah satu metode analisis potensiometri yang perlu dikembangkan adalah metode potensiometri penentuan merkuri, yaitu dengan menggunakan ISE-Hg (Radiæ dan Komljenoviæ, 1991). Beberapa penelitian untuk pengembangan metode potensiometri menggunakan ISE-Hg telah dilaporkan oleh Marin, *dkk.* (2000), di mana komponen dasar elektroda (ionofor) yang telah digunakan adalah senyawa turunan thiourea yaitu 1,3 diphenylthiourea.

Peneliti lain seperti Yang, *dkk.* (1997) dan Yang, *dkk.* (1998) juga telah berhasil mensintesis 7,16-dithinil-1,4,10,13-tetroksa-7,16-diazasiklooktadekana (DTDC) dan 7,16-di(2-metilquinoli)-1,4,10,13,-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekana (DQDC) digunakan sebagai komponen ionofor untuk penentuan merkuri. Pengembangan metode potensiometri dengan menggunakan elektroda karbon paste yang dimodifikasi dengan triiodomercurate juga telah dilaporkan oleh Abbas dan Mostafa (2003). Pengembangan metode potensiometri untuk penentuan merkuri dengan menggunakan ion-selective polymeric membrane sensors telah dilaporkan

oleh Hassan, *dkk.* (2006) dan telah diaplikasikan untuk penentuan merkuri pada limbah. Peneliti lain telah membuat ISE-Hg menggunakan N,N-dimethylformamide-salicylacylhydrazone (Ye, 2006), dan elektroda modifikasi yang mengandung senyawa 3-(2-thioimidazolyl)propyl silica gel (Dias-Filho, *dkk.* 2005).

Studi pendahuluan dalam sintesis senyawa ionofor 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTODC**) sebagai komponen aktif di dalam membran ISE yang memberikan reaksi redoks terhadap ion merkuri (Purba, 2010). Dari hasil penelitian ini telah diperoleh langkah dan strategi yang tepat dalam mensintesis senyawa ionofor azakrown untuk dijadikan sebagai komponen aktif dalam membran ISE untuk penentuan logam berat merkuri, akan tetapi respon sensor belum sensitif terhadap merkuri. Sintesis senyawa ionofor dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi, dan addisi terhadap senyawa dasar diazacyclopentadecane (**DC**) untuk menghasilkan senyawa azakrown 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTODC**) dan turunannya. Senyawa **DTODC** hasil sintesis dipergunakan menjadi komponen aktif di dalam membran ISE sebagai bagian dari elektroda kerja dalam instrumen analisis, yang disebut sebagai ISE-merkuri. Metode analisis potensiometri dengan ISE-merkuri akan dirangkai dalam sistem elektrokimia, yaitu memadukan elektroda kerja ISE-merkuri dan elektroda pembanding Ag/AgCl di dalam sel elektrokimia (flow sel), menghubungkannya dengan potensiometer dalam sistem FIA untuk dipergunakan pada penentuan logam berat merkuri dalam sampel lingkungan. Pengembangan metode potensiometri dengan ISE dalam sistem FIA akan menjelaskan teori dasar penentuan secara kuantitatif metode potensiometri penentuan logam berat merkuri dalam sampel lingkungan. Dari hasil penelitian diketahui bahwa senyawa ionofor sebagai komponen ISE memberi respon terhadap ion merkuri. Elektroda ISE-Hg menunjukkan selektifitas yang cukup baik terhadap beberapa jenis kation yang diduga sebagai interferen. Membran ISE-Hg mempunyai stabilitas yang baik, yaitu potensial tidak berubah dalam pemakaian rutin dalam jangka waktu lama 1 bulan. Model sintesis yang berhasil dilakukan dalam studi ini dapat dipergunakan sebagai strategi untuk membuat ISE untuk penentuan logam berat lain seperti merkuri dan seng yang direncanakan dalam penelitian lanjutan.

Untuk meningkatkan selektifitas dan sensitifitas penentuan merkuri dilakukan penelitian lanjutan untuk mencari senyawa ionofor yang lebih baik. Model sintesis yang berhasil dilakukan dalam studi sebelumnya akan dipergunakan sebagai strategi

untuk membuat ISE untuk penentuan logam berat merkuri dengan menggunakan senyawa ionofor lain yaitu senyawa ionofor 7,16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DQDC**) sebagai komponen aktif di dalam membran ISE-Hg yang akan dapat memberikan reaksi redoks terhadap ion merkuri yang direncanakan dalam penelitian lanjutan. Untuk memperoleh hasil yang optimum diharapkan perlu dilakukan penelitian lanjutan untuk meningkatkan selektifitas membran ISE agar menjadi metode standar untuk penentuan logam berat.

2.6. Hipotesis Penelitian

Agar penelitian penelitian ini menjadi operasional maka dari perumusan masalah penelitian dengan judul **Sintesis Ionofor Sebagai Bahan Aktif Ion Selektif Elektroda (ISE) Untuk Analisis Penentuan Ion Logam Berat di Dalam Sampel Lingkungan** diajukan hipotesis kerja sebagai berikut:

1. Senyawa ionofor turunan azacrown **DTDC**, **DQDC** dan **DTAODC** dapat disintesis dengan cara addisi dan substitusi menjadi senyawa aktif yang akan dapat digunakan sebagai komponen membran ion selektif elektroda (ISE) dalam sensor potensiometri untuk penentuan ion logam tembaga, merkuri, dan seng di dalam sampel lingkungan.
2. Rancang bangun instrumen analisis berupa Ion selektif elektroda (ISE) dapat dibuat dengan menggabungkan ionofor dan komponen elektrokimia yang memiliki daya analisis sensitif, selektif, akurat, cepat, stabil, keterulangan baik, sederhana, serbaguna, mudah pengoperasian, dan dengan biaya analisis relatif murah untuk penentuan ion logam tembaga, merkuri, dan seng di dalam sampel lingkungan.
3. Miniaturasi instrumentasi dapat dilakukan menjadi prototipe sensor potensiometri dengan ISE berukuran kecil (portabel) agar mudah digunakan di Laboratorium maupun untuk dibawa-bawa ke lapangan, dapat dipergunakan sebagai instrumen standar dalam penentuan ion logam tembaga, merkuri, dan seng yang akan dapat diajukan menjadi paten instrumen.

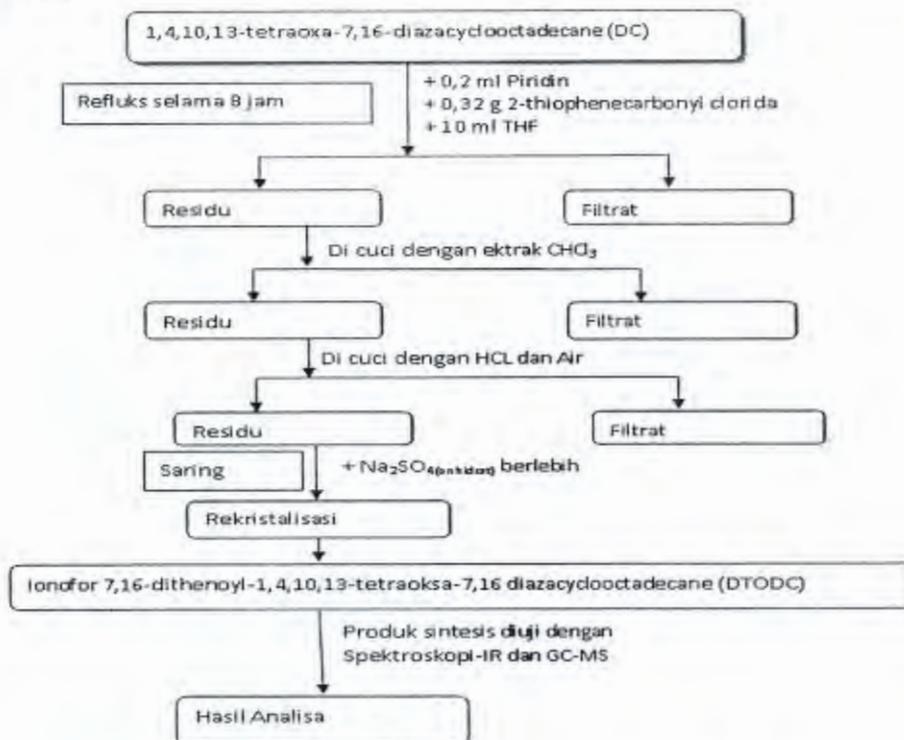
BAB III

METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang dilakukan terdiri atas prosedur penelitian meliputi (1) Sintesis ionofor sebagai komponen aktif dalam membran ISE, (2) Pengembangan ISE mulai dari pembuatan membran ISE, pembuatan elektroda kerja, *interface* komponen potensiometri dengan ISE, optimasi, dan aplikasi ISE. Masing-masing komponen ini dijelaskan secara terperinci berikut ini

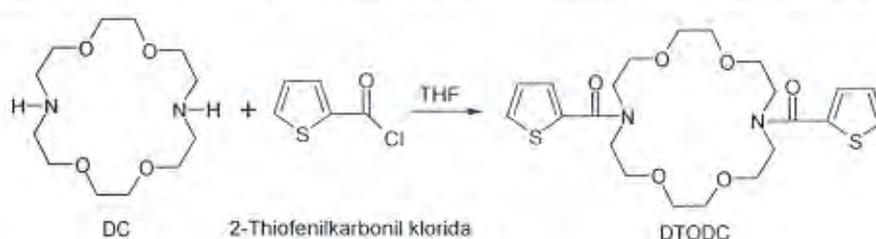
3.1. Sintesis Ionofor

Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan mengikuti prosedur yang dilakukan Yang, *dkk.*, (1998), Situmorang, *dkk.*, (2006) dan Situmorang, (2005). Langkah sintesis dilakukan melalui reaksi alkilasi dari senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DC**) dengan senyawa 2-klorometilquinolin di dalam asetonitril yang mengandung natrium karbonat menghasilkan senyawa ionofor senyawa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTODC**) dengan kehadiran 2-tiofenkarbonil klorida dan 2-thiopheneasetil klorida dan pyridine di dalam tetrahydrofuran. Skematik prosedur sintesis **DTODC** diperlihatkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Skema diagram sintesis senyawa azacrown 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16 diazacyclooctadecane (**DTODC**).

Sebanyak 0,24 gram senyawa 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazosiklooktadecana (DC) di masukkan ke dalam beaker gelas, kemudian ke dalamnya ditambahkan lagi 0,32 gram senyawa 2-tiofenilkarbonil klorida dan dilarutkan di dalam 0,2 mL pyridin dan tetrahidrofuran, lalu direfluks selama 8 jam. Selanjutnya residu diekstrak lagi dengan 90 ml kloroform dan hasilnya dicuci secara berturut-turut menggunakan larutan HCl dan aquades. Ke dalam larutan ditambahkan sebanyak 0,2 gram Na_2SO_4 bebas air, lalu disaring menggunakan corong sintered gelas, diuapkan dan dimurnikan secara rekristalisasi. Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan melalui reaksi alkilasi dari senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) dengan senyawa 2-chloromethylquinoline ini dalam asetonitril yang mengandung natrium karbonat menghasilkan senyawa ionofor (1) senyawa 16-Dithenyl -1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTDC) yang memberi respon yang selektif terhadap merkuri (persamaan reaksi pada Gambar 3.2).



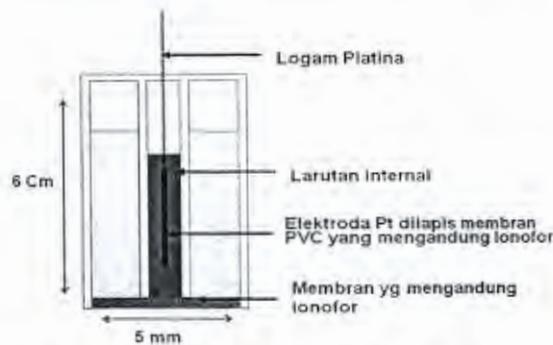
Gambar 3.2. Tahap reaksi pengubahan senyawa DC menjadi senyawa DTDC secara addisi, substitusi, dan asilasi.

Karakterisasi, elusidasi struktur dan uji selektifitas senyawa hasil sintesis. Terhadap senyawa ionofor hasil sintesis dilakukan karakterisasi, elusidasi struktur dan uji selektifitas senyawa hasil sintesis di laboratorium sehingga rumus struktur dan sifat-sifat senyawa hasil sintesis dapat diketahui dengan jelas yang diperlukan sebagai informasi ilmiah dalam menjelaskan elektroda ion selektif. Terhadap senyawa ionofor hasil sintesis dilakukan karakterisasi, dan elusidasi struktur.

3.2. Pengembangan ISE

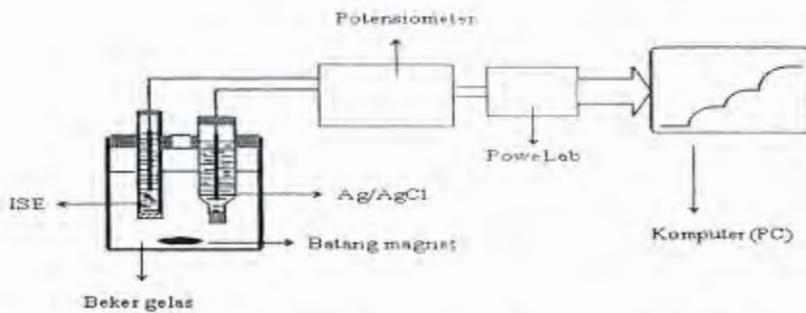
Pengembangan metode potensiometri terdiri atas pembuatan membran ISE, pembuatan elektroda ISE, dan merangkai sistem elektrokimia. Pembuatan membran elektroda ISE dilakukan dengan mencampurkan komponen ionofor, sintesiser dan beberapa jenis polimer yang sesuai (dipilih). Pembuatan membran dan elektroda ion selektif yang dimaksudkan di dalam penelitian ini dilakukan mengikuti teknik yang sudah dikembangkan oleh peneliti sendiri dalam penelitian sebelumnya (Situmorang,

dkk. 2006). Setelah mensintesis ionofor DTODC, selanjutnya senyawa ini dipergunakan sebagai komponen elektroda ion selektif penentuan merkuri. Membran yang dihasilkan bersifat kenyal, dengan ketebalan 2 mm, stabil dan berwarna putih. Membran mudah dibentuk sesuai dengan diameter pipa paralon dan mudah melekat dibagian pipa. Membran yang telah dibentuk sesuai dengan pipa paralon segera ditempelkan pada salah satu ujung pipa dengan THF sebagai lem. Kemudian setelah membrane menyatu (menempel) pada ujung pipa dengan larutan internal campuran antara 0,01 M HgNO_3 dalam 0,01 M NaCl dan tidak ada kebocoran pada membrane. Selanjutnya elektroda kerja wolfram yang sudah dilapisi membrane dimasukkan kedalam larutan internal dan ditutup dengan penutup karet. Membran ISE dibuat secara casting, yaitu mencampurkan matriks di dalam pelarut kemudian dicetak menjadi membran ISE. Membran ISE selanjutnya akan digunakan sebagai komponen elektroda kerja ion selektif ISE yang dibuat secara manual. Disain elektroda kerja ISE-Hg dibuat dengan cara mengintegrasikan membran elektroda ISE yang mengandung ionofor diperlihatkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3. Elektroda kerja ion selektif elektroda (ISE-merkuri) yang mengandung ionofor.

Permbuatan membran elektroda ion selektif (ISE) dengan mencampurkan komponen ionofor, sintesiser dan beberapa jenis polimer yang sesuai (dipilih). Membran ISE akan digunakan sebagai komponen sensor dalam pembuatan elektroda ion selektif. Pembuatan membran dan elektroda ion selektif yang dimaksudkan di dalam penelitian ini dilakukan mengikuti teknik yang sudah dikembangkan oleh peneliti sendiri dalam penelitian sebelumnya (Situmorang, 2001). Elektroda ISE-merkuri dirangkai dalam sel elektrokimia dalam sistem statik. Disain sensor potensiometri dibuat dengan cara mengintegrasikan elektroda ISE yang dirangkaikan dengan deteksi elektrokimia potensiometri dengan ISE diperlihatkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4. Skematik disain instrumen analisis potensiometri dengan ISE untuk penentuan ion logam berat tembaga, merkuri dan seng merupakan kombinasi antara ISE dan elektroda referensi Ag/AgCl, PoweLab, potensiometer, dan mikrokomputer.

Untuk mendapatkan kondisi percobaan optimum dilakukan optimisasi dengan menggunakan larutan standard baku dengan variasi jenis buffer dan pH, kondisi fisiologi (matriks), kondisi fisik dan kondisi kimia, dan lama reaksi inkubasi. Sifat-sifat sensor dikarakterisasi melalui uji stabilitas dalam kondisi fisik dan kondisi kimia, mengetahui pengaruh variasi perlakuan, dan mengukur umur sensor dalam beberapa kondisi. Selektifitas sensor terhadap zat pengganggu (*interference*) akan dipelajari. Parameter lain akan disesuaikan dengan jenis dan sifat percobaan. Optimisasi dilakukan untuk mendapatkan kondisi percobaan optimum dengan menggunakan rancangan percobaan *experimental design* dan selanjutnya data dianalisis menggunakan *STATISTICA soft ware*. Data hasil penelitian akan diolah menggunakan *EXCELL soft ware* disajikan dalam bentuk kromatogram, gambar, tabel, grafik dan model sensor. Sensor potensiometri diaplikasikan untuk penentuan merkuri di dalam sampel.

BAB IV

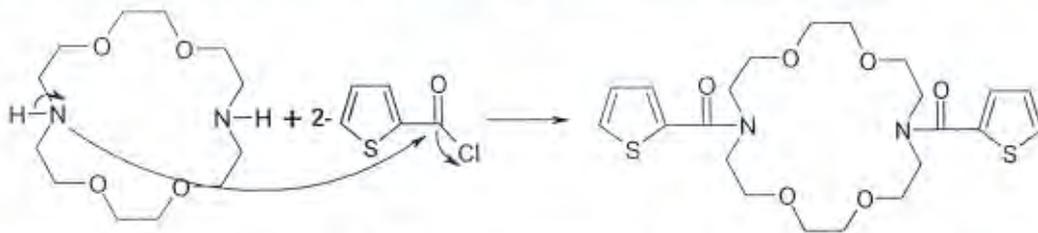
HASIL PENELITIAN DAN DISKUSI

4.1. Sintesis Ionofor 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (DTODC)

Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi dan addisi dari (1) senyawa 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) menjadi turunan azacrown 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (DTODC). Menimbang bahan utama dari sintesis yaitu 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (DC) sebanyak 0,2406 gr dengan menggunakan neraca analitis tambahkan Tetrahydrofuran 10 mL dan pyridin sebanyak 0,2 mL kemudian tambahkan tetes demi tetes 2-thiophenecarbonyl clorida sebanyak 0,32 gr menghasilkan larutan keruh. Larutan ini di refluks selama 8 jam dengan temperatur 65⁰C menghasilkan larutan keruh. Larutan disaring dengan menggunakan kertas saring whatman 41 residu berwarna putih dan filtrat berwarna putih keruh.

Hasil residu di tambahkan CHCl₃ sebanyak 90 ml, larutan larut sempurna dan larutan berwarna bening. Larutan ini di refluks selama 3 jam dengan temperatur 65⁰C menghasilkan larutan bening. Setelah 3 jam larutan di keluarkan dari labu dan di tambahkan HCL 0,01 M sebanyak 0,5 mL dan 3 mL H₂O menghasilkan larutan 2 fase, larutan ini di pisahkan menggunakan corong pisah, larutan di atas adalah fase organik dan larutan bawah adalah hasil sintesis. Larutan bawah berwarna putih keruh ditambahkan Na₂SO₄(anhydrous). Larutan di saring dengan menggunakan kertas saring whatman 41. Larutan ini kemudian di evaporator. Setelah di evaporator larutan di panaskan hingga terbentuk kristal putih seberat 0,456 gr. Dari hasil yang diilustrasikan pada Gambar 4.1 di peroleh mekanisme reaksi pembentukan senyawa azacrown seperti diperlihatkan pada Gambar 4.2. Hasil yang diperoleh dikonfirmasi menggunakan data analisis yang diperoleh dari data IR, NMR, GC-MS, dan data lain yang mendukung dalam sintesis senyawa ionofor turunan azacrown sebagai bahan aktif sensor dalam membran ion selektif elektroda untuk menghasilkan instrumen analisis untuk penentuan logam berat. Menimbang bahan utama dari sintesis yaitu 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (DC) sebanyak 0,2406 gr dengan menggunakan neraca analitis tambahkan Tetrahydrofuran 10 mL dan pyridin

sebanyak 0,2 mL kemudian tambahkan tetes demi tetes 2-thiophenecarbonyl klorida sebanyak 0,32 gr menghasilkan larutan keruh. Fungsi Tetrahydrofuran adalah sebagai pelarut dan Pyridin sendiri berfungsi untuk memberikan suasana asam.



Gambar 4.1. Mekanisme Reaksi pembentukan DTODC dengan cara addisi pada senyawa DC

Bahan baku sebanyak sebanyak 0,2406 gram 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (DC) dilarutkan di dalam 10 mL tetrahydrofuran dan 0,2 mL pyridine, kemudian ke dalamnya tambahkan tetes demi tetes 2-thiophenecarbonyl klorida sebanyak 0,32 gram menghasilkan larutan keruh. Larutan ini selanjutnya di refluks selama 8 jam pada suhu 65 °C menghasilkan larutan yang berwarna keruh. Kemudian larutan disaring dengan menggunakan kertas saring whatman 41 dan diperoleh residu berwarna putih dan filtrat berwarna keruh. Ke dalam residu di tambahkan CHCl_3 sebanyak 90 mL sampai seluruh residu larut sempurna, dan diperoleh larutan berwarna bening.

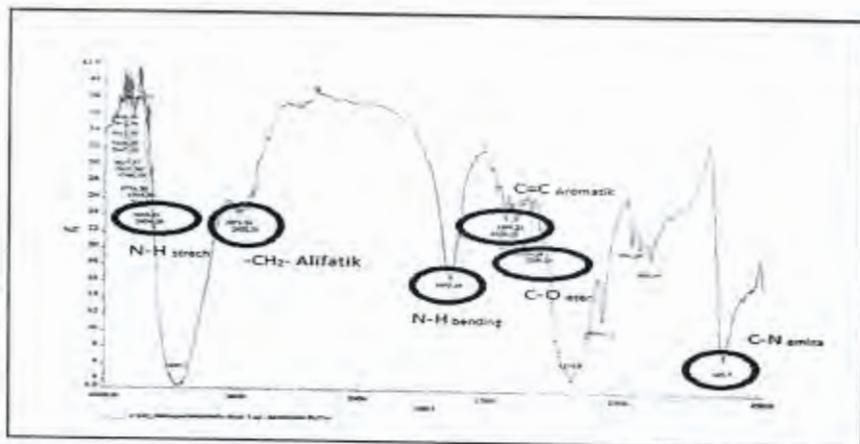
Tahapan selanjutnya dilakukan refluks terhadap larutan selama 3 jam pada suhu 65 °C menghasilkan larutan bening. Setelah 3 jam larutan di keluarkan dari labu, dilanjutkan dengan penambahan 0,5 mL 0,01 M HCl dan 3 mL H_2O sampai terbentuk dua lapisan larutan, lalu dipisahkan menggunakan corong pisah untuk memisahkan fasa pelarut organik (bagian larutan atas) dan fasa hasil sintesis (larutan bawah) yang berwarna putih keruh. Selanjutnya ke dalam larutan ditambahkan $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{anhydrous})$ lalu larutan di saring menggunakan kertas saring whatman 41, dilanjutkan dengan proses penguapan, dan pemanasan sampai terbentuk kristal berwarna putih. Senyawa hasil reaksi selanjutnya dimurnikan di dalam kolom kromatografi dengan eluen $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (19:1) untuk menghasilkan senyawa azakrown. Senyawa yang kering ditimbang dan diperoleh dalam percobaan ini senyawa azakrown 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane berwarna putih seberat 0,456 gram DTODC, dengan demikian rendemen hasil sintesis adalah 93,63%. Selanjutnya kristal azakrown hasil sintesis di analisis untuk mengetahui sifat kimia dan sifat fisiknya. Deskripsi senyawa kimia hasil sintesis

meliputi warna fisik, berat, dan rendemen yang dihasilkan dari penelitian diringkas pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Deskripsi sifat fisika senyawa Hasil sintesis ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (DC) menjadi DTODC

Sifat Fisik Senyawa	DC	2-tiofenilkarbonil klorida	DTODC
Bentuk	Serbuk	Larutan	Kristal
Warna	Putih	Kuning	Putih
Titik Leleh ($^{\circ}\text{C}$)	111 $^{\circ}\text{C}$	-	95 $^{\circ}\text{C}$
Berat (g)	0.24	0.32	0.456
Rendemen (berat)			93,63%

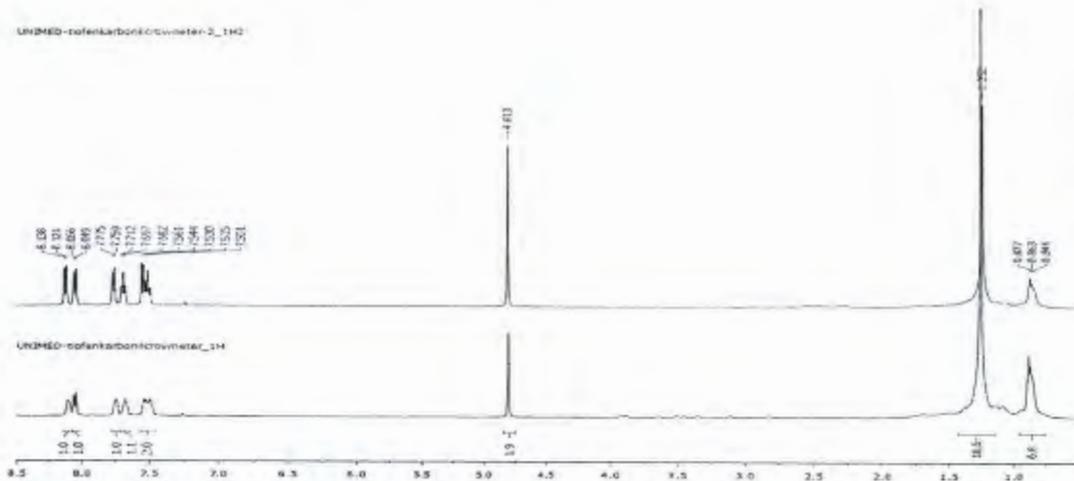
Hasil sintesis berbentuk kristal putih maka untuk menganalisa dengan IR(infra Red) sampel di preparasi dengan pellet KBr. Sedikit sampel padat (kira-kira 1 - 2 mg), kemudian ditambahkan bubuk KBr murni (kira-kira 200 mg) dan diaduk hingga rata. Campuran ini kemudian ditempatkan dalam cetakan dan ditekan dengan menggunakan alat tekanan mekanik. kemudian sampel (pelet KBr yang terbentuk) dan dianalisis. Hasil spektrumnya IR senyawa **DTODC** diperlihatkan pada Gambar 4.2.



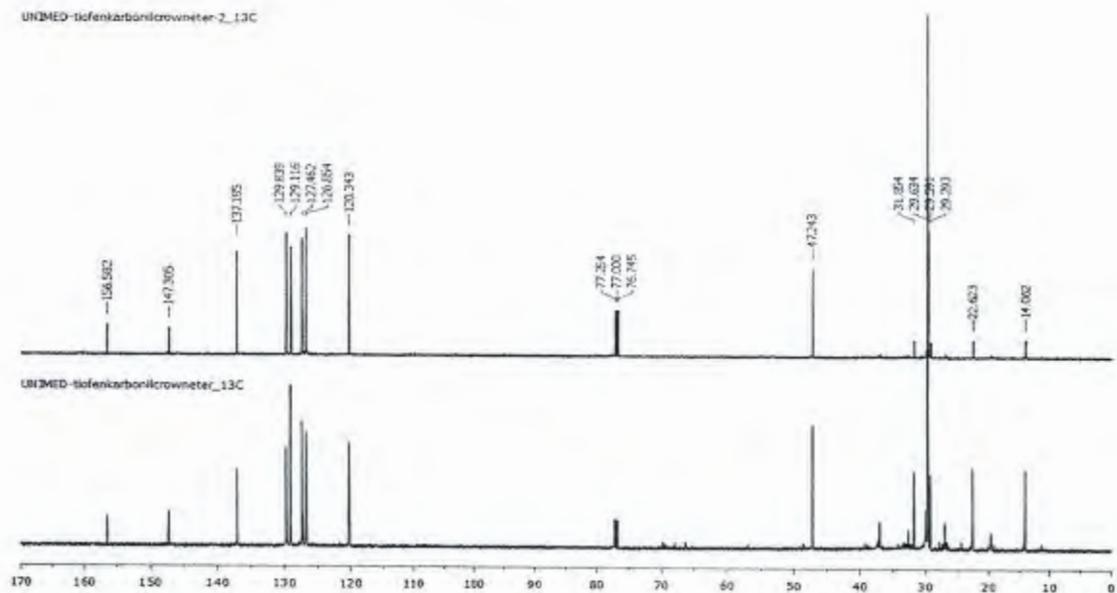
Gambar 4.2. Spektrum inframerah (IR) dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (DTODC) di dalam pelet KBr.

Dengan pendekatan yang telah dilakukan peneliti maka diperoleh data pendukung terhadap keberadaan senyawa kimia hasil sintesis dari data IR sebagai berikut. Beberapa jenis vibrasi diperoleh sebagai serapan C-O pada 1300-1000 cm^{-1} , serapan C-N sebagai amina pada 1690-1640 cm^{-1} , serapan N-H (*stretch*) pada, serapan C-O pada 3310-3500 cm^{-1} , serapan N-H (*bending*) pada 1640-1550 cm^{-1} ,

serapan $-\text{CH}_2$ -alifatik pada $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ dan $1350\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$, serta serapan $\text{C}=\text{C}$ aromatik pada $1600\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$. Hasil analisis sifat fisika, sifat kimia dan UV terhadap senyawa ionofor DTODC hasil sintesis diperoleh diskripsi sebagai berikut: titik leleh $95\text{ }^\circ\text{C}$.



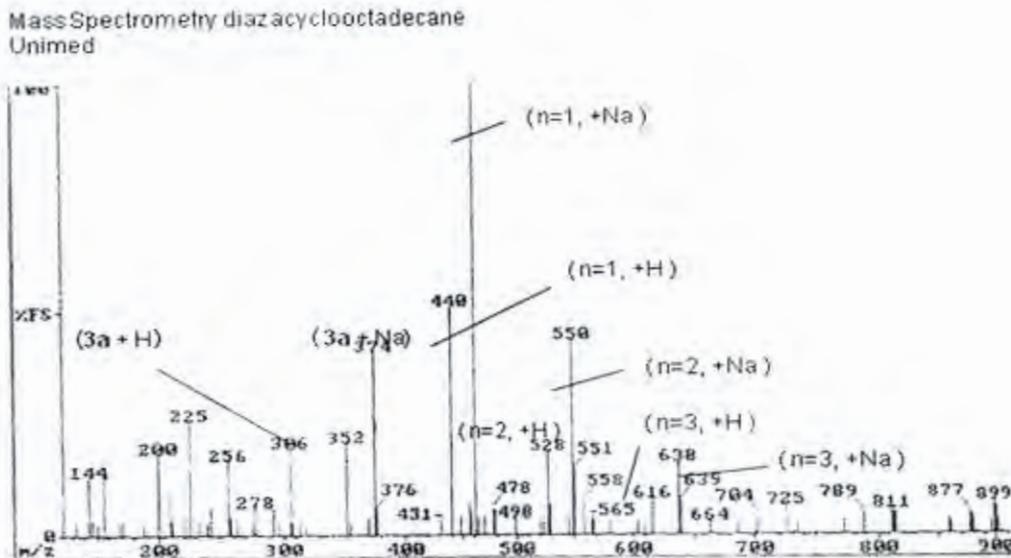
Gambar 4.3. Spektrum Spektrum ^1H n.m.r dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa (DTODC) hasil sintesis



Gambar 4.4. Spektrum ^{13}C n.m.r dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa (DTODC) hasil sintesis

Analisis NMR senyawa DTODC di dalam CDCl_3 diperoleh ^1H n.m.r. adalah sebagai berikut δ : 3.64 (bs, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}$), 3.74-3.82, (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 7.03 (m, 2H, thiophene H), 7.37 (m, 2H, thiophene H), 7.42 (m, 2H, thiophene H); λ_{maks} : 3085,

2800, 1600, 1450, 1440, 1320, 1300, 1240, 1160, 1120, 1095, 1060, 1040 cm^{-1} ; λ_{maks} 241 (ϵ 32522), 270 nm (ϵ 20846). Analisis senyawa **DTODC** menggunakan nuclear magnetic resonance (NMR) diperoleh ^1H n.m.r. di dalam CDCl_3 diperlihatkan pada Gambar 4.3, dan ^{13}C n.m.r. di dalam CDCl_3 diperlihatkan pada Gambar 4.4, sedangkan analisis mass spektrometry untuk senyawa **DTODC** diperlihatkan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5. Spektrum mass-spektrometry dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa (**DTODC**) hasil sintesis.

Hasil analisis nmr seperti diperlihatkan pada gambar 4 diperoleh bahwa m/z 483 (MH^+ , 100 %), 393 (10), 316 (8), 288 (18), 261 (10); sedangkan analisis elementer menunjukkan bahwa perkiraan perbandingan antara C:H:N:S diperkirakan adalah C 54.77%, H 6.22%, N 5.81% N 5.60% untuk senyawa kimia dengan rumus molekul azakrown 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTODC**) adalah $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$. Hasil ini dikonfirmasi dengan analisis temuan diperoleh bahwa perbandingan antara C:H:N:S yang sebenarnya adalah C 54.56%, H 6.43%. Dari hasil ini diyakini bahwa senyawa hasil sintesis adalah ini diyakini bahwa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane dengan rumus molekul $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$.

Ionofor hasil sintesis dapat berfungsi sebagai reseptor untuk membentuk kompleks lipofilik stabil dengan spesies hidrofilik bermuatan seperti ion logam, dan mempunyai kemampuan menangkap ion-ion serta menransfernya melewati medium lipofilik telah dilaporkan sebelumnya (Yang, dkk., 1998; Situmorang, dkk., 2006). Sejumlah ionofor mampu membedakan ion-ion berdasarkan ukurannya, muatannya dan sifat redoks terutama ionofor yang mengandung gugus thinyl pada nitrogen memberikan tranfortasi yang baik untuk ion logam pada membran transfor kation (Situmorang, 2001). Prospek ini diyakini ada pada senyawa **DTODC** sehingga dapat dipergunakan sebagai senyawa aktif dalam membran ISE untuk penentuan merkuri.

Konformasi eter mahkota diatur agar gugus etilen berada ke arah luar kavitas eter mahkota, sedangkan atom-atom oksigen mengarah ke dalam kavitas eter mahkota. Hal ini sesuai dengan asumsi bahwa eter mahkota berada dalam lingkungan sistem yang bersifat non polar. Kation diletakkan tepat di tengah-tengah kavitas eter mahkota. Optimasi struktur eter mahkota dilakukan untuk mendapatkan konformasi struktur yang paling stabil. Eter mahkota 16C5 mempunyai jumlah atom oksigen. Jika Jejari Hg^{2+} yang relatif lebih besar dibandingkan Jejari kavitas yang relatif dengan menyebabkan kation yang besar kurang dapat diikat secara kuat dalam eter mahkota. Hal ini ditandai oleh tersusunnya kelima atom oksigen eter mahkota dalam satu bidang dengan kation logam yang tidak terikat. Dimungkinkan karena jejeri ion Hg^{2+} (2,38 Å) relatif lebih besar dibandingkan dengan jejeri kavitas eter mahkota (1,70-2,20 Å) ini dapat menyebabkan bahwa Hg^{2+} tidak dapat berada di tengah-tengah kavitas eter mahkota dan menyebabkan kurang selektifnya kompleks eter mahkota kation ini. Ditinjau dari pengaruh gugus yang terikat pada benzena, terlihat bahwa gugus pemberi elektron seperti $-COOH$, $-Br$, $-CH=CHCO_2H$, $-COOC_2H_5$, $-CHO$ dan $-CH=CHCO_2C_2H_5$ memberikan penurunan energi interaksi antara eter mahkota dengan ion Hg^{2+} .

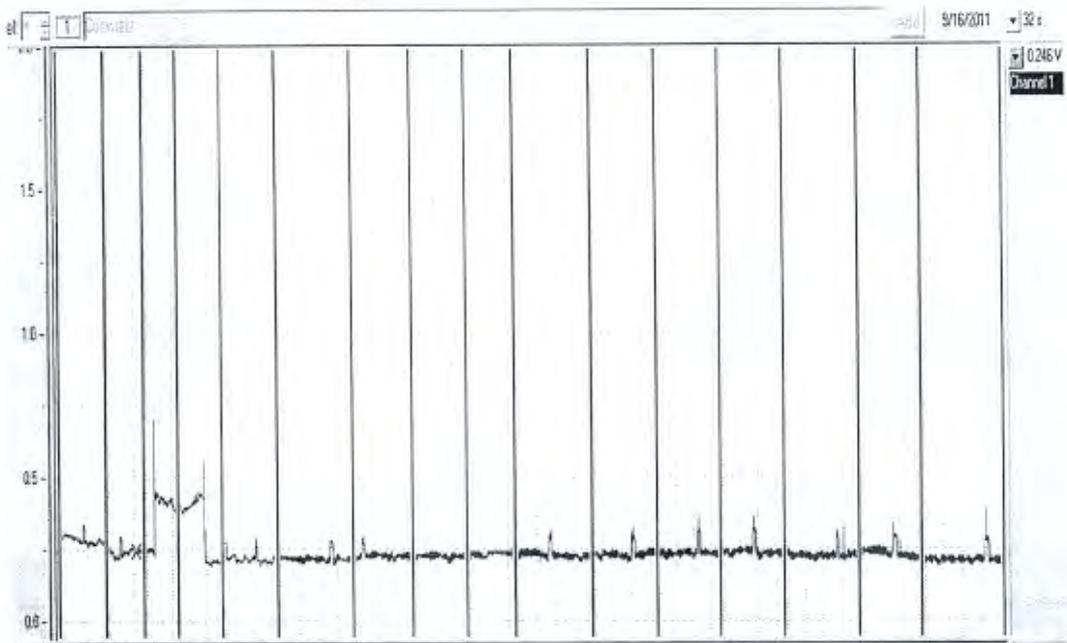
Gugus pemberi elektron akan meningkatkan kemampuan eter mahkota dalam mengikat kation melalui efek induksi, sedangkan gugus penarik elektron akan menurunkan efektivitas eter mahkota dalam mengikat ion tertentu. Gugus yang terikat pada benzena yang dapat meningkatkan kesimetrisan kompleks antara kation dengan eter mahkota akan menaikkan selektivitas eter mahkota dalam mengikat kation (Pranowo, H.D., 2006). Hasil ini menunjukkan bahwa kestabilan kompleks

kation-eter mahkota tidak hanya ditentukan berdasarkan konsep kesesuaian diameter kation dengan diameter eter mahkota saja terutama untuk logam transisi. Berdasarkan data eksperimen, diameter kation Hg^{2+} sebesar 2,38 Å adalah yang paling sesuai dengan diameter kavitas 15C5 yaitu 1,70-2,20 Å.

Selain faktor kesesuaian ukuran diameter, faktor lain yang diduga kuat ikut mempengaruhi kestabilan kompleks kation-eter mahkota diantaranya adalah jumlah atom oksigen dalam cincin eter mahkota, kebiasaan atom oksigen, substituen yang ada pada cincin eter mahkota, halangan sterik dalam cincin eter mahkota, muatan ion logam, jenis ion, dan pelarut. Muatan kation, jenis kation, dan substituen yang ada pada cincin eter mahkota memiliki pengaruh kuat terhadap kestabilan kompleks kation logam transisi dengan eter mahkota (Pranowo, 2006).

4.3. Respon Elektroda ISE-Merkuri

Hasil sintesis senyawa ionofor azakrown **DTODC** dipergunakan sebagai komponen membran elektroda ion selektif untuk analisis potensiometri penentuan merkuri. Untuk mengetahui efektifitas respon senyawa ionofor diazakrown terhadap ion merkuri, senyawa ionofor **DTODC** diikat di dalam membran PVC dan dipergunakan sebagai komponen membran elektroda elektroda kerja ISE-Hg seperti diperlihatkan pada Gambar 3.3 (Bab III). Membran PVC yang di kasting mempunyai ketebalan 1 mm, dengan sifat kenyal, stabil dan mudah dibentuk menjadi membran elektroda. Sensitifitas dan selektifitas elektroda kerja ISE-Hg ini pertama dicobakan untuk pengukuran potensiometri secara statik terhadap ion merkuri seperti dilakukan oleh Situmorang, *dkk.* 2006 dan Purba, *dkk.* 2010. Elektroda ISE-Hg yang telah dibuat kemudian didisain ke potensiometri untuk penentuan merkuri sebagai elektroda kerja, elektroda referensi (Ag/AgCl), dan peralatan pendukung lainnya seperti volt meter (potensiometer), powerlab, dan mikrokomputer yang dilengkapi dengan *Scope software* seperti yang diperlihatkan dalam skema Gambar 3.4 (Bab III) untuk pengukuran secara elektrokimia. Selanjutnya elektroda ISE-Hg dirangkai dalam sistem statik dan selanjutnya dipergunakan untuk penentuan merkuri. Bentuk signal berupa plot antara potensial elektroda berupa puncak kromatogram terhadap waktu diperlihatkan pada Gambar 4.6.

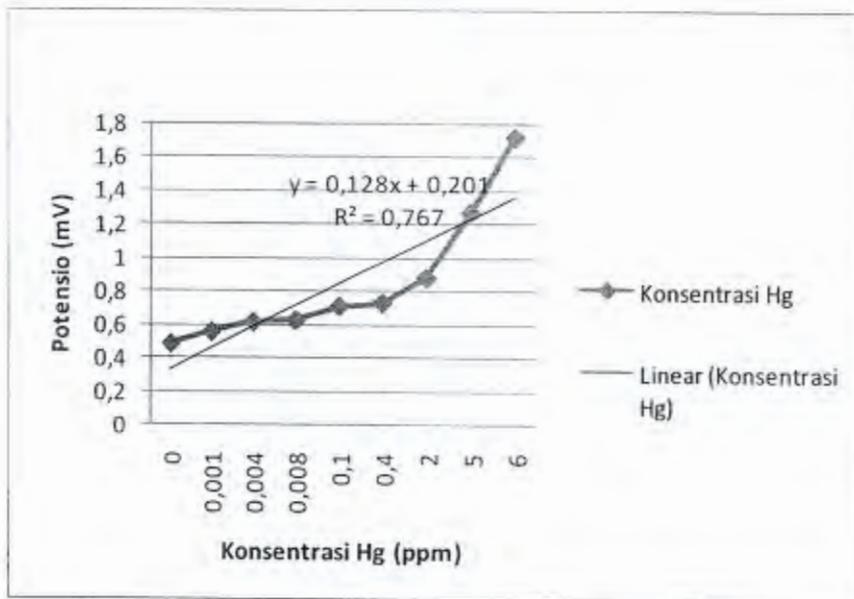


Gambar 4.6. Bentuk kromatogram penentuan merkuri dengan menggunakan ionofor DTODC

Tabel 4.2. Nilai uji respon ISE-Hg Terhadap Ion Logam Merkuri (Hg^{2+}) Secara Potensiometri

No	Konsentrasi (ppm)	Potensial (mV)
1	0,000	0,485
2	0,001	0,555
3	0,004	0,613
4	0,008	0,625
5	0,1	0,710
6	0,4	0,728
7	2	0,878
8	5	1,269
9	6	1,714

Berdasarkan Tabel 4.2 yang didapat dari pengukuran secara potensiometri menunjukkan bahwa setiap kenaikan konsentrasi Hg^{2+} menunjukkan kenaikan pada potensial yang ditunjukkan pada detektor (PC). Menghasilkan persamaan linear $y = 0,5950x + 0,1644$: $r^2 = 0,9449$ yang ditunjukkan oleh gambar 4.7.



Gambar 4.7. Grafik ISE-Hg terhadap ion logam merkuri didalam elektrokimia, berturut-turut untuk konsentrasi 0,000; 0,001 ; 0,004 ; 0,008 ; 0,1 ; 0,4 ; 2 ; 5 dan 6 ppm didalam buffer fosfat pH 5,0.

Elektroda ISE-Hg memberikan respon terhadap ion merkuri yang ditunjukkan dari meningkatnya potensial tapi terdapatnya noise pada potensial yang secara tajam meningkat ataupun menurun hal ini disebabkan oleh guncangan dari stirrer pada larutan. Persamaan linear yang dihasilkan pada signal yaitu $y = 0,1644x + 0,5950$; $r^2 = 0,9449$ yang cukup baik. Adapun sifat membrane ISE-Hg ini yang semakin lama semakin berkurang nilai respon sensifitas nya hal ini dapat dilihat dari pengukuran blanko yang menunjukkan nilai potensial yang sedikit demi sedikit berkurang.

4.4. Penentuan Merkuri Dalam Sampel

Pengukuran sampel di lakukan dengan Spektroskopi UV-VIS Perkin Elmer dan potensial guna untuk membanding mana hasil yang lebih selektif. Penganalisaan ion logam merkuri dengan menggunakan spektrofotometri UV/VIS membutuhkan pengompleks yang dapat memberikan warna yang spesifik terhadap logam merkuri. Senyawa ditizone memberikan warna khas berwarna merah anggur pada saat membentuk Hg(II)-ditizone.

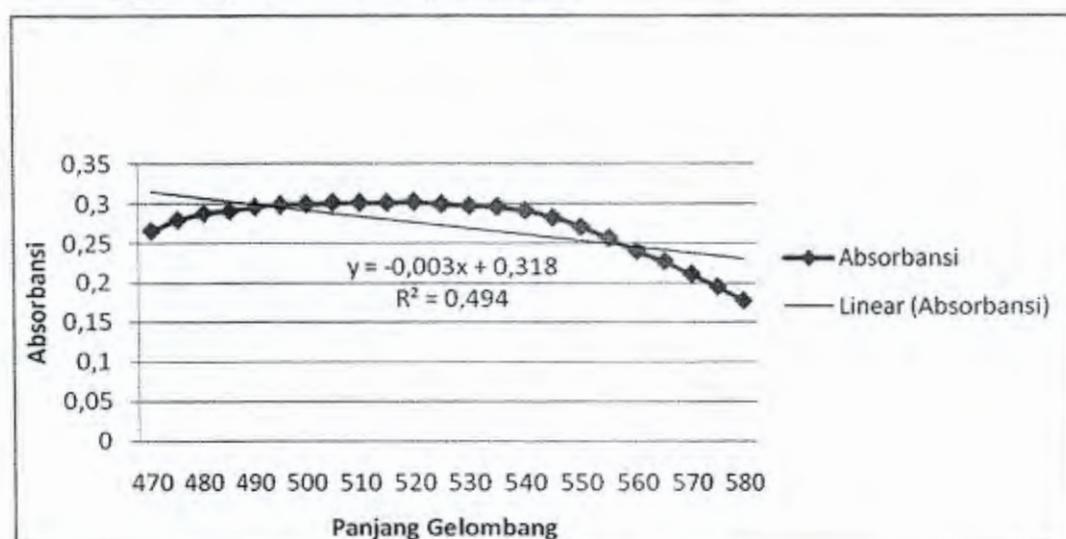
Penentuan λ maksimum

Hasil penentuan λ maksimum yang diperoleh dari larutan standart Hg^{2+} dengan pengompleks larutan ditizone dapat dilihat pada gambar dan Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Penentuan λ maksimum pada konsentrasi 2 ppm Hg^{2+}

No.	λ_{maks}	Absorbansi
1.	470	0,265
2.	475	0,279
3.	480	0,287
4.	485	0,290
5.	490	0,295
6.	495	0,298
7.	500	0,299
8.	505	0,301
9.	510	0,302
10.	515	0,301
11.	520	0,301
12.	525	0,299
13.	530	0,297
14.	535	0,296
15.	540	0,291
16.	545	0,282
17.	550	0,270
18.	555	0,256
19.	560	0,240
20.	565	0,227
21.	570	0,211
22.	575	0,195
23.	580	0,177

Didapat Penentuan λ maksimum pada konsentrasi 2 ppm Hg^{2+} didalam pH 1 adalah 510 nm. Dan grafik Penentuan λ maksimum pada konsentrasi 2 ppm Hg^{2+} didalam pH 1 dapat di lihat sebagai berikut :

Gambar 4.8. Grafik Absorbansi dari sistem Hg(II) -ditizone pada pengukuran λ maksimum

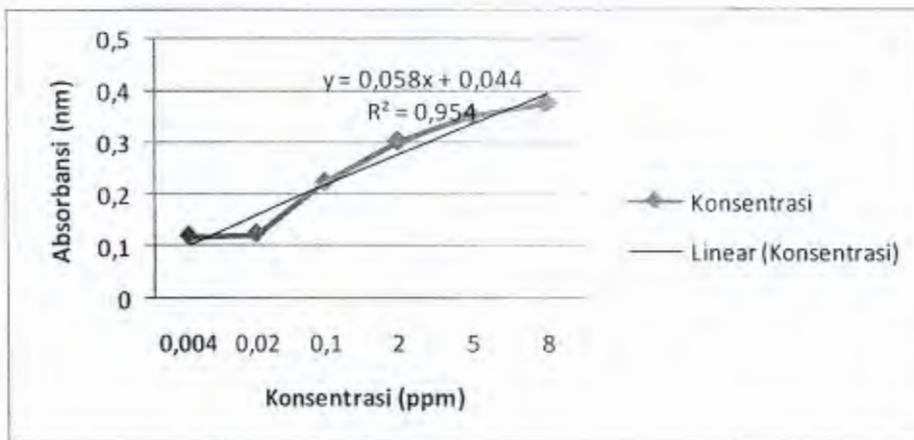
Grafik absorbansi. Grafik penyerapan pada sistem merkuri(II)-ditizone didalam kondisi asam yang ditambahkan asam sulfat dengan pH 1 dianalisa dengan menggunakan spektrophotometer. Grafik penyerapan pada merkuri (II)-ditizone menunjukkan absorbansi maksimum pada 510 nm pada konsentrasi 2 ppm dan mempunyai warna khas berwarna merah anggur. Warna kompleks stabil dalam waktu yang lama sehingga nilai spektra absorbansi yang ditunjukkan oleh recorder tidak berubah. Kompleks Hg-ditizone stabil pada rentang keasaman antara pH 1- 1,5 pada pemakaian asam sulfat yang merupakan asam yang sangat baik untuk sistem kompleks Hg-ditizone. Hal ini menunjukkan bahwa nilai absorpsi yang ditampilkan memberikan respon yang baik. Adapun penambahan buffer fosfat karbonat memberikan warna yang lebih menuju ke warna merah yang merupakan warna khas kompleks Hg-ditizon didalam larutan yang dilihat secara manual. Untuk mengetahui efektifitas ditizone sebagai pengasorpsi Hg^{2+} , maka dibuat kurva kalibrasi Hg^{2+} pada konsentrasi 0,004; 0,02; 0,1; 2; 5; 8 ppm. Data kurva kalibrasi diperlihatkan dalam Tabel 4.4.

Tabel. 4.4. Respon spektrometri untuk kalibrasi larutan standar Hg(II)-ditizone

No.	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi (nm)
1.	0.004	0.119
2.	0.02	0.124
3.	0.1	0.223
4.	2	0.302
5.	5	0.352
6.	8	0.376

Dari tabel 4.5 diketahui bahwa kenaikan absorbansi pada setiap kenaikan konsentrasi Hg^{2+} hal ini memberikan nilai slope yang baik pada grafik kalibrasi sebagaimana yang diperlihatkan pada gambar 4.9.

Analisa dalam penentuan merkuri Kosmetik yang di beli di sekitar pajak Titi Papan. Sampel di preparasi dengan HCl 0,01 M. Menimbang sampel kosmetik seberat 3 g dan tambahkan HCl 0,01 M sebanyak 10 mL. Larutan dipanaskan hingga mendidih kemudian larutan di saring menggunakan kertas saring dan di encerkan sebanyak 100 mL dengan Aquades.



Gambar 4.9. Kurva kalibrasi standar Hg(II)-ditizone analisis merkuri dengan persamaan $y = 0.1746 x + 0.030$ dengan nilai $R^2 = 0.9049$

Tabel 4.5. Hasil pengamatan perlakuan sampel kosmetik untuk penentuan spektrofotometri dan ISE-Hg. Sampel diambil secara random

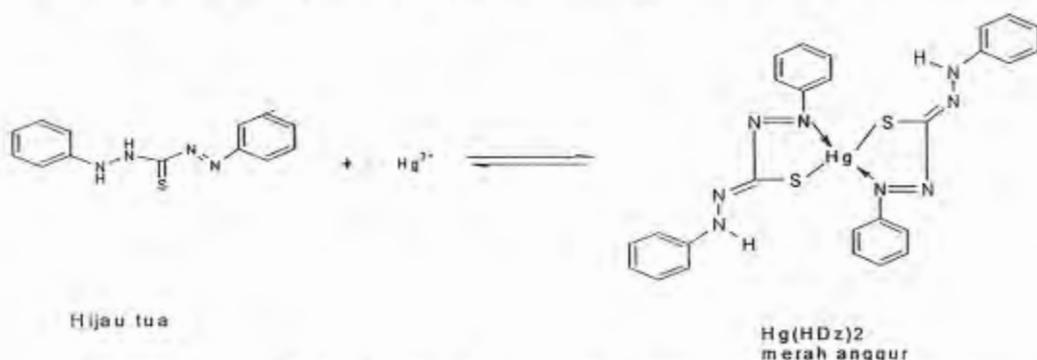
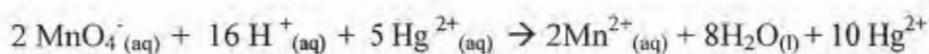
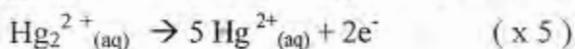
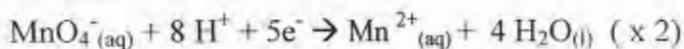
No.	Warna Awal	+ HCl 0,01 M	Dipanaskan	Disaring
A.	Putih	Bening (tak larut)	Putih Keruh (tak larut)	Putih Keruh (tak larut)
B.	Putih	Bening (tak larut)	Kuning Keruh (tak larut)	Kuning Keruh (tak larut)
C.	Kuning	Merah Lembayung	Merah Lembayung	Merah Lembayung
D.	Krem	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)
E.	Orange	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)
F.	Krim	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)
G.	Kuning	Kuning keruh (tak larut)	Kuning Keruh (tak larut)	Kuning Keruh (tak larut)
H.	Putih	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)
I.	Orange	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)	Bening (tak larut)
J.	Coklat	Bening (tak larut)	Kuning (tak larut)	Kuning (tak larut)

Setelah sampel dipreparasi kemudian sampel ditambahkan + 2 ml KMnO_4 + 2 ml $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$ (dipanaskan) setelah dingin kemudian sampel di tambahkan + 10 ml Ditizon + 4 mL Buffer {Posfat Karbonat} + 2 mL H_2SO_4 0,18 M. Setelah larutan tercampur, Masukkan ke dalam kuvet dan siap untuk di analisa dengan Spektrofotometri UV-VIS. Hasil analisa diperlihatkan secara spektrometri dan secara ISE-Hg dirangkum pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6. Hasil analisis merkuri di dalam berbagai jenis kosmetik menggunakan ISE-Hg dan metode spektrofotometri

No	Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (ppm)	Potensial (mV)	Konsentrasi (ppm)
1	A	1,980	11,1684	0,356	0,3175
2	B	1,303	7,2909	0,198	0,0529
3	C	2,339	13,2246	0,698	0,8932
4	D	1,124	6,2657	0,130	0,0613
5	E	0,406	2,1534	0,102	0,1084
6	F	0,410	2,1764	0,098	0,1151
7	G	0,809	4,4616	0,099	0,1134
8	H	0,234	1,1683	0,086	0,1134
9	I	2,971	16,8442	0,789	1,046
10	J	1,241	6,9358	0,107	0,1728

Penambahan KMnO_4 0,3 M dan $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$ kedalam sampel dan pemanasan dilakukan adalah sebagai perlakuan mula-mula untuk mengoksidasi ion Hg dimana Hg_2^{2+} menjadi Hg^{2+} yang bereaksi dengan larutan ditizon membentuk Hg(II)-ditizone.



Berdasarkan data hasil pengukuran diatas bahwa Kosmetik yang mengandung logam merkuri terdapat di Kosmetik I. Dalam hal ini peneliti laporkan Bahwa warna kompleks merkuri dengan ditizon adalah memberi warna khas merah anggur. Dari hasil pengukuran di atas didapatkan nilai persamaan sehingga di dapatkan adanya konsentrasi Hg^{2+} yang tidak terdeteksi pada sampel, hal ini diakibatkan karena

indikator ditizon yang digunakan mudah teroksidasi menjadi difhenilthiocarbadiazone yang mengakibatkan ditizon mudah rusak, sehingga tidak dapat bereaksi sempurna dengan merkuri. Hal lain yang dapat dilihat adalah warna kompleks yang dihasilkan berbeda-beda seperti yang dilaporkan surianti Napitupulu (2004) yaitu warna merah anggur, peneliti mendapatkan warna merah orange untuk sampel.

Penentuan Merkuri dalam sampel kosmetik sama dengan mencari nilai uji respon ISE-Hg hanya konsentrasi Hg di ganti dengan sampel kosmetik yang telah di preaparsi. Dan hasil Potensial disajikan pada tabel 4.6. Berdasarkan data hasil pengukuran diatas bahwa Kosmetik yang mengandung logam merkuri terdapat di Kosmetik I, C, A. Sama dengan hasil Spektroskopi UV-VIS Perkin Elmer kosmetik yang mengandung logam merkuri adala Kosmetik I, C, A. Dari tabel 4.6 menunjukkan bahwa ada beberapa kosmetik yang mengandung logam berat merkuri yaitu kosmetik I, C, A, J (menurut data Potensial) Sedangkan kosmetik yang mengandung logam berat merkuri yaitu kosmetik I, C, A, B (menurut data Spektroskopi). Dari hasil perbandingan di atas bahwa Hasil pada Potensiometri dengan Hasil pada Spektroskop tidak terlalu jauh. Menurut Badan Pengawas Obat dan Makanan (BPOM) melarang penggunaan merkuri meskipun dengan konsentrasi kecil.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan pembahasan diatas maka didapatkan kesimpulan sebagai berikut:

1. Sintesis senyawa ionofor telah dilakukan dengan baik. Dari sebanyak 0,2406 gram senyawa 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (**DC**) diperoleh sebanyak 0,456 gram senyawa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTODC**) berwarna putih, dengan rendemen 93,63%. Senyawa hasil sintesis telah dianalisis dan diperoleh titik leleh 95 °C; λ_{maks} : 3085, 2800, 1600, 1450, 1440, 1320, 1300, 1240, 1160, 1120, 1095, 1060, 1040 cm^{-1} ; λ_{maks} 241 (ϵ 32522), 270 nm (ϵ 20846). Elusidasi struktur menunjukkan bahwa senyawa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane dengan rumus molekul $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ telah berhasil disintesis untuk dipergunakan sebagai bahan aktif pada membran ISE penentuan merkuri.
2. Komposisi ionofor sebanyak 3% dari membrane ISE-Hg memberikan warna Kuning Pucat pada membrane dan bersifat kenyal. Elektroda ISE-Hg memberikan respon terhadap ion logam merkuri dan mempunyai signal yang semakin meningkat pada tiap penambahan merkuri, dan menghasilkan persamaan linear $y = 0,030 x + 0,1746$; $R^2 = 0,7680$ hal ini menunjukkan bahwa terdapatnya ionofor DTODC pada komponen elektroda.

5.5.Saran

Dari hasil penelitian, penelitian menyarankan agar dilakukan modifikasi membran dengan bahan ionofor lain untuk membrane ISE-Merkuri dari bahan alam. Penggunaan Kosmetik I, C, A, J, B perlu diperhatikan karena mengandung merkuri dan sangat berbahaya bagi konsumen. Pada pengukuran sampel maupun sebaiknya perlu diperhatikan pH larutan dikarenakan kemungkinan terdapatnya sampel yang mengandung logam Alkali.

- preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Ambersorb 572, *Analytica Chimica Acta* **480**(2):259-266.
- Khan, H., Ahmed, M.J., dan Bhangar, M.I., (2005), A simple spectrophotometric determination of trace level mercury using 1,5-diphenylthiocarbazono solubilized in micelle., *Anal Sci.* **21**(5): 507-512.
- Li, H., Zhang, Y., Zheng, C., Wu, L., Lv, Y., dan Hou, X., (2006), UV irradiation controlled cold vapor generation using SnCl₂ as reductant for mercury speciation., *Anal Sci.* **22**(10):1361-1365.
- Li, J., He, F., dan Jiang, C.Q., (2006), Highly sensitive spectrofluorometric determination of trace amounts of mercury with a new fluorescent reagent, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-8-aminoquinoline. *Anal Sci.* **22**(4): 607-611.
- Li, Z.J.; Zhu, Z.Z.; Chen, Y.P.; Hsu, C.G. dan Pan, J.M., (1999), Spectrophotometric determination of lead in biological samples with dibromo-*p*-methyl-methylsulfonazo, *Talanta* **48**: 511-516
- Liu, J.M., Chen, W.T., Wang, O.H., dan Li, L.D., (2004), Determination of trace mercury by solid substrate-room temperature phosphorimetry based on catalytic effect of Hg²⁺ on formation of the ion association complex [Fe(bipy)₃]₂⁺zrad[(FinBr₄)₂]₂⁻, *Talanta* **62**(4)713-717
- Majid, S., Rhazi, M.E., Amine, A., dan Christopher, M.A., (2002), An amperometric method for the determination of trace mercury(II) by formation of complexes with L-tyrosine, *Analytica Chimica Acta* **464**(1):123-133.
- Marin, P.L.; Sanchez, O.E.; Miranda, M.G.; Perez, A.P.; Chamaro, A.J. and Valdivia, L.H., (2000), Mercury (II) Ion Selective Electrode, Study of 1,3 Diphenylthiourea as Ionophore, *Analyst* **125**: 1787-1790.
- Matousek, J.P., Iavetz, R., Powell, K.J., dan Louie, H., (2002), Mechanistic studies on the trapping and desorption of volatile hydrides and mercury for their determination by electrothermal vaporization-inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57**(1):147-155
- Casado, M.; Daunert, S. dan Valiente, M., (2001), Lead-selective electrode based on a quinaldic acid derivative, *Electroanalysis* **13**: 54-60.
- McKelvey, W., Gwynn, R.C., Jeffery, N., Kass, D., Thorpe, L.E., Garg, R.K., Palmer, C.D., dan Parsons, P.J., (2007), A biomonitoring study of lead, cadmium, and mercury in the blood of New York city adults., *Environ Health Perspect.* **115**(10): 1435-1441.
- Mondal, B.C. dan Das, A.K., (2003), Determination of mercury species with a resin functionalized with a 1,2-bis(*o*-aminophenylthio)ethane moiety, *Analytica Chimica Acta* **477**(1): 73-80.
- Moreno, R. G.M., de Oliveira, E., Pedrotti, J.J., dan Oliveira, P.V., (2002), An electrochemical flow-cell for permanent modification of graphite tube with palladium for mercury determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57**(4)769-778.
- Mousavi, M.F.; Sahari, S.; Alizadeh, N. dan Shamsipur, M., (2000), Lead ion-selective membrane electrode based on 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6, *Analytica Chimica Acta* **414**: 189-194.
- Mullapudi, S., Siletsky, R. M. dan Kathariou, S., (2008), Heavy-Metal and Benzalkonium Chloride Resistance of *Listeria monocytogenes* Isolates from the Environment of Turkey-Processing Plants, *Appl Environ Microbiol.* **74**(5): 1464-1468.
- Nagashima, K.; Murata, T. dan Kurihara, K., (2002), Pretreatment of water samples using UV irradiation-peroxodisulfate for the determination of total mercury, *Analytica Chimica Acta* **454**:2:271-275.

- Neshkova, M.T., Gocheva, I. dan Petrov, V., (2003), Validation of the membrane composition effect on the flow-injection signal profile of chalcogenide-based ion-selective sensors: a model study using electrochemical approach: Hg(II) flow-injection detector case, *Analytica Chimica Acta* **476**(1): 55-71.
- Oguma, K., dan Yoshioka, O., (2002), Flow-injection simultaneous determination of iron(III) and copper(II) and of iron(III) and palladium(II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes, *Talanta* **58**(6):1077 - 1087.
- Oh, H.; Choi, E.M.; Jeong, H.; Nam, K.C. dan Jeon, S., (2000), Poly(vinyl chloride) membrane cesium ion-selective electrodes based on lipophilic calix[6]arene tetraester derivatives, *Talanta* **53**: 535-542
- Oliveira, A., dan Pampulha, M.E., (2006), Effects of long-term heavy metal contamination on soil microbial characteristics., *J Biosci Bioeng.* **102**(3): 157-161.
- Páger, Cs. and Gáspár, A., (2002), Possibilities of determination of mercury compounds using capillary zone electrophoresis, *Microchemical Journal* **73**(1-2)53-58.
- Petty, J.D.; Jones, S.B.; Huckins, J.N.; Cranor, W.L.; Parris, J.T.; McTague, T.B. dan Boyle, T.P, (2000), An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests, *Chemosphere* **41**: 311-321
- Purba, J., Sinaga, M., dan Situmorang, M., (2010), *Pengembangan Metode Potensiometri Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis (FLA) Untuk Penentuan Logam Berat Dalam Sampel Lingkungan*, Laporan Penelitian, FMIPA Unimed, Medan
- Qi, X., Zhang, Y., dan Chai, T., (2007), Characterization of a Novel Plant Promoter Specifically Induced by Heavy Metal and Identification of the Promoter Regions Conferring Heavy Metal Responsiveness, *Plant Physiol.* **143**(1): 50-59.
- Radia, N.; dan Komljenovic, J., (1991), Potentiometric Determination of Mercury (II) and Thiourea in Strong Acid Solution Using an Ion-selective Electrode with AgI-Based Membrane Hydrophobised by PTFE, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **341**: 592-596.
- Rahman, L., Corns, W.T., Bryce, D.W. dan Stockwell, P.B. (2000), Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry, *Talanta* **52**(5):833 - 843.
- Sarkar, R.; Mohanakumar, K.P.; Chowdhury, M., (2000), Effects of an organophosphate pesticide, quinalphos, on the hypothalamo-pituitary-gonadal axis in adult male rats, *Journal of Reproduction & Fertility* **118**: 29-38.
- Shamsipur, M.; Raoufi, F. dan Sharghi, H., (2000), Solid phase extraction and determination of lead in soil and water samples using octadecyl silica membrane disks modified by bis[1-hydroxy-9,10-anthraquinone-2-methyl]sulfide and flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* **52**: 637-643.
- Situmorang, M. dan Nurwahyuni, I., (2001), Immobilisasi enzim dalam reaktor untuk penentuan kolesterol serum, *Majalah Kedokteran Nusantara* **34**: 84-89.
- Situmorang, M., (2001), *Sintesa Ionofor Azacrown Untuk Membran Elektroda Ion Selektif Penentuan Timbal*, Laporan Penelitian, FMIPA UNIMED Medan.
- Situmorang, M., (2005), Pembuatan Sensor Potensiometri Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis Untuk Penentuan Timbal Menggunakan Ionofor Diazacrown, *Jurnal Sain Indonesia* **29**(2): 55-61.
- Situmorang, M., Simarmata, R., Napitupulu, S.K., Sitanggang, P. dan Sibarani, O.M., (2006), Pembuatan Elektroda Ion Selektif Untuk Penentuan Merkuri (ISE-Hg), *Jurnal Sain Indonesia* **29**(4): 126-134.

- Situmorang, M.; Alexander, P.W. dan Hibbert, D.B., (1998), Flow injection potentiometry for enzymatic assay of cholesterol with a tungsten electrode sensor, *Talanta* **49**: 639-649.
- Situmorang, M.; Silitonga, P.M.; Nurwahyuni, I., Butar-butur, A., dan Nainggolan, M., (2007), Rancang Bangun Biosensor Elektrokimia Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis Untuk Penentuan Kolesterol Dalam Makanan dan Minuman, *Jurnal Sain Indonesia* **30(4)**: 125-130
- Situmorang, M.; Silitonga, P.M.; Nurwahyuni, I., Zebua, R., Simanungkalit, R.F., dan Manalu, T., (2008), Biosensor Elektrokimia Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis Untuk Penentuan Asam Urat di Dalam Daging Segar, *Jurnal Penelitian Sainika (In Press)*
- Suzuki, K.; Siswanta, D.; Otsuka, T.; Amano, T.; Ikeda, T.; Hisamoto, H.; Yoshihara, R. dan Ohba, S., (2000), Design and synthesis of a more highly selective ammonium ionophore than nonactin and its application as an ion-sensing component for an ion-selective electrode, *Analytical Chemistry* **72**: 2200-2205,
- Talebi, S.M., (1998), Determination of lead associated with airborne particulate matter by flame atomic absorption and wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **72**: 1-9.
- Trasande, I., Landrigan, P.J. dan Schechter, C., (2005), Public Health and Economic Consequences of Methyl Mercury Toxicity to the Developing Brain, *Environ Health Perspect.* **113(5)**: 590-596
- Weltz, B., (1985), Atomic absorption Spectroscopy, 2nd Ed., VCH Publisher, .
- Wijnhoven, S., Leuven, R. S.E.W. van der Velde, G., Jungheim, G., Koelemij, E. I., de Vries, F. T., Eijsackers, H. J.P., dan Smits, A. J.M., (2007), Heavy-Metal Concentrations in Small Mammals from a Diffusely Polluted Floodplain: Importance of Species- and Location-Specific Characteristics, *Arch Environ Contam Toxicol.* **52(4)**: 603-613
- Wu, H., Jin, Y., Luo, M., Bi, S., (2007), A simple and sensitive flow-injection on-line preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for the determination of ultra-trace lead in water, wine, and rice, *Anal Sci.* **23(9)**:1109-1112.
- Xue, F., Holzman, C., Rahbar, M.H., Trosko, K., dan Fischer, L., (2007), Maternal fish consumption, mercury levels, and risk of preterm delivery., *Environ Health Perspect.* **115(1)**: 42-47.
- Yang, X.H.; Hibbert, D.B. and Alexander, P.W., (1998), Flow Injection Potensiometry by PVC – Membrane Electrodes with Substituted Azacrown Ionophore for the Determination of Lead (II) and Mercury (II) Ion, *Analitica Chemica Acta* **372**: 387-398.
- Ye, G., Chai, Y., Yuan, R., dan Dai, J., (2006), A mercury(II) ion-selective electrode based on N,N-dimethylformamide-salicylacylhydrazone as a neutral carrier., *Anal Sci.* **22(4)**: 579-582.



KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
UNIVERSITAS NEGERI MEDAN

Jl. Willem Iskandar Psr.V – Kotak Pos No. 1589 – Medan 20221 telp. (061) 6613265, 6613276, 6618754,
Fax. (061) 6614002 – 6613319, Laman : www.Unimed.ac.id

SURAT PERINTAH MULAI KERJA (SPMK)

Nomor : 1025 /UN33.17/SPMK/2012

Tanggal : 12 Maret 2012

Pada hari ini Senin, tanggal dua belas bulan Maret tahun Dua ribu dua belas, kami yang bertandatangan dibawah ini :

1. Yon Rinaldi, SE, M.Si : Berdasarkan Surat Keputusan Mendiknas R.I. Nomor 14184/A.A3/KU/2012, tanggal 27 Pebruari 2012 tentang Pengangkatan Pejabat Pembuat Komitmen Belanja Modal, bertindak untuk dan atas nama Rektor untuk selanjutnya dalam SPMK ini disebut sebagai : **PIHAK PERTAMA.**
2. Drs. Jamalum Purba, M.Si : Dosen FMIPA Universitas Negeri Medan ,dalam hal ini bertindak untuk dan atas nama Ketua Peneliti. Rekening pada Bank BNI Cabang Medan No. A/C : 0057685657 untuk selanjutnya dalam SPMK ini disebut sebagai : **PIHAK KEDUA.**

Kedua belah pihak secara bersama-sama telah sepakat mengadakan Perjanjian Kerja dengan ketentuan sebagai berikut :

PASAL 1
JENIS PEKERJAAN

PIHAK PERTAMA memberi Tugas kepada PIHAK KEDUA, dan PIHAK KEDUA menerima Tugas tersebut untuk melaksanakan Pekerjaan Penelitian Sintetis Ionofor Sebagai Bahan Aktif Ion Selektif Elektroda (ISE) Untuk Analisis Penentuan Ion Logam Berat di Dalam Sampel Lingkungan yang menjadi tanggung jawab PIHAK KEDUA.

PASAL 2
DASAR PELAKSANAAN PEKERJAAN

Pekerjaan dilaksanakan oleh PIHAK KEDUA atas dasar ketentuan yang merupakan bagian tidak terpisahkan dari SPMK ini, yaitu :

1. Sesuai dengan proposal yang diajukan
2. UU RI No. 17 Tahun 2003, tentang Keuangan Negara.
3. UU RI No. 1 Tahun 2004, tentang Perbendaharaan Negara
4. UU RI No. 15 Tahun 2004, tentang Pemeriksaan Pengelolaan dan Tanggungjawab Keuangan Negara

PASAL 3
PENGAWASAN

Untuk Pelaksanaan Pengawasan dan Pengendalian Pekerjaan adalah Tim SPI Unimed dan Pejabat Pembuat Komitmen Dana Eks Pembangunan Unimed.

PASAL 4
NILAI PEKERJAAN

PIHAK PERTAMA memberi dana pelaksanaan pekerjaan yang disebut pada pasal 1 tersebut sebesar Rp. 42.500.000,- (Empat puluh dua juta lima ratus ribu rupiah) termasuk pajak-pajak yang dibebankan kepada dana DIPA Unimed T.A. 2012 Nomor : 0649/023-04.2.01/02/2012, tanggal 09 Desember 2011.



KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN

UNIVERSITAS NEGERI MEDAN

Jl. Willem Iskandar Psr.V - Kotak Pos No. 1589 - Medan 20221 telp. (061) 6613265, 6613276, 6618754.
Fax. (061) 6614002 - 6613319, Laman www.Unimed.ac.id

PASAL 5 CARA PEMBAYARAN

Pembayaran dana pelaksanaan pekerjaan yang tersebut pada pasal 4 dilaksanakan secara bertahap, sebagai berikut :

1. Tahap I (Pertama) sebesar $40\% \times \text{Rp. } 42.500.000 = \text{Rp. } 17.000.000,-$ (Tujuh belas juta rupiah), dibayar sewaktu penyerahan Proposal dan Penandatanganan Surat Perintah Mulai Kerja (SPMK) oleh kedua belah pihak.
2. Tahap II (Kedua) sebesar $30\% \times \text{Rp. } 42.500.000 = \text{Rp. } 12.750.000,-$ (Dua belas juta tujuh ratus lima puluh ribu rupiah), dibayar setelah PIHAK KEDUA menyerahkan Laporan Kemajuan Pekerjaan dengan Bobot minimal 75 %. Dan menyerahkan bukti setor pajak (SSP) yang telah divalidasi Bank.
3. Tahap III (Ketiga) sebesar $30\% \times \text{Rp. } 42.500.000 = \text{Rp. } 12.750.000,-$ (Dua belas juta tujuh ratus lima puluh ribu rupiah), dibayar setelah PIHAK KEDUA menyerahkan Laporan Hasil Pekerjaan dengan Bobot 100%. Dan menyerahkan bukti setor pajak (SSP) yang telah divalidasi Bank.

PASAL 6 JANGKA WAKTU PELAKSANAAN

1. Jangka waktu pelaksanaan Pekerjaan sampai 100 % yang disebut pada pasal 1 perjanjian ini ditetapkan selama 234 hari kelender terhitung sejak tanggal 12 Maret s/d 31 Oktober 2012.
2. Waktu Penyelesaian tersebut dalam ayat 1 Pasal ini tidak dapat dirubah oleh PIHAK KEDUA.

PASAL 7 LAPORAN

1. PIHAK KEDUA harus menyampaikan naskah artikel hasil penelitian ke Lembaga Penelitian (Lemlit) dalam bentuk Hard Copy dan Sofcopy dalam compact disk (CD) untuk diterbitkan pada Jurnal Nasional terakreditasi dan bukti pengiriman disertakan dalam laporan.
2. Sebelum laporan akhir penelitian diselesaikan, PIHAK KEDUA melakukan diseminasi hasil penelitian melalui forum yang dikoordinasikan oleh Pusat Penelitian yang sesuai dan pembiayaannya dibebankan kepada PIHAK KEDUA.
3. Seminar Penelitian dilakukan di jurusan/program studi dengan mengundang dosen dan mahasiswa sebagai peserta seminar serta diketahui oleh Pusat Penelitian.
4. Bahan dan laporan pelaksanaan Seminar dimaksud disampaikan ke Lembaga Penelitian Unimed sebanyak 2 (dua) eksemplar.
5. Peserta seminar terbaik dari setiap jurusan wajib menyeminarkan hasil penelitian di Lembaga Penelitian Unimed.
6. PIHAK KEDUA menyampaikan Laporan Akhir Pelaksanaan Pekerjaan kepada PIHAK PERTAMA sebanyak 4 (Empat) eksemplar yang akan didistribusikan kepada :
 - 1) PIHAK PERTAMA sebanyak 1 (Satu) eksemplar (ASLI)
 - 2) Kantor SPI Unimed sebanyak 1 (Satu) eksemplar.
 - 3) Kantor LEMLIT 2 (Dua) Eksemplar
7. PIHAK KEDUA wajib menyampaikan Laporan Realisasi Penggunaan Dana Pelaksanaan Pekerjaan Penelitian kepada PIHAK PERTAMA



KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
UNIVERSITAS NEGERI MEDAN

Jl. Willem Iskandar Psr.V – Kotak Pos No. 1589 – Medan 20221 telp. (061) 6613265, 6613276, 6618754,
Fax. (061) 6614002 – 6613319, Laman www.Unimed.ac.id

PASAL 8
SANKSI

Apabila PIHAK KEDUA tidak dapat menyelesaikan pekerjaan sesuai dengan jangka waktu pelaksanaan yang tercantum dalam pasal 6 perjanjian ini, maka untuk setiap hari keterlambatan PIHAK KEDUA wajib membayar denda keterlambatan sebesar 1 %⁰⁰ perhari dengan maksimum denda sebesar 5 % dari nilai pekerjaan yang disebut pada pasal 4 .

Apabila pelaksana Pekerjaan melalaikan kewajibannya baik langsung atau tidak langsung yang merugikan keuangan negara diwajibkan mengganti kerugian dimaksud.

PASAL 9
PENUTUP

Surat Perintah Mulai Kerja (SPMK) ini dibuat rangkap 4 (Empat) dengan ketentuan sebagai berikut :

- (satu) lembar pada : Kantor Dana Eks Pembangunan Unimed.
- (satu) lembar pada : Ketua Peneliti
- (satu) lembar pada : Kantor Pelayanan dan Perbendaharaan Negara (KPPN) Medan.
- (satu) lembar pada : Kantor SPI Unimed.

Demikian Surat Perintah Mulai Kerja (SPMK) ini diperbuat untuk diketahui dan dilaksanakan sebagaimana mestinya.

PIHAK KEDUA :
Ketua Peneliti

Drs. Jamalum Purba, M.Si
NIP. 196412071991031002

PIHAK PERTAMA :
Pejabat Pembuat Komitmen
Belanja Modal ,

Yon Rinaldi, SE. M.Si
NIP. 196705111991121001