

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Salah satu jenis bahan pencemar yang dapat membahayakan kesehatan manusia adalah logam berat. Logam berat yang bersifat racun dan yang sering mencemari lingkungan misalnya merkuri (Hg), timbal (Pb), kadmium (Cd), dan tembaga (Cu). Diantara semua unsur logam berat merkuri (Hg) menduduki urutan pertama dalam hal sifat racunnya dibandingkan dengan logam berat lainnya kemudian diikuti oleh logam berat Cd, Ag, Ni, Pb, As, Cr, Sn, dan Zn (Waldchuk, 1984 di dalam Sudarmaji, *dkk.*, 2006). Logam-logam berat Hg, Pb dan Cd tidak dibutuhkan oleh tubuh manusia, sehingga bila makanan atau minuman tercemar oleh logam-logam tersebut, tubuh akan mengeluarkannya sebagian. Sisanya akan terakumulasi pada bagian tubuh tertentu, seperti ginjal, hati, kuku, jaringan lemak dan rambut.

Raksa (nama lama: air raksa) atau merkuri atau *hydrargyrum* (bahasa Latin: *Hydrargyrum*, air/cairan perak) adalah unsur kimia pada tabel periodik dengan simbol Hg, nomor atom 80 berat molekul 200,59. Unsur golongan logam transisi ini berwarna keperakan dan merupakan satu dari lima unsur (bersama cesium, francium, galium, dan brom) yang berbentuk cair dalam suhu kamar, mudah menguap serta beracun. Merkuri dialam ditemukan dalam tiga bentuk yaitu Hg, Hg_2^{2+} , Hg^{2+} . Keracunan kronis oleh merkuri dapat terjadi akibat kontak kulit, makanan, minuman, dan pernapasan. Akumulasi Hg dalam tubuh dapat menyebabkan tremor, parkinson, gangguan lensa mata berwarna abu-abu, serta anemia ringan, dilanjutkan dengan gangguan susunan syaraf yang sangat peka terhadap merkuri dengan gejala pertama adalah parestesia, ataksia, disartria, ketulian, dan akhirnya kematian

Masalah pencemaran lingkungan terutama masalah pencemaran air oleh limbah merkuri (Hg) merupakan persoalan lingkungan yang saat ini mendapat

perhatian besar dari pemerintah karena air merupakan salah satu unsur penting dalam kehidupan. Dewasa ini telah banyak industri yang menggunakan raksa atau merkuri (Hg) untuk proses produksi produknya. Dan beberapa diantara industri tersebut, masih banyak industri yang pembuangan dan pengolahan limbahnya belum memenuhi syarat sehingga menyebabkan pencemaran dilingkungan sekitarnya. Contoh pencemaran merkuri yang baru-baru ini terjadi dilingkungan kita adalah pencemaran merkuri akibat pembuangan limbah pengolahan emas tradisional yang terjadi di Sungai Batang Gadis dan Sungai Hutabargot Kabupaten Mandailing Natal (Madina), Sumatera Utara tahun 2014 lalu (<http://www.mongabay.co.id/2014/09/09/>). Sejalan dengan meningkatnya industrialisasi tersebut, maka konsentrasi unsur logam berat di dalam perairan juga akan meningkat, yang memungkinkan tercapainya tingkat konsentrasi toksik. Faktanya semua komponen merkuri baik dalam bentuk metil dan alkil yang masuk ke dalam tubuh manusia secara terus menerus akan menyebabkan kerusakan permanen pada otak, hati, dan ginjal. Jika konsentrasi toksik merkuri (Hg) di air tinggi maka merkuri dapat meracuni hewan dan tumbuhan air dilingkungan perairan tersebut dan apabila ikan atau tumbuhan tersebut dikonsumsi oleh manusia akan menyebabkan keracunan bahkan kematian.

Ada banyak metode analisis menggunakan instrumen kimia dalam analisis ion logam. Beberapa metode analisis yang dipergunakan untuk penentuan merkuri secara kuantitatif adalah metode spektrometri UV-Vis (Gurkan dan Kir, 2014; Nashukha, *dkk.*, 2014), metode spektrometri serapan atom (Syafnir, *dkk.*, 2011; Gao, *dkk.*, 2012), metode spektro-fluorimetri (Andac, *dkk.*, 2007; Vasimalai, *dkk.*, 2012) dan berdasarkan studi literatur diketahui bahwa metode umum yang masih mendominasi dalam penentuan merkuri secara kuantitatif adalah metode spektrometri serapan atom khusus atau CV- AAS (*Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrometry*) (Mousari, *dkk.*, 2010; Ghaedi, *dkk.*, 2011; Turker, *dkk.*, 2013). Ini dikarenakan analisa logam menggunakan AAS masih sangat handal dan sangat sensitif sehingga banyak digunakan untuk penentuan logam dalam sampel lingkungan. Namun pada penentuan

merkuri di lapangan, beberapa metode analisis di atas sulit dilakukan karena tingginya biaya analisis yang dibutuhkan, dan instrument yang tidak dapat dibawa kemana-mana serta selalu dibutuhkan metode pendahuluan yang sesuai sebelum pengujian. Penentuan merkuri menggunakan spektrofotometri sinar tampak ataupun UV-VIS kurang selektif disebabkan oleh kehadiran senyawa yang mengganggu pengukuran optik (*interferen*) sehingga hasil analisis juga kurang akurat. Disamping itu metode spektrofotometri sinar tampak membutuhkan suatu zat kimia pengabsorpsi yang harganya mahal, dan kebanyakan senyawa kimia pengabsorpsi ini bersifat karsinogenik juga sehingga tidak aman bagi pengguna (tenaga analis) sedangkan metode CV-AAS selain mahal, metode ini membutuhkan keahlian khusus dalam hal analisis dan pengoperasian instrumentasinya. Oleh karena itu, dibutuhkan suatu metode alternatif yang lebih praktis, murah, lebih cepat dengan peralatan yang sederhana namun tetap memiliki selektivitas analisis yang tinggi. Dengan alasan tersebut maka ISE (Ion Selektif Elektroda) ditawarkan sebagai metode alternatif untuk analisis ion.

ISE merupakan sensor elektrokimia (elektroda) yang menggunakan membran selektif ion sebagai elemen pengenal (sensor) yang bersifat potensiometrik. Pada dasarnya pengukuran ISE dapat bekerja ketika timbul beda potensial yang mendekati membran yang merupakan antarmuka dari membran dan larutan analit yang berprinsip dari sel galvanik. Potensial tersebut berupa listrik, fungsi dari timbulnya potensial tersebut dapat memisahkan dua larutan yang bersifat elektrolit yang terjadi pada antarmuka membran. Pada saat kontak dengan larutan analit, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran dengan larutan. Jika anion atau kation yang berada dalam larutan dapat menembus batas antarmuka membran dengan larutan yang tidak saling campur, maka akan terjadi reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran sampai mencapai kesetimbangan elektrokimia (Maulidah, *dkk.*, 2013). Beberapa keunggulan elektroda selektif ion (ISE) dari metode analisis yang lainnya

adalah sederhana dan mudah digunakan (dioperasikan), mudah dibawa, dapat mengukur aktivitas suatu analit secara langsung, memiliki sensitivitas di berbagai jarak konsentrasi yang lebar (skala linieritas deteksi), selektivitas yang tinggi sehingga tidak memerlukan pemisahan, biaya analisis yang murah, dan analisis dengan ISE dilakukan dengan cepat dan akurat (Kim, *dkk.*, 2007; Maulidah, *dkk.*, 2013). Atikah, *dkk.*, (2013) menjelaskan bahwa sifat dasar dari ion selektif elektroda meliputi faktor Nernst, rentang konsentrasi, limit deteksi, stabilitas potensial baku kondisional (E^0) terhadap waktu, reproduksibilitas pembuatannya, waktu respon yang cepat (orde detik, selektif terhadap ion asing serta usia pemakaian yang lama. Berdasarkan sifat dasar ISE tersebut maka metode ISE perlu dilakukan karakterisasi meliputi faktor nernst, kisaran konsentrasi linear, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian untuk mengetahui tingkat kinerjanya dalam sensor kimia.

Komponen terpenting dalam metode ion selektif elektroda ini adalah membran ion selektif. Membran ion selektif ini dibuat dari komponen aktif yang mampu memberikan respon selektif terhadap ion target seperti ion merkuri. Pencarian senyawa aktif yang memberikan respon sensitif dan selektif terhadap ion logam berat masih diperlukan sebagai komponen membran ISE terutama rangka pembuatan dan pengembangan instrumen analisa yang sensitif, selektif, cepat, akurat, sederhana, mudah dioperasikan dengan biaya analisa yang relatif murah. Salah satu ionofor yang dapat dimodifikasi dan memberikan respon terhadap ion logam adalah senyawa *azacrown* dan turunannya. Senyawa ini memiliki gugus fungsi yang dapat memberikan peluang dalam penggerakkan elektron dalam membran elektroda (Situmorang, 2005), selain itu pengembangan komponen ISE telah dilaporkan oleh (Yang, *dkk.*, 1998) telah berhasil mensintesis turunan *diazacrown* eter *7,16-dithenyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16,-diazacyclooctadecane* (DTDC) sebagai komponen ionofor pembentuk membran polivinilklorida (PVC) yang dapat memberikan respon selektif terhadap logam berat, namun bahan ini sangat sulit untuk dicari dan harganya sangat mahal di Indonesia.

Untuk itu diperlukan senyawa kimia yang tepat sebagai komponen dasar sintesis ionofor yang memberikan respon yang baik terhadap ion target. Situmorang, dkk., (2005) telah berhasil mensintesis ionofor *7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazacyclooctadecane* (DTODC) dengan komponen dasar senyawa yang digunakan adalah senyawa *1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazacyclooctadecane* (DC) dan memberikan selektivitas yang cukup baik dan memberikan respon yang konstan selama lebih 19 hari, setelah itu mengalami sedikit penurunan apabila elektroda ISE-Hg tidak disimpan dalam keadaan baru dan kondisi kering di dalam kulkas (Situmorang, dkk., 2005). Purba, dkk., (2013) dan Situmorang, dkk., (2014) juga telah melakukan penelitian lanjutan mengenai sintesis ionofor DTODC dari *1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazacyclooctadecane* (DC) sebagai ISE-Hg akan tetapi sensitivitas ISE-Hg terhadap merkuri masih rendah dan memiliki usia pemakaian (*life time*) yang tidak bertahan lama. Pemilihan membran PVC ini diharapkan memiliki ketahanan yang cukup lama untuk waktu hidup (*life time*) dengan stabilitas pengukuran yang tinggi agar dapat menjadi sensor kimia dalam penentuan ion logam merkuri yang lebih selektif dengan akurasi yang tinggi. Oleh karena itu diperlukan pencarian senyawa ionofor lain yang memberi respon sensitif, linieritas yang tinggi dan memiliki respon cepat serta waktu hidup yang lebih lama dari ionofor DTODC dalam penentuan merkuri (Hg). Penelitian sebelumnya juga telah mensintesis ionofor *7-16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazacyclooctadecane* (DQDC) dari *1,4, 10,13-tetraoksa-7,16-diazacyclooctadecane*(DC) yang digunakan dalam penentuan merkuri dengan menggabungkan antara ion selektif elektroda merkuri (ISE-Hg) potensiometri dalam sistem *flow injection analysis* (FIA). Ionofor DQDC tersebut memberi respon sensitif terhadap penentuan merkuri namun kurang memberi respon linieritas (Situmorang, dkk., 2011). Sihombing, dkk., (2015) juga telah melakukan penelitian tentang pengembangan ion selektif elektroda merkuri (ISE-Hg) dari ionofor *7-16-Di(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazacyclooctadecane* (DQDC) dan mendapatkan komposisi membran elektroda dengan kualitas

yang baik (40% PVC, 57% NPOE, 3% DQDC, 50% KTp-CIPB)(Sihombing, *dkk.*, 2015). Penelitian tersebut belum mendapatkan hasil yang maksimal sehingga perlu melakukan penelitian lanjutan kinerja ISE-Hg dengan konsentrasi merkuri yang lebih rendah untuk mengetahui batas deteksi minimum penentuan merkuri.

Oleh karena itu, peneliti akan melakukan penelitian lebih lanjut terkait senyawa ionofor tersebut melalui **Desain Ion Selektif Elektroda (ISE) untuk Penentuan Merkuri (Hg) Menggunakan Ionofor DQDC (7,16-Di(2-Metilquinolyl-1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-Diazacyclo-octadecane).**

1.2. Batasan Masalah

Berdasarkan rumusan masalah, sehingga yang menjadi batasan masalah adalah :

1. Sintesis ionofor DQDC dari bahan dasar senyawa DC sebagai bahan aktif Ion Selektif Elektroda (ISE) untuk penentuan Merkuri (Hg).
2. Pembuatan membran Ion Selektif Elektroda Merkuri (ISE-Hg) dengan senyawa ionofor DQDC sebagai komponen ISE-Hg.
3. Pembuatan desain elektroda ISE-Hg yang mengandung senyawa ionofor DQDC dalam metode potensiometri untuk penentuan ion merkuri (Hg).
4. Pengujian respon elektroda Ion Selektif Elektroda Merkuri (ISE-Hg) terhadap ion merkuri (Hg) dalam metode potensiometri.

1.3. Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Bagaimana desain ISE-Hg yang mengandung ionofor DQDC sebagai senyawa aktif dalam metode potensiometri untuk penentuan ion merkuri (Hg) ?
2. Bagaimana kondisi pH optimum dalam pengukuran Hg yang menggunakan ionofor DQDC pada metode potensiometri ISE-Hg.

3. Bagaimana sensitivitas ISE-Hg (faktor nersnt, linieritas, dan batas deteksi) yang optimum yang diperoleh dari penetapan pH optimum sehingga diperoleh membran optimum.
4. Bagaimana ion-ion apa saja yang dapat mengganggu akurasi pengukuran merkuri menggunakan metode potensiometri ISE-Hg.
5. Berapa lama usia pemakaian (*life time*) membran DQDC yang optimum yang ditentukan berdasarkan pH optimum.

1.4. Tujuan Penelitian

Adapun yang menjadi tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mengetahui desain elektroda kerja ISE-Hg yang mengandung ionofor DQDC sebagai senyawa aktif dalam metode potensiometri untuk penentuan ion merkuri (Hg).
2. Mengetahui pH optimum dalam pengukuran Hg yang menggunakan ionofor DQDC pada metode potensiometri ISE-Hg.
3. Mengetahui sensitivitas ISE-Hg (faktor nersnt, linieritas, dan batas deteksi) yang optimum yang diperoleh dari penetapan pH optimum sehingga diperoleh membran optimum.
4. Mengetahui ion-ion apa saja yang dapat mengganggu akurasi pengukuran merkuri menggunakan metode potensiometri ISE-Hg.
5. Mengetahui usia pemakaian (*life time*) membran DQDC yang optimum yang ditentukan berdasarkan pH optimum.

1.5. Manfaat Penelitian

Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah :

1. Memperoleh desain instrumen analisis berupa elektroda kerja ISE-Hg yang mengandung ionofor DQDC sebagai senyawa aktif dalam metode potensiometri untuk penentuan ion merkuri (Hg).

2. Memperoleh kondisi pH optimum dalam pengukuran Hg yang menggunakan ionofor DQDC pada metode potensiometri ISE-Hg.
3. Memperoleh sensitivitas ISE-Hg (faktor nersnt, linieritas, dan batas deteksi) yang optimum yang diperoleh dari penetapan pH optimum sehingga diperoleh membran optimum.
4. Memperoleh ion-ion apa saja yang dapat mengganggu akurasi pengukuran merkurimenggunakan metode potensiometri ISE-Hg.
5. Memperoleh usia pemakaian (*life time*) membran DQDC yang optimum yang ditentukan berdasarkan pH optimum.