

LAPORAN HASIL PENELITIAN FUNDAMENTAL  
TAHUN ANGGARAN 2011



PENGEMBANGAN METODE POTENSIOMETRI DALAM  
SISTEM FLOW INJEKSI ANALISIS (FIA) UNTUK PENENTUAN  
LOGAM BERAT DALAM SAMPEL LINGKUNGAN

Oleh:

Drs. Jamalum Purba, M.Si  
Drs. Marudut Sinaga, M.Si  
Prof. Drs. Manihar Situmorang, M.Sc, Ph.D

Dibiayai oleh Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan Nasional,  
Sesuai Dengan Surat Perintah Mulai Kerja (SPMK) Pelaksanaan Hibah Penelitian  
Nomor: 02016/UN33.17/SPMK/20110, tanggal 21 Maret 2011

JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS NEGERI MEDAN  
2011

**HALAMAN PENGESAHAN LAPORAN AKHIR TAHAP PERTAMA  
PENELITIAN FUNDAMENTAL**


1. Judul : Pengembangan Metode Potensiometri Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis (FIA) Untuk Penentuan Logam Berat Dalam Sampel Lingkungan
2. Ketua Peneliti :
- a. Nama Lengkap : Drs. Jamalum Purba, MSi
- b. Jenis Kelamin : Laki-laki
- c. NIP : 196412071991031002
- d. Pangkat / Golongan : Pembina / IV/a
- e. Jabatan Fungsional : Lektor Kepala
- f. Fakultas / Jurusan : FMIPA / Kimia
- g. Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Medan (UNIMED)
- h. Pusat Penelitian : LP UNIMED
3. Jumlah Peneliti : 3 (Tiga) Orang
4. Lokasi Penelitian : Laboratorium Jurusan Kimia FMIPA
5. Kerjasama Dengan Institusi Lain :
- a. Nama Instansi : -
- b. Alamat : -
6. Masa Penelitian : 2 (Dua) tahun
7. Biaya yang Diperlukan (Total) : Rp. 75.000.000,0 (Tujuh puluh lima juta rupiah)

Medan, 14 Nopember 2010

Mengetahui:


Drs. Jamalum Purba, M.Sc., Ph.D  
NIP. 195908051986011001  
Ketua FMIPA UNIMED,

Ketua Peneliti,

  
Drs. Jamalum Purba, MSi  
NIP. 196412071991031002

Menyetujui:

Drs. Ridwan Abd. Sani, M.Si  
NIP. 196401101988031002  
Ketua Lembaga Penelitian Universitas Negeri Medan,

  
Drs. Ridwan Abd. Sani, M.Si  
NIP. 196401101988031002





## RINGKASAN HASIL PENELITIAN

## PENGEMBANGAN METODE POTENSIOMETRI DALAM SISTEM FLOW INJEKSI ANALISIS (FIA) UNTUK PENENTUAN LOGAM BERAT DALAM SAMPEL LINGKUNGAN

Jamalun Parba, Marudut Sinaga, dan Manihar Situmorang

Pengembangan metode potensiometri dalam sistem flow injeksi analisis (FIA) untuk penentuan logam berat dalam sampel lingkungan sangat perlu dilakukan karena dapat menghasilkan instrumen analisis yang handal untuk penentuan merkuri. Kebutuhan terhadap instrumen analisis yang akurat, cepat, selektif, sederhana, mudah dioperasikan dan dengan biaya relatif murah untuk penentuan logam berat merkuri dalam sampel lingkungan sangat perlu mendapat perhatian, karena merkuri memiliki toksisitas tinggi, dan kehadirannya di dalam lingkungan pada konsentrasi sangat rendah sangat berbahaya terhadap kesehatan dan kehidupan air. Metode standar yang dipergunakan untuk penentuan merkuri di beberapa laboratorium kimia sering mengalami hambatan karena keterbatasan instrumentasi *cold vapour atomic absorption spectroscopy* (CV-AAS) yang mahal dan sulit dijangkau beberapa laboratorium, terutama laboratorium pendidikan. Untuk mengatasi permasalahan ini maka perlu dilakukan pengembangan metode analisis alternatif dengan menggunakan komponen instrumentasi yang relatif murah yang akan dipergunakan yang memiliki kemampuan analisis relatif sama atau mungkin lebih baik dari metode analisis standar untuk penentuan merkuri. Metode potensiometri menggunakan elektroda ion selektif (ISE) sangat baik dikembangkan karena ISE dapat memberikan respon selektif terhadap ion logam seperti merkuri. Kecepatan analisis metode potensiometri dapat ditingkatkan bila dirangkai dengan sistem flow injeksi analisis (FIA).

Tujuan penelitian adalah mengembangkan metode analisis potensiometri menggunakan ISE-Hg dalam sistem FIA untuk penentuan ion merkuri sebagai langkah untuk mendapatkan instrumen analisis alternatif yang dapat dipergunakan untuk penentuan merkuri di dalam sampel lingkungan. Tahapan penelitian terdiri atas sintesis senyawa ionofor 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) dan senyawa ionofor 7,16-Di-(2-methylquinoly)-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. Tahapan selanjutnya adalah membuat ISE-Hg dengan menggunakan ionofor DTODC dan DQDC sebagai komponen aktif, dan mengintegrasikannya di dalam sistem FIA. Uji sensitifitas FIA terhadap ion merkuri dilakukan dalam kondisi optimum. Pada tahapan ini dipelajari proses dan mekanisme reaksi kimia yang terjadi pada permukaan elektroda sebagai teori dasar penentuan merkuri secara kuantitatif yang terdapat di dalam sampel lingkungan.

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. Sintesis senyawa ionofor dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi, dan addisi terhadap senyawa dasar diazacyclopentadecane (DC) untuk menghasilkan 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-



7,16-diazacyclooctadecane (**DTODC**). Dari 0.18 gram senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DC**) dihasilkan 0.12 gram ionofor 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTODC**) sebanyak 69,7%. Senyawa ionofor lain adalah mensintesis senyawa 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DQDC**) dari bahan baku **DC**. Dari 0,083 gram senyawa 7,16-diazacyclooctadecane (**DC**) direaksikan dengan 0,0738 gram senyawa 2-Chloromethylquinoline dihasilkan 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DQDC**) kristal berwarna kuning muda berminyak sebanyak 0,0725 gram (88,92%).

Senyawa **DTODC** dan **DQDC** hasil sintesis dipergunakan menjadi komponen aktif di dalam membran ISE-Hg sebagai bagian dari elektroda kerja dalam instrumen analisis untuk penentuan merkuri. Metode analisis potensiometri dengan ISE-Hg dirangkai dalam sistem elektrokimia, yaitu memadukan elektroda kerja ISE-merkuri dan elektroda Ag/AgCl di dalam sel elektrokimia (flow sel), menghubungkannya dengan potensiometer dalam sistem FIA untuk penentuan merkuri. Pengembangan metode potensiometri dengan ISE-Hg dalam sistem FIA dapat menjelaskan teori dasar penentuan secara kuantitatif metode potensiometri penentuan ion merkuri. Dari hasil penelitian diketahui bahwa senyawa ionofor sebagai komponen ISE yang selektif terhadap ion merkuri. Komponen elektroda selektif di buat dengan cara mencampurkan komponen senyawa kimia 3% **DTODC** atau **DQDC** (secara terpisah), 29% PVC, 10% aditif KTpCIPB dan 58% NPOE dengan berat total 200 mg di dalam pelarut THF dan dapat digunakan sebagai komponen ion selektif elektroda (ISE) untuk penentuan merkuri. Membran PVC bersifat kenyal, dengan ketebalan 1 mm, stabil dan mudah dibentuk menjadi membran elektroda ISE yang digunakan untuk penentuan merkuri. Elektroda ISE-Hg dalam sistem Flow injeksi analisis menunjukkan sensitifitas yang baik terhadap merkuri. ISE-Hg dengan ionofor **DTODC** mempunyai linieritas pada skala konsentrasi 0,01M - 3mM  $Hg^{2+}$  dengan slop 23,06 mV per dekade konsentrasi  $Hg^{2+}$  ( $r^2 = 0,999$ ), dan batas deteksi 0,01 atau 10  $\mu M Hg^{2+}$ . 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.

Perlakuan yang sama dilakukan untuk membuat ISE-Hg dengan ionofor **DQDC**. Elektroda ISE-Hg dengan ionofor **DTODC** dalam sistem Flow injeksi analisis menunjukkan sensitifitas terhadap merkuri, tetapi tidak menunjukkan linieritas yang baik sehingga perlu studi lanjut agar dapat memberikan respon linier terhadap ion merkuri. Metode analisis spektrofotometri sebagai pembanding juga telah dikembangkan dengan menggunakan senyawa kompleks  $Hg(II)$ -ditizone berwarna merah anggur pada  $\lambda$  510 nm memiliki linearitas 0,1 -4,0 ppm  $Hg^{2+}$  ( $R^2 = 0,9915$ ). Beberapa sampel air dari lingkungan telah dianalisis, sebahagian mengandung merkuri dan sebahagian lagi tidak terdeteksi (ND).

Untuk memperoleh hasil yang optimum perlu dilakukan penelitian lanjutan untuk meningkatkan selektifitas membran ISE-Hg dalam sistem FIA dengan ionofor **DQDC** agar dapat dipergunakan sebagai metode standar untuk penentuan merkuri sehingga dapat mengurangi biaya analisis seperti bila menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS).

## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Kuasa, atas segala rahmat dan berkatNya yang memberikan kesehatan dan hikmat kepada penulis sehingga penelitian ini dapat diselesaikan dengan baik sesuai dengan waktu yang direncanakan.

Kebutuhan terhadap metode analisis yang akurat, cepat, selektif, sederhana, mudah dioperasikan dan dengan biaya analisis yang relatif murah untuk penentuan senyawa merkuri sangat perlu mendapat perhatian, karena diketahui bahwa merkuri memiliki toksisitas tinggi dan kehadirannya pada konsentrasi sangat rendah sangat berbahaya terhadap kesehatan dan kehidupan air. Penelitian dengan judul " Pengembangan metode potensiometri dalam sistem flow injeksi analisis (FIA) untuk penentuan logam berat dalam sampel lingkungan" dilakukan bertujuan untuk menghasilkan elektroda ISE-Hg yang selektif dan sensitif terhadap merkuri untuk dapat dipergunakan sebagai instrumen analisis yang standar untuk penentuan ion merkuri.

Dalam kesempatan ini tim peneliti menyampaikan ucapan terima kasih kepada Direktorat Penelitian dan pengabdian Masyarakat (DP2M) Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan Nasional yang telah memberikan dana penelitian melalui dana Penelitian Fundamental selama 2 tahun (2010-2011). Peneliti juga menyampaikan terima kasih kepada semua pihak yang sudah membantu dalam proses usulan, pelaksanaan penelitian, monitoring, sampai penyusunan laporan hasil penelitian ini. Kiranya hasil penelitian ini bermanfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi menuju kemungkinan keberhasilan di dalam pembuatan ISE-Hg untuk penentuan merkuri.

Medan, 14 Nopember 2011

Ketua Peneliti,

Drs. Jamalun Purba, M.Si

NIP. 196412071991031002



## DAFTAR ISI

	Halaman
Lembaran Pengesahan	i
Ringkasan	ii
Kata Pengantar	iv
Daftar Isi	v
Daftar Tabel	vii
Daftar Gambar	viii
<b>BAB I. PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang Masalah Penelitian	1
1.2. Tujuan Penelitian	1
1.3. Kontribusi Penelitian Pada Bidang Ilmu	3
	4
<b>BAB II. KAJIAN PUSTAKA</b>	
2.1. Pengembangan Metode Analisis	6
2.2. Analisis Penentuan Logam Berat Merkuri	6
2.3. Pengembangan Metode Potensiometri	8
2.4. Sintesis Ionofor Komponen ISE dalam Metode Potensiometri	10
	11
<b>BAB III. METODE PENELITIAN</b>	
3.1. Gambaran Umum Penelitian	15
3.2. Prosedur Penelitian Pembuatan ISE-Hg Dalam Sistem FIA	15
3.2.1. Sintesis ionofor 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC)	15
3.2.2. Sintesis Senyawa Ionofor 7,16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecane (DQDC)	16
3.2.3. Pengembangan ISE-Hg Untuk Penentuan Merkuri	17
3.2.4. Uji Respon ISE-Hg Terhadap Ion Merkuri	17
3.2.4. Penentuan Merkuri Secara Spektrofotometri	18
	19
<b>BAB IV. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN</b>	
4.1. Hasil Sintesis Ionofor DTODC Sebagai Komponen ISE-Hg	20
4.2. Pembuatan Membran ISE-Hg Dengan Ionofor DTODC	20
4.3. Disain Flow sel dan Sistem FIA Penentuan Merkuri	25
4.4. Respon FIA Elektroda ISE-Hg Menggunakan Ionofor Azakrown DTODC	26
4.5. Pengaruh plastisiser dan matriks di dalam membran ISE-Hg	27
4.6. Optimasi Volume Injeksi Dalam Sistem FIA	31
4.7. Respon ISE-Hg Dengan Ionofor DTODC Terhadap Ion Pengganggu	33
	34

4.8. Stabilitas Membran ISE-Hg Untuk Pemakaian Baru	36
4.9. Hasil Sintesis Ionofor DTODC Sebagai Komponen ISE-Hg	37
4.10. Pembuatan membran dan elektroda ISE Dengan Ionofor DQDC	39
4.11. Respon FIA Elektroda ISE-Hg Menggunakan Ionofor DTODC	40
4.12. Penentuan Merkuri Dalam Sampel Secara Spektrofotometri	41
4.13. Optimasi Penentuan Merkuri secara Spektrofotometri	42
4.14. Spektrofotometry Penentuan Merkuri dalam Sampel	44
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>	46
5.1. Kesimpulan	46
5.2. Saran-saran	48
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	49

## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1.	Sifat-sifat senyawa kimia DTODC hasil sintesis yang dianalisis secara analisis elementer dan analisis sifat-sifat kimia	22
Tabel 4.2.	Pengaruh plastisiser NPOE di dalam membran elektroda terhadap respon ISE-Hg secara FIA. Komposisi membran elektroda terdiri atas 3% DTODC, 50% aditif KTpCIPB di dalam matriks 10% PVC mengandung plastisiser NPOE.	31
Tabel 4.3.	Respon elektroda ion selektif terhadap 0,1 mM ion logam Hg dengan kehadiran 0,1 mM ion logam lain	34
Tabel 4.4.	Deskripsi hasil sintesis senyawa ionofor 7,16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC)	39
Tabel 4.5.	Hasil analisis merkuri secara spektrofotometri terhadap beberapa sampel limbah cair dari beberapa lokasi yang diduga mengandung limbah	45





## DAFTAR GAMBAR

- Gambar 4.1. Skema sintesis senyawa DTODC dari senyawa DC dan perbandingannya dengan hasil reaksi sintesis DBODC yang dilakukan pada penelitian sebelumnya 21
- Gambar 4.2. Struktur X-ray crystal senyawa DTODC hasil sintesis yang dipergunakan sebagai membran ISE-Hg 23
- Gambar 4.3. Spektrum n.m.r DTODC hasil sintesis yang dipergunakan sebagai membran ISE-Hg 23
- Gambar 4.4. Spektrum mass-spektrometry DTODC hasil sintesis yang dipergunakan sebagai membran ISE-Hg 24
- Gambar 4.5. Skema dari elektroda kerja elektroda ion selektif sebagai komponen FIA untuk penentuan merkuri dengan ionofor DTODC. 25
- Gambar 4.6. Skema pembuatan flow sel dengan tahapan: (1) pembentukan membran dengan metode kasting (cetakan), (2) pembuatan elektroda ISE-Hg dalam pipa yang mengandung ionofor DTODC, dan (3) penempatan elektroda kerja ISE-Hg di dalam flow sel bersama-sama dengan elektroda referensi Ag/AgCl. 26
- Gambar 4.7. Skematik disain sistem FIA penentuan merkuri, terdiri atas (1) larutan pembawa analit (*carrier*), (2) pompa peristaltik, (3) injeksi sampel, (4) pengaduk, (5) flow sel terdiri atas sel elektrokimia yang mengandung elektroda ISE-Hg dan elektroda referensi Ag/AgCl, dan (6) potensiometer, PowerLab 20, dan komputer (PC). 27
- Gambar 4.8. Bentuk kromatogram flow injeksi analisis penentuan merkuri dengan menggunakan ionofor DTODC, Masing-masing 100  $\mu$ l  $Hg^{2+}$  disuntikkan ke dalam sistem FIA berturut-turut 2 kali dengan konsentrasi: (a) 0.01 mM; (b) 0.05 mM; (c) 0.1 mM; (d) 0.3 mM; (e) 0,5 mM; dan (f) 0,8 mM, (g) 1,0 mM, (h) 2,0 mM, dan (i) 3,0 mM. 28
- Gambar 4.9. Kurva kalibrasi larutan standar merkuri menggunakan elektroda ion selektif dengan menggunakan ionofor DTODC dalam membran ISE, menggunakan membran dengan menggunakan ionofor 3,0% (●) dan ionofor 1,5% (○). Plot adalah merupakan hasil rata-rata dari 2 pengukuran. 29
- Gambar 4.10. Pengaruh perbandingan plastisiser NPOE dengan matriks PVC di dalam membran ISE yang mengandung ionofor DTODC terhadap respon elektroda ISE pada penentuan merkuri. Kondisi percobaan: 100  $\mu$ l 0.1 mM  $Hg^{2+}$ , laju alir 3 ml  $min^{-1}$ , pH 5.0. Komposisi membran elektroda terdiri atas 3% DTODC, 29% PVC, 10% aditif KTpCIPB dan NPOE. 32

- Gambar 4.11. Respon ISE dengan ionofor DTODC pada penentuan merkuri dengan penyuntikan 0,08 mM  $Hg^{2+}$  pada volume injeksi bervariasi: (1) 10  $\mu$ l; (2) 30  $\mu$ l; (3) 50; (4) 75; (5) 100; dan (6) 150  $\mu$ l. Kondisi percobaan: menggunakan larutan carrier pada pH 4,0, laju alir 3 ml per menit. 33
- Gambar 4.12. Respon ISE dengan ionofor DTODC terhadap beberapa kation pada penentuan merkuri, masing-masing dengan penyuntikan 100  $\mu$ l, 0,1 mM  $Hg^{2+}$  untuk beberapa jenis kation tersendiri ( $Pb^{2+}$ ;  $Zn^{2+}$ ;  $Sn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ;  $Cu^{2+}$ ;  $Mg^{2+}$ ;  $Fe^{3+}$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $Na^{+}$ , dan  $K^{+}$ ) dan Campuran kation dengan  $Hg^{2+}$ . Kondisi percobaan menggunakan air sebagai larutan carrier pada pH 4,0, laju alir 3 ml per menit. 35
- Gambar 4.13. Stabilitas elektroda ISE-Hg dalam jangka waktu 1 bulan untuk menganalisis 0,08 mM  $Hg^{2+}$  pada elektroda ion selektif menggunakan membran yang mengandung ionofor DTODC. Penganalisisan dilakukan selama 1 bulan, 1 kali dalam 1 hari. 36
- Gambar 4.14. Tahap sintesis ionofor dari senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) menjadi senyawa ionofor 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC) 38
- Gambar 4.15. Kurva kalibrasi elektroda ion selektif untuk penentuan ion merkuri (ISE-Hg) dengan ionofor DQDC terhadap ion merkuri 0,001 ppm – 6 ppm didalam buffer fosfat pH 5,0 41
- Gambar 4.16. Reaksi pembentukan kompleks  $Hg(II)$ -ditizon untuk penentuan merkuri di dalam sampel 42
- Gambar 4.17. Optimasi absorpsi 2,5 ppm merkuri pada panjang gelombang 460-580 nm menggunakan senyawa pengkompleks 5 mM 10 mL ditizon 5 mM diinkubasi selama 15 menit 43
- Gambar 4.18. Kurva kalibrasi larutan standar  $Hg^{2+}$  menggunakan senyawa pengkompleks 5 mM 10 mL ditizon 5 mM diinkubasi selama 15 menit, diukur pada  $\lambda$  510 nm 44



## BAB I.

### PENDAHULUAN

#### 1.1. Latar Belakang Masalah Penelitian

Kehadiran logam berat merkuri di lingkungan diduga meningkat sejalan dengan meningkatnya penggunaan senyawa merkuri dalam berbagai keperluan dalam skala konsentrasi tertentu, seperti untuk pada beberapa produk kosmetika, pestisida, elektronika, dan industri sesuai dengan kebutuhan (Dufault, *dkk.*, 2009; MacLeod, *dkk.*, 2008; Das, *dkk.*, 2008; Björkman, *dkk.*, 2007, Garetano, *dkk.*, 2006; Mahaffey, 2005). Telah diketahui bahwa logam berat memiliki toksisitas tinggi, dan kehadirannya di dalam lingkungan pada konsentrasi sangat rendah sangat berbahaya terhadap kesehatan manusia dan kehidupan air, bahkan ada yang dikategorikan sebagai senyawa mutagenik (Rogers, *dkk.*, 2008; Rothenberg, 2008; Naughton dan Petróczi, 2008; Yantasee, *dkk.*, 2007; Sonne, *dkk.*, 2007; Engstrom, 2007; Charnley, 2006; Trasande, *dkk.*, 2005). Untuk mengetahui kualitas air di dalam lingkungan maka diperlukan instrumen analisis untuk penentuan logam berat merkuri. Permasalahan yang dihadapi adalah sulitnya mendapatkan instrumentasi untuk penentuan logam berat merkuri karena senyawa merkuri sangat mudah menguap, sehingga dalam penentuannya secara kuantitatif harus menggunakan instrumentasi khusus seperti CV-AAS atau *cold vapour generation-electrothermal atomic absorption spectrometry* (CV-EAAS). Instrumen yang dipergunakan dalam penentuan logam berat sangat mahal dan pengoperasian instrumen juga harus dilakukan oleh tenaga analis yang sangat terampil, sehingga penentuan merkuri secara rutin sulit dilakukan oleh laboratorium kecil dan laboratorium pendidikan (Shi, *dkk.* 2008). Untuk mengatasi permasalahan ini maka perlu dilakukan pengembangan metode analisis potensiometri sebagai langkah untuk mendapatkan instrumen analisis untuk penentuan logam berat merkuri dengan menggunakan

komponen instrumentasi relatif murah dan biaya analisis murah. Tujuan penelitian ini adalah mengembangkan metode potensiometri menggunakan elektroda ion selektif dalam sistem FIA untuk penentuan logam berat merkuri dalam sampel lingkungan.

Penelitian ini terdiri atas sintesis ionofor dan pengembangan metode potensiometri sebagai metode analisis penentuan logam berat merkuri. Sintesis ionofor dilakukan terhadap senyawa awal diazacyclopentadecane (DC) untuk menghasilkan ionofor berupa senyawa 1,4,10-trioxa-7,13-diazacyclopentadecane (TDC) dan turunannya memberikan respon sensitif dan selektif terhadap ion merkuri. Senyawa ionofor selanjutnya diikat (entrapment) di dalam membran elektroda yang diperlukan sebagai komponen ISE sebagai elektroda kerja dan dirangkai di dalam flow sel dalam sel elektrokimia, kemudian diintegrasikan dengan potensiometri dalam sistem FIA. Elektroda ISE-merkuri diharapkan memberikan respon yang sensitif dan selektif terhadap ion merkuri, sehingga diperoleh informasi ilmiah berupa landasan teoritis terhadap cara kerja ionofor dalam sel elektrokimia dalam deteksi potensiometri. Kontribusi jangka panjang yang diperoleh dari hasil penelitian ini adalah langkah awal di dalam pembuatan instrumen analisis dalam metode potensiometri dalam sistem FIA yang memiliki daya analisis yang akurat, cepat, dan stabil untuk penentuan logam berat merkuri. Metode analisis potensiometri hasil pengembangan bermanfaat dalam pencarian instrumen analisis alternatif yang sederhana dengan biaya analisis relatif murah untuk penentuan logam berat merkuri. Selanjutnya dipelajari mekanisme reaksi yang terjadi pada ISE-merkuri yang melandasi teori dasar penentuan merkuri secara kuantitatif pada konsentrasi sangat rendah. Permasalahan lain yang diatasi di dalam penelitian ini meliputi optimasi, studi selektifitas, studi keterulangan (*repeatability dan reproducibility*), studi untuk mengetahui pengaruh senyawa pengganggu (*interferensi*), studi ketahanan (*stability*) membran ISE-merkuri berdasarkan penggunaan berulang-



ulang, dan mencari kondisi terbaik dalam penyimpanan senyawa ionofor. Tahap akhir adalah antara perbandingan metode analisis potensiometri menggunakan ISE-merkuri dalam sistem FIA dengan metode analisis standar spektrometri.

## 1.2. Tujuan Penelitian

Tujuan umum penelitian adalah mengembangkan metode analisis potensiometri menggunakan ion selektif elektroda (ISE) dalam sistem flow injeksi analisis (FIA) untuk penentuan ion merkuri sebagai langkah untuk mendapatkan instrumen analisis alternatif yang dapat dipergunakan untuk penentuan logam berat merkuri yang terdapat di dalam sampel lingkungan. Sedangkan tujuan khusus penelitian adalah

1. Untuk mendapatkan metode potensiometri dalam sistem flow injeksi analisis (FIA) sebagai metoda analisis alternatif untuk penentuan logam berat dalam sampel lingkungan
2. Untuk mensintesis senyawa ionofor 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) sebagai komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif yang memberikan reaksi selektif dan sensitif terhadap logam berat merkuri yang terdapat di dalam sampel lingkungan.
3. Untuk mensintesis senyawa 7,16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecane (DQDC) sebagai komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif yang memberikan reaksi selektif dan sensitif terhadap logam berat merkuri yang terdapat di dalam sampel lingkungan.
4. Untuk memberikan dasar teori yang dapat menjelaskan proses dan mekanisme reaksi kimia dan elektrokimia yang terjadi pada permukaan elektroda ion selektif yang disebabkan kehadiran ionofor dalam memberikan dasar teori penentuan logam berat merkuri secara kuantitatif dalam metode elektroanalisis.

### 1.3. Kontribusi Penelitian Pada Bidang Ilmu

Pengembangan metode potensiometri dalam sistem flow injeksi analisis untuk penentuan logam berat sangat perlu mendapat perhatian secara ilmiah karena instrumen potensiometri menggunakan komponen peralatan yang relatif murah tetapi dapat dirangkai menjadi peralatan yang sensitif, cepat dan dengan biaya analisis yang relatif murah, terutama terhadap target analit ion logam berat. Penentuan logam berat merkuri secara kuantitatif yang terdapat di dalam sampel lingkungan sangat sulit dilakukan menggunakan peralatan biasa karena merkuri memiliki sifat lebih mudah menguap dibanding larutannya sehingga penentuan merkuri harus menggunakan instrumen khusus seperti *cold vapour atomic absorption spectroscopy* (CV-AAS) yang harganya mahal. Dengan demikian, diperlukan pengembangan metode analisis alternatif yang menggunakan peralatan dengan harga relatif murah yaitu metode analisis potensiometri menggunakan ion selektif elektroda merkuri (ISE-merkuri).

Penelitian yang dilakukan adalah pengembangan metode analisis potensiometri untuk penentuan logam berat merkuri dengan menggunakan ionofor sebagai komponen aktif di dalam membran elektroda yang dapat memberikan respon selektif dan sensitif terhadap ion merkuri sehingga dapat dipergunakan untuk penentuan merkuri yang terdapat di dalam sampel lingkungan. Kegiatan penelitian adalah mensintesis senyawa ionofor 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) dan 7,16-Di-(2-methylquinolyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecane (DQDC) yang dipergunakan sebagai komponen elektroda ion selektif, dirangkai dalam metode potensiometri. Hasil penelitian menjelaskan mekanisme reaksi dan proses kimia sintesis senyawa ionofor untuk menghasilkan senyawa baru yang dapat memberikan respon terhadap senyawa merkuri. Penjelasan teori dasar dan mekanisme reaksi kimia yang terjadi pada permukaan elektroda ion selektif oleh kehadiran ionofor dan analit di dalam



sel elektrokimia dalam penentuan merkuri secara kuantitatif. Kontribusi ilmiah telah diperoleh dalam pengembangan metode analisis potensiometri menggunakan elektroda ion selektif dalam sistem FIA untuk penentuan logam berat merkuri yang terdapat di dalam sampel lingkungan.



## BAB II

## KAJIAN PUSTAKA

## 2.1. Pengembangan Metode Analisis

Pengembangan metode analisis potensiometri menjadi komponen instrumen analisis 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 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.

Beberapa metode analisis yang telah dikembangkan untuk penentuan merkuri secara kuantitatif adalah metode spektrometri sinar tampak (Islam, *dkk.*, 2007; Fleming, *dkk.*, 2006; Khan, *dkk.*, 2005; Chatterjee, *dkk.*, 2002; Hashem, 2002), spektrofotometri serapan atom (Mullapudi, *dkk.*, 2008; Wijnhoven, *dkk.*, 2007; da Silva, *dkk.*, 2002; Izgi, *dkk.*, 2000), spektrofotometri (Li, *dkk.*, 2006), dan fluoresens (Yoon, *dkk.*, 2005). Dari hasil penelusuran studi pustaka diketahui bahwa metode analisis penentuan merkuri masih didominasi metode spektrometri serapan atom menggunakan instrumentasi *atomic*



*absorbtion spectroscopy (AAS)* khusus, yaitu CV-AAS (Qi, *dkk.*, 2007; Silva, *dkk.*, 2006; Li, *dkk.*, 2006; Baughman, 2006). Untuk penentuan merkuri di lapangan, beberapa metode analisis di atas sulit dilakukan karena tingginya biaya analisis dan rendahnya selektifitas penganalisan. Penentuan merkuri menggunakan spektrofotometri sinar tampak kurang selektif yang disebabkan oleh kehadiran senyawa berwarna yang mengganggu pengukuran optik (interferen) sehingga hasil analisis kurang akurat. Di samping itu, spektrofotometri sinar tampak selalu membutuhkan zat kimia pengabsorbsi yang harganya mahal, dan kebanyakan senyawa kimia pengabsorbsi ini bersifat karsinogenik sehingga tidak aman bagi pengguna (tenaga analis).

Dalam prakteknya instrumen CV-AAS dan CV-EAAS mempunyai kelebihan dalam hal sensitifitas penganalisan pada penentuan merkuri karena memiliki ketepatan analisis akurat (Rizea, *dkk.* 2007; de Wuilloud, *dkk.* 2002; Li, *dkk.* 2006) atau CV-EAAS (Moreda-Pifeiro, *dkk.* 2002). Akan tetapi, metode analisis dengan CV-AAS atau CV-EAAS membutuhkan peralatan yang harganya sangat mahal sehingga tidak dapat dijangkau oleh kebanyakan laboratorium, misalnya laboratorium pendidikan. Kelemahan dan keterbatasan metode analisis untuk penentuan logam berat merkuri, terutama dalam hal ketidakersediaan instrumentasi yang diperlukan menjadikan analisis rutin penentuan merkuri menjadi sulit dilakukan. Untuk mengatasi permasalahan keterbatasan peralatan dan biaya analisis yang tinggi seperti dijelaskan di atas, maka perlu dilakukan pengembangan metode analisis alternatif untuk penentuan merkuri, yaitu metode potensiometri dengan menggunakan ISE dalam sistem FIA untuk penentuan logam berat dalam sampel limbah cair di dalam lingkungan.

Berbagai penelitian menggunakan sistem FIA telah dikembangkan karena memiliki kelebihan dalam hal kecepatan analisis dan akurasi penentuan yang dihasilkan. Aplikasi sistem FIA telah dikembangkan untuk penentuan timbal dan logam berat

lainnya (Yantasee, *dkt.*, 2007; Wu, *dkt.*, 2007), penentuan ofloxacin and levofloxacin (Sun, *dkt.*, 2006), penentuan asam laktat (Nanjo, *dkt.*, 2006), yang umumnya dirangkaikan dengan deteksi spektrometri, dan sangat sedikit yang dirangkaikan dengan deteksi elektrokimia.

Metode potensiometri menggunakan ISE-merkuri dalam sistem FIA memiliki daya analisis yang selektif, sensitif, sederhana, dan mudah dioperasikan apabila menggunakan ISE dengan komponen aktif ionofor hasil sintesis. Instrumentasi yang diperlukan dalam metode analisis potensiometri relatif murah, yaitu dengan menggunakan pH-meter (atau volt meter) yang pada umumnya dapat dijangkau atau telah dimiliki oleh hampir semua laboratorium. Akan tetapi, untuk menjadikan metode potensiometri dapat digunakan untuk penentuan merkuri maka dibutuhkan elektroda yang selektif terhadap merkuri (ISE-merkuri) sebagai elektroda kerja. Untuk meningkatkan kecepatan analisis penentuan merkuri maka metode potensiometri harus dirangkai dalam sistem FIA. Hal inilah yang mendorong peneliti untuk mengembangkan metode potensiometri dalam sistem FIA untuk penentuan logam berat merkuri limbah cair dalam sampel lingkungan.

## 2.2. Analisis Penentuan Logam Berat Merkuri

Beberapa metode analisis yang dikembangkan untuk penentuan logam berat merkuri diantaranya adalah metode spektrofotometri dengan menggunakan pengabsorpsi senyawa 1,5-diphenylthiocarbazon (Khan, *dkt.*, 2005), senyawa peroxodisulfate (Nagashima, *dkt.*, 2002), senyawa kompleks *o*-carboxy phenyl diazoamino *p*-azobenzene (Chatterjee, *dkt.*, 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, *dkt.*, 2006; Rahman, *dkt.*, 2000; de la Riva, *dkt.*, 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 diapergunakan 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 penganalisisan 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-Pifeiro, *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  $\text{SnCl}_2$  atau  $\text{NaBH}_4$  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

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 penganalisan 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 (Radice dan Komljenovic, 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 triodomercurate 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).

#### 2.4. Sintesis Ionofor Sebagai Komponen ISE dalam Metode Potensiometri

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 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, *dkt.* 2001). Penelitian lain, yaitu melalui sintesa ionofor liofilik tetraester calix-6-arene dan calix-6-diquinone di dalam membran PVC untuk penentuan sesium juga telah berhasil dilakukan oleh Oh, *dkt.* (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, *dkt.* 2001). Senyawa ionofor turunan tetrathia-12-crown-4 yang selektif terhadap ion kadmium juga telah disintesis dan digunakan dalam membran ISE-Cd (Shamsipur, *dkt.* 2000). Ionofor turunan crown yang selektif terhadap ion ammonium juga telah disintesis dan digunakan sebagai membran ISE penentuan  $NH_4^+$  (Suzuki, *dkt.* 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, *dkt.* 2000). Penelitian untuk mendapatkan senyawa ionofor melalui sintesa ionofor azacrown yang selektif terhadap ion timbal juga telah dilakukan oleh Situmorang (2001) dan Situmorang, *dkt.* (2003). Sintesis ionofor azacrown dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi dan addisi menghasilkan senyawa 7,16-dibenzoyl-

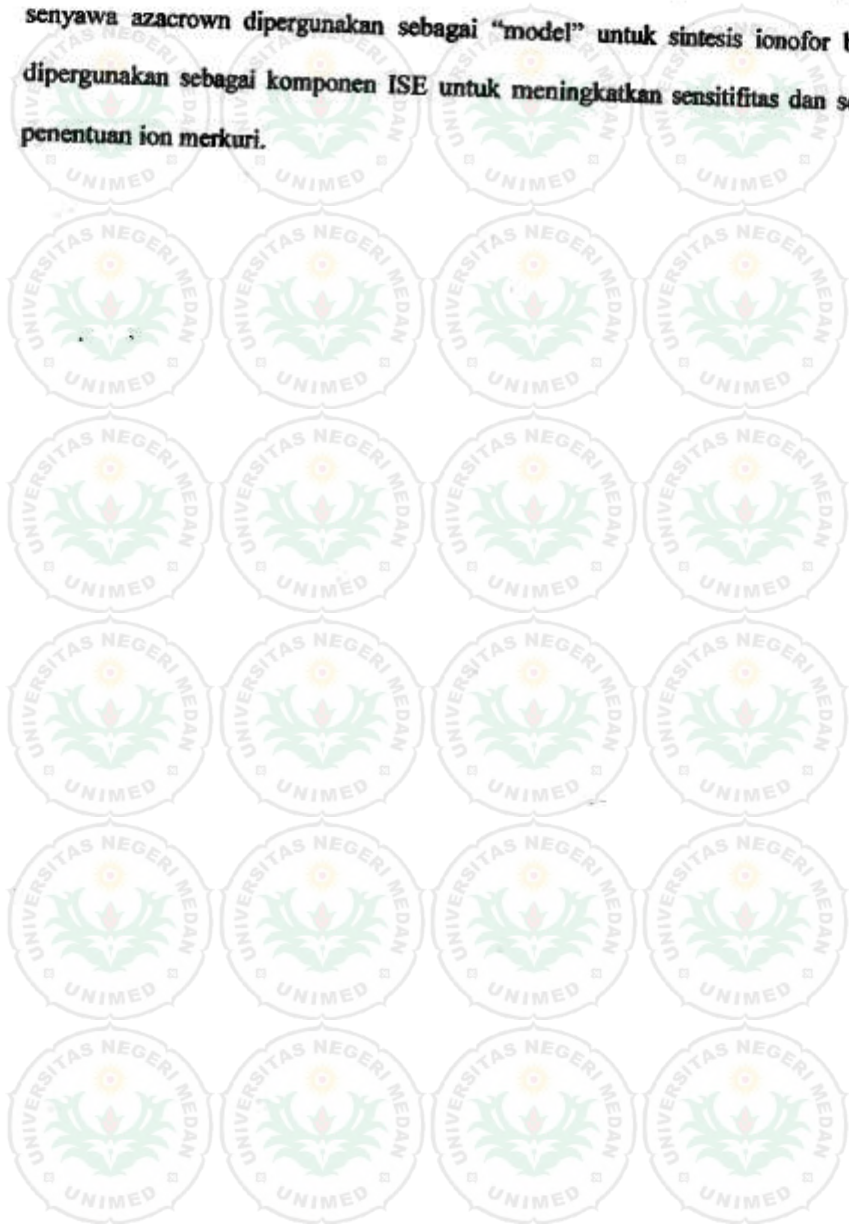


1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) yang memberikan respon selektif terhadap ion timbal. Keberhasilan dalam sintesis dan modifikasi azacrown ini digunakan sebagai "model" pengembangan metode analisis potensiometri menggunakan ISE-merkuri untuk penentuan logam berat merkuri yang diusulkan dalam penelitian ini.

Senyawa target untuk disintesis sebagai komponen aktif dalam membran ISE-merkuri adalah 1,4,10-trioxa-7,13-diazacyclopentadecane.

Penelitian lain yang telah berhasil dilakukan oleh tim peneliti adalah sintesa ionofor azacrown untuk membran ion selektif penentuan timbal, ISE-Pb (Situmorang, 2001; Situmorang, *dkt.*, 2003; Situmorang, *dkt.*, 2004; Situmorang, *dkt.*, 2005). Sintesis ionofor azacrown dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi dan addisi. Senyawa ionofor yang berhasil disintesis adalah 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DBODC) dipergunakan untuk penentuan merkuri. Respon membran ISE-Pb terhadap timbal diuji secara potensiometri. Elektroda ISE-Pb yang mengandung ionofor DBODC menunjukkan respon sensitif dan cepat terhadap ion  $Pb^{2+}$ , yaitu 30 detik per sampel. Pengembangan metode analisis dalam sistem flow injeksi analisis juga telah dikembangkan oleh tim peneliti dalam deteksi potensiometri menggunakan elektroda wolfram dan telah diaplikasikan untuk penentuan kolesterol (Situmorang, *dkt.*, 2006; Situmorang, *dkt.*, 2007), penentuan timbal (Situmorang, *dkt.*, 2005), dan penentuan senyawa asam urat di dalam makanan dan minuman (Situmorang, *dkt.*, 2008). Penelitian awal berupa pengembangan metode analisis potensiometri untuk penentuan merkuri dengan menggunakan elektroda ion selektif (ISE-merkuri) sebagai pensensing telah dimulai (Situmorang, *dkt.*, 2006). Komponen senyawa ionofor di dalam elektroda ISE-merkuri telah nyata memberikan respon terhadap merkuri, akan tetapi respon deteksi potensial yang dihasilkan masih tergolong rendah dan belum sensitif akan tetapi sudah memberikan harapan bahwa metode potensiometri dapat

dikembangkan untuk penentuan merkuri. Penelitian awal yang sudah dilakukan tersebut ditindaklanjuti untuk mensintesis senyawa ionofor yang memberikan respon sensitif terhadap merkuri sehingga dapat dipergunakan sebagai instrumen analisis untuk penentuan logam berat merkuri. Keberhasilan awal yang diperoleh dalam mensintesis senyawa azacrown dipergunakan sebagai "model" untuk sintesis ionofor baru yang dipergunakan sebagai komponen ISE untuk meningkatkan sensitifitas dan selektifitas penentuan ion merkuri.





## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1. Gambaran Umum Penelitian

Penelitian bersifat eksperimen di laboratorium dengan perlakuan laboratorium meliputi sintesis ionofor azakrown, pembuatan membran elektroda, pembuatan sistem FIA dengan deteksi potensiometri, dan aplikasi metode FIA untuk penentuan merkuri di dalam sampel lingkungan. Rancangan penelitian adalah membuat pengembangan metode potensiometri dengan cara merangkaikan ion selektif elektroda merkuri dengan potensiometri dalam sistem FIA. Metode penelitian yang dilakukan di dalam pelaksanaan penelitian ini terdiri atas rancangan penelitian, prosedur penelitian meliputi sintesis ionofor dan *interface* komponen potensiometri dalam sistem FIA, optimasi, dan aplikasi deteksi potensiometri. masing-masing komponen ini dijelaskan secara terperinci berikut ini.

#### 3.2. Prosedur Penelitian Pembuatan ISE-Hg Dalam Sistem FIA

Penelitian yang dilakukan merupakan metode eksperimen di Laboratorium untuk membuat sensor FIA untuk penentuan logam berat merkuri. Prosedur pembuatan sensor FIA untuk penentuan merkuri terdiri atas tiga bagian yaitu: (1) sintesis ionofor sebagai komponen elektroda ion selektif, berupa senyawa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) dan senyawa 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecane (DQDC), (2) Pengembangan metode potensiometri dengan cara mengintegrasikan komponen ISE-merkuri dan potensiometer dalam sistem FIA, (3) Uji respon ISE-merkuri terhadap merkuri, dan (4) Spektrofotometri penentuan merkuri sebagai pembanding. Masing-masing langkah penelitian yang dilakukan dijelaskan secara singkat berikut ini:

### 3.2.1. Sintesis ionofor 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC)

Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi dan addisi dari senyawa diazacyclopentadecane (DC) menjadi senyawa turunan azacrown 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) dan turunan lain yang dapat memberikan respon yang sensitif dan selektif terhadap ion merkuri. Sintesis ionofor azacrown DTODC dilakukan mengikuti prosedur yang dilakukan pada sintesis senyawa DBODC yang dilakukan pada penelitian sebelumnya (Situmorang, dkk, 2005) dengan modifikasi sesuai dengan senyawa bahan baku (starting material) dan senyawa target (jenis azacrown), yaitu melalui reaksi asilasi dari senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) dengan asil klorida dengan kehadiran senyawa benzoil klorida di dalam asetonitril yang mengandung natrium karbonat yang dipergunakan untuk membuat (Gasiorowski dan Pietraszkiewicz, 1992).

Selanjutnya terhadap senyawa ionofor hasil sintesis dilakukan karakterisasi, elucidasi 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. Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan dari senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) menjadi senyawa ionofor azacrown 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) lebih terperinci dijelaskan pada Hasil dan Pembahasan (Bab IV), yaitu untuk melihat potensi senyawa DTODC sebagai ionofor komponen aktif pada ISE-Hg yang dapat memberikan respon secara sensitif dan selektif terhadap ion merkuri untuk diaplikasikan pada penentuan merkuri di dalam sampel.



### 3.2.2. Sintesis Senyawa Ionofor 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecane (DQDC)

Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan melalui reaksi asilasi, substitusi dan addisi dari senyawa diazacyclopentadecane (DC) menjadi ionofor 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC) yang dapat memberikan respon yang sensitif dan selektif terhadap ion merkuri. 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 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC) yang dapat secara selektif memberi respon terhadap ion merkuri.

Karakterisasi, elusidasi struktur dan uji selektifitas senyawa hasil sintesis dilakukan secara laboratorium. 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. Hasil dan tahapan pelaksanaan sintesis ionofor ini lebih terperinci dijelaskan pada Hasil dan Pembahasan (Bab IV), yaitu untuk melihat potensi senyawa DQDC sebagai ionofor komponen aktif pada ISE-Hg yang dapat memberikan respon secara sensitif dan selektif terhadap ion merkuri untuk diaplikasikan pada penentuan merkuri di dalam sampel. Sebagai pembanding dilakukan penentuan merkuri di dalam sampel secara spektrofotometri.

### 3.2.3. Pengembangan ISE-Hg Untuk Penentuan Merkuri

Pengembangan metode potensiometri dengan cara mengintegrasikan komponen ISE-merkuri dan potensiometer dalam sistem FIA terdiri atas pembuatan membran ISE,

pembuatan elektroda ISE, dan merangkai sistem FIA. Pembuatan membran elektroda ion selektif (ISE) dilakukan dengan mencampurkan komponen ionofor, sintesiser dan beberapa jenis polimer polyvinyl klorida low molekuler yang sesuai. 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, *dkt* 2006). Membran ISE dibuat secara casting, yaitu mencampurkan matriks di dalam pelarut kemudian dicetak menjadi membran ISE. Membran ISE selanjutnya digunakan sebagai komponen elektroda kerja ion selektif ISE-merkuri yang dibuat secara manual. Elektroda ISE-merkuri dimasukkan dalam flow sel yang didisain oleh peneliti, kemudian dirangkai dalam sistem FIA. Langkah pembuatan elektroda ion selektif di dalam flow sel, sedangkan disain sensor potensiometri dibuat dengan cara mengintegrasikan elektroda ISE yang dirangkaikan dengan deteksi elektrokimia potensiometri dalam sistem flow injeksi analisis (FIA).

#### 3.2.4. Uji Respon ISE-Hg Terhadap Ion Merkuri

Pengembangan metode potensiometri dalam sistem FIA dipergunakan sebagai langkah untuk membuat instrumen analisis untuk penentuan merkuri, sehingga diperlukan uji respon ISE-merkuri terhadap ion merkuri. Optimasi respon ISE-merkuri terhadap merkuri dilakukan dengan menggunakan larutan standard baku dengan variasi jenis buffer dan pH, kondisi fisiologi (matriks), kondisi fisik dan kondisi kimia, lama reaksi inkubasi, volume injeksi, temperatur, laju alir, uji stabilitas, dan studi *interference*. Optimisasi dilakukan dengan cara menjaga satu parameter yang sudah optimum dan mengoptimasi parameter yang lain sampai semua parameter percobaan memperoleh kondisi yang optimum dalam hal sensitifitas penganalisan, linearitas pengukuran, dan keterulangan analisis melalui optimasi kondisi laju alir, volume



injeksi, waktu inkubasi, dan parameter lain yang mempengaruhi bentuk kromatogram FIA untuk penentuan merkuri.

### 3.2.4. Penentuan Merkuri Secara Spektrofotometri

Metode spektrofotometri dilakukan sebagai pembandingan terhadap metode FIA untuk penentuan merkuri di dalam sampel maka dilakukan langkah-langkah sebagai berikut: (1) Menambahkan 100 mL sampel dengan 2 mL  $\text{KMnO}_4$  dan 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4(\rho)$ . Kemudian mengaduk dan mendidihkan sampai berubah warna menjadi merah muda, dan dilanjutkan dengan membiarkan larutan dingin selama  $\pm 30$  menit, (2) Menambahkan sebanyak 10 mL ditizon 5 mM ke dalam larutan sebagai pengkompleks dan menghasilkan larutan kompleks merkuri warna merah, (3) Menambahkan buffer fosfat karbonat dan 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,18 M, (4) Memasukkan larutan kompleks berwarna merah anggur ke dalam kuvet dan mengukur absorbansinya pada  $\lambda$  maksimum dengan spektrometri.

Optimasi percobaan dilakukan untuk mendapatkan kondisi percobaan yang optimum, dan selanjutnya metode ini dilakukan sebagai pembandingan dalam penentuan merkuri di dalam sampel air dari lingkungan. Untuk meyakinkan metode analisis yang dikembangkan dalam penelitian ini maka dilakukan juga analisis merkuri di dalam sampel kosmetik untuk melihat keberadaan merkuri di dalam berbagai jenis kosmetik.

## BAB IV

### HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

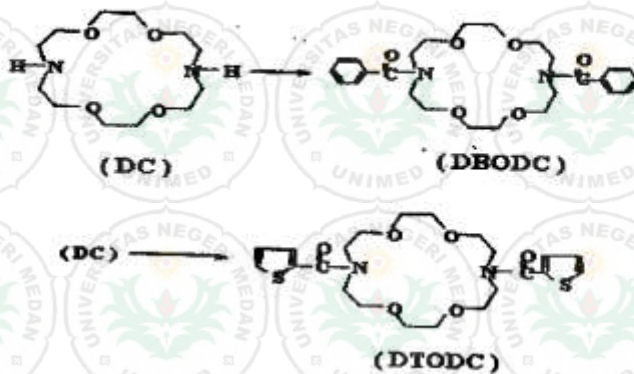
#### 4.1. Hasil Sintesis Ionofor DTODC Sebagai Komponen ISE-Hg

Sintesis senyawa ionofor azakrown 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) yang sangat penting sebagai senyawa aktif yang dipergunakan sebagai senyawa pensensing dalam metode ISE-merkuri dalam penelitian ini adalah sebagai strategi untuk membuat senyawa azakrown yang memiliki gugus fungsi berupa tangan dari turunan diazakrown yang sangat potensial sebagai gugus dalam atom nitrogen yang berguna sebagai pentransfer reaksi kation di dalam transport membran. Telah diketahui sebelumnya bahwa gugus thenyl pada atom nitrogen menunjukkan kemampuan pentransfer untuk penentuan timbal (Situmorang, dkk., 2005). Dengan cara yang sama diharapkan senyawa substitusi-N dalam senyawa eter diazakrown akan dapat dipergunakan sebagai senyawa pentransport elektron dalam penentuan merkuri.

Tahapan sintesis senyawa ionofor 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) dilakukan sama seperti sintesis senyawa 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) yang diperoleh pada penelitian sebelumnya (Situmorang, dkk, 2005), yaitu dilakukan melalui reaksi asilasi dari senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) dengan asil klorida dengan kehadiran senyawa benzoil klorida di dalam asetonitril yang mengandung natrium karbonat yang dipergunakan untuk membuat (Gasiorowski dan Pietraszkiewicz, 1992). sebagai reaksi hasil sintesis sebagaimana diperlihatkan pada skema pada Gambar 4.1. Tahapan reaksi sintesis dari senyawa DTODC dilanjutkan oleh kehadiran senyawa 2-thiophene carbonyl klorida dan 2-thiopheneacetyl kloride di



dalam tetrahidofuran dan penambahan senyawa pyridin sampai terbentuk senyawa DTODC, dan sebagai senyawa sampingan adalah thiopheneacetyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTAODC). Pada tahap ini dapat juga terbentuk senyawa 7,16-Dithenyl -1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTDC) dari reduksi senyawa DTODC oleh larutan diborane di dalam tetrahydrofuran, tetapi hasil ini tidak stabil karena terjadi senyawa kompleks.



Gambar 4.1. Skema sintesis senyawa DTODC dari senyawa DC dan perbandingannya dengan hasil reaksi sintesis DBODC yang dilakukan pada penelitian sebelumnya

Untuk hasil sintesis senyawa ionofor DTODC dari senyawa awal (starting material) dilakukan secara sistematis dengan tahapan sebagai berikut. Terhadap larutan tetrahydrofuran kering (bebas air) yang mengandung 0.25 g 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) dan 0,2 ml pyridin dilakukan pengadukan secara berkelanjutan, selanjutnya ditambahkan secara lambat tetes-demi-tetes sebanyak 0.32 g senyawa 2-thiophenecarbonyl chloride dan dilanjutkan dengan refluks selama 8 jam, dan pengeringan senyawa pelarut (diuapkan). Senyawa residu tersebut di ekstrak dengan kloroform sebanyak 3 kali dan diikuti dengan pencucian menggunakan larutan HCl, selanjutnya dipisahkan dan dikeringkan dengan menggunakan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kemudian

diuyapkan, sehingga diperoleh senyawa berwarna kristal berwarna kuning cerah. Senyawa ini selanjutnya dimurnikan secara kromatografi silika gel dengan cara menggunakan eluent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$  (19:1) untuk menghasilkan kristal berwarna putih sebagai senyawa DTODC sebanyak 0,4 g atau dengan recovery sebanyak 83%. Hasil analisis sifat-sifat kimia dari hasil analisis untuk senyawa DTODC diperlihatkan pada Tabel 4.1,

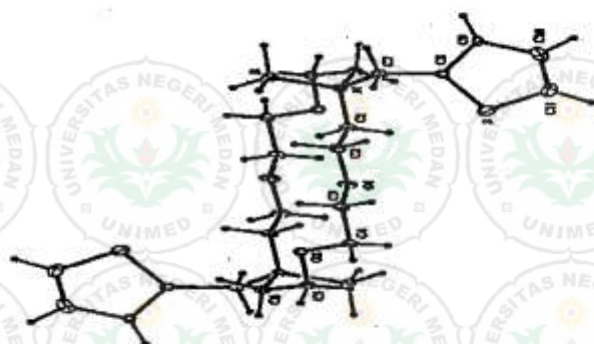
Tabel 4.1. Sifat-sifat senyawa kimia DTODC hasil sintesis yang dianalisis secara analisis elementer dan analisis sifat-sifat kimia

No	Parameter sifat kimia	Sifat-sifat dan temuan
1	Bentuk dan warna senyawa	Kristal, putih
2	Titik leleh	136 - 137 °C
3	$^1\text{H}$ n.m.r. ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ : 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); $\lambda_{\text{max}}$ : 3085, 2800, 1600, 1450, 1440, 1320, 1300, 1240, 1160, 1120, 1095, 1060, 1040 $\text{cm}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{max}}$ 241 ( $\epsilon$ 32522), 270 nm ( $\epsilon$ 20846);
4	mass spectrum	$m/z$ 483 ( $\text{MH}^+$ , 100 %), 393 (10), 316 (8), 288 (18), 261 (10);
5	Perkiraan analisis	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ : C 54.77, H 6.22, N 5.81 %.
6	Temuan analisis	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ : C 54.56, H 6.43, N 5.60 %.

Lebih lanjut dilakukan analisis untuk mengetahui rumus struktur senyawa secara pasti dilakukan analisis kristal. Hasil X-Ray kristalografi senyawa DTODC diperlihatkan pada Gambar 4.2. Selanjutnya dilakukan analisis NMR terhadap senyawa hasil sintesis 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC)



dan spektrum n.m.r DTODC hasil sintesis yang dipergunakan sebagai membran ISE-Hg diperlihatkan pada Gambar 4.3.



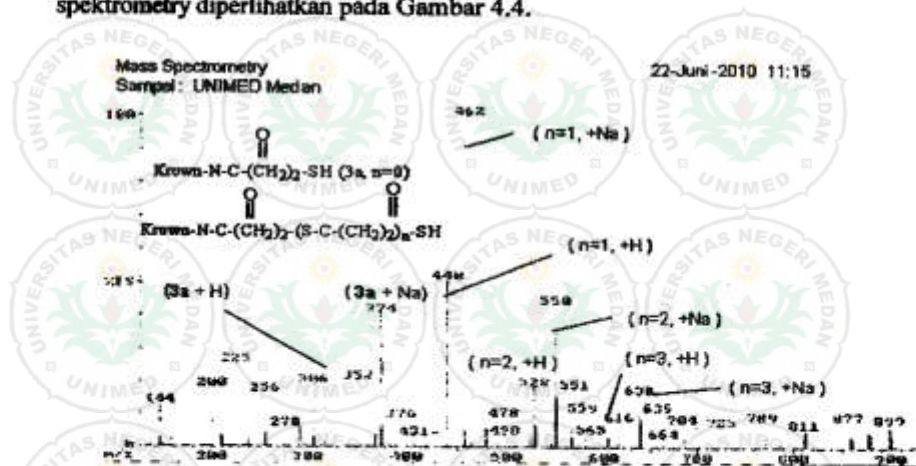
Gambar 4.2. Struktur X-ray crystal senyawa DTODC hasil sintesis yang dipergunakan sebagai membran ISE-Hg



Gambar 4.3. Spektrum n.m.r DTODC hasil sintesis yang dipergunakan sebagai membran ISE-Hg

Karakterisasi senyawa hasil sintesis dilakukan secara analisis kimia. Dari hasil analisis kimia terhadap senyawa hasil sintesis diperoleh diskripsi sebagai berikut: titik leleh 94 - 95 °C, sementara dalam studi literatur untuk senyawa yang sama mempunyai titik leleh 94 - 96 °C. Analisis NMR senyawa DTODC di dalam  $\text{CDCl}_3$  diperoleh  $^1\text{H}$  n.m.r. adalah sebagai berikut  $\delta$ : 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);

$\lambda_{\max}$ : 3085, 2800, 1600, 1450, 1440, 1320, 1300, 1240, 1160, 1120, 1095, 1060, 1040  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\max}$  241 ( $\epsilon$  32522), 270 nm ( $\epsilon$  20846). Hasil analisis NMR diperoleh  $^1\text{H}$  n.m.r. di dalam  $\text{CDCl}_3$  diperlihatkan pada Gambar 4.3, sedangkan analisis mass spektrometry diperlihatkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4. Spektrum mass-spektrometry DTODC hasil sintesis yang dipergunakan sebagai membran ISE-Hg

Hasil analisis nmr seperti diperlihatkan pada gambar 4.3. diperoleh bahwa  $m/z$  483 ( $\text{MH}^+$ , 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 molekula 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 (DTODC) dengan rumus molekul  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ .



#### 4.2. Pembuatan Membran ISE-Hg Dengan Ionofor DTODC

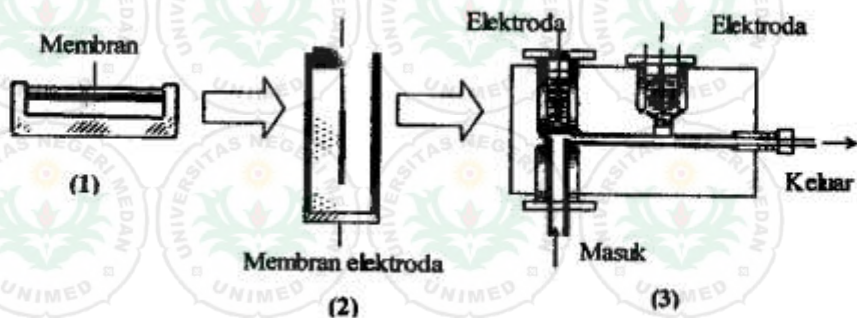
Membran ISE untuk dipergunakan sebagai komponen aktif ion selektif elektroda dalam flow injeksi analisis dibuat dengan mengikuti prosedur yang dilakukan dalam penelitian sebelumnya (Situmorang, dkk., 2006). Membran ISE-Hg dilakukan dengan cara mencampurkan komponen senyawa kimia berikut ini: 3% senyawa ionofor DTODC, 29% PVC, 68% KTpCIPB dengan berat total 200 mg senyawa campuran. Senyawa campuran ini dilarutkan di dalam 2 ml THF, kemudian larutan yang sudah kelihatan homogen dan jernih dituangkan ke dalam cetakan yang terbuat dari gelas yang dicetak persegi, lalu pelarut THF diuapkan dalam temperatur kamar selama sekitar 12 jam. Membran yang sudah terbentuk dipotong-potong (cetak) sesuai dengan ukuran elektroda. Bahan dasar elektroda dibuat dari pipa (paralon) diameter 5 mm, panjang 6 cm yang diubungkan dengan logam platina (logam wolfram sebagai alternative lain) yang dipergunakan sebagai conducting. Selanjutnya membran yang terdiri dari PVC tersebut ditempelkan pada salah satu ujung elektroda (pipa paralon) dan dilem dengan menggunakan pelarut THF sampai pipa dan membrane PVC tersambung dengan baik. Selanjutnya membran dalam elektroda ISE-Hg diperiksa dengan cara mengisi larutan HgCl<sub>2</sub> ke dalam elektroda untuk menyakinkan bahwa membran tidak bocor. Skema ISE-Hg yang sudah dibuat dalam penelitian diperlihatkan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5. Skema dari elektroda kerja elektroda ion selektif sebagai komponen FIA untuk penentuan merkuri dengan ionofor DTODC.

### 4.3. Disain Flow Sel dan Sistem FIA Penentuan Merkuri

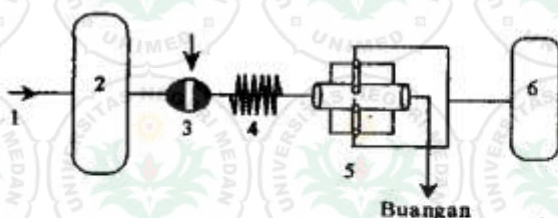
Skema pembentukan membran dan flow sel diperlihatkan pada Gambar 4.5. bagian pertama yang dilakukan adalah pembuatan membran yang dicetak di dalam cawan petri. Pembuatan membran elektroda dilakukan dengan variasi ketebalan dan variasi plastisiser untuk mendapatkan membran yang elastis, padat, tidak berongga, dan memungkinkan untuk dilalui oleh komponen elektrolit dalam fungsi pensensing dalam penentuan analit senyawa merkuri, sebagaimana diperlihatkan dalam ilustrasi pada Gambar 4.6 bagian (1). Tahapan selanjutnya dalam pembuatan elektroda ISE-Hg adalah tahap pembuatan elektroda kerja seperti diperlihatkan pada Gambar 4.6 bagian (2). Elektroda kerja dibuat dengan cara mengkombinasikan membran yang dicetak pada cara (1) dan menempelkannya di dalam salah satu ujung pipa paralon sedangkan salah satu ujung pipa paralon dibiarkan terbuka. Selanjutnya bagian isi pipa paralon diisi dengan larutan elektrolit dan ke dalamnya dihubungkan dengan berbagai jenis logam seperti logam wolfram dan logam platina sehingga membentuk elektroda ukuran kecil yang akan dimasukkan ke dalam flow sel.



Gambar 4.6. Skema pembuatan flow sel dengan tahapan: (1) pembentukan membran dengan metode kasting (cetakan), (2) pembuatan elektroda ISE-Hg dalam pipa yang mengandung ionofor DTODC, dan (3) penempatan elektroda kerja ISE-Hg di dalam flow sel bersama-sama dengan elektroda referensi Ag/AgCl.



Tahap akhir pembuatan elektroda kerja adalah memasukkan ion selekrif elektroda merkuri (ISE-Hg) ke dalam flow sel yang terbuat dari prespax seperti ditunjukkan pada Gambar 4.6 bagian (3). Setelah elektroda kerja dan elektroda referensi berada di dalam flow sel, maka dirangkai menjadi sistem flow injeksi untuk dipergunakan menganalisis merkuri. Skema disain sistem flow injeksi analisis penentuan merkuri diperlihatkan pada Gambar 4.7.

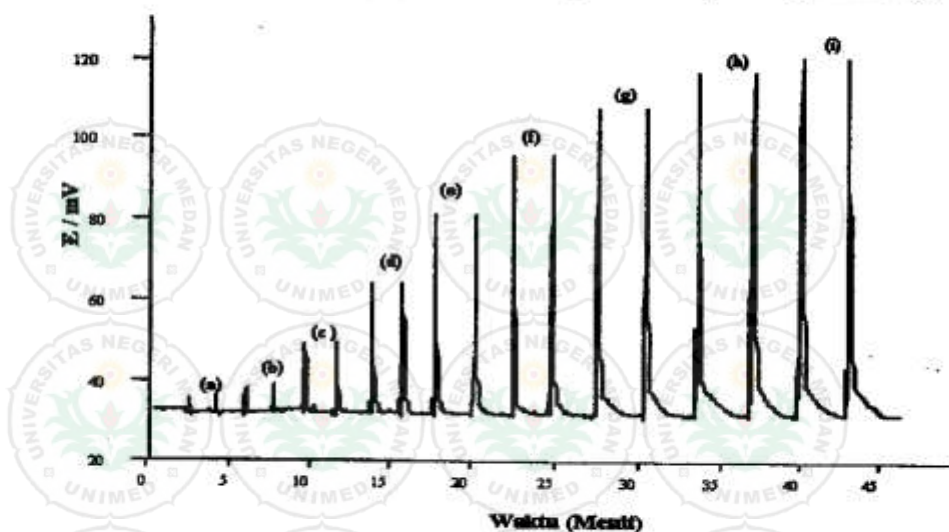


Gambar 4.7. Skematik disain sistem FIA penentuan merkuri, terdiri atas (1) larutan pembawa analit (*carrier*), (2) pompa peristaltik, (3) injeksi sampel, (4) pengaduk, (5) flow sel terdiri atas sel elektrokimia yang mengandung elektroda ISE-Hg dan elektroda referensi Ag/AgCl, dan (6) potensiometer, PowerLab 20, dan komputer (PC).

#### 4.4. Respon FIA Elektroda ISE-Hg Menggunakan Ionofor Azakrown DTODC

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-Pb. 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 (Situmorang, *dkk* 2005). Setelah berhasil dalam sistem statik, selanjutnya elektroda ISE-Hg dirangkai di dalam flow sel dalam sistem flow injeksi analisis (FIA),

untuk selanjutnya dipergunakan untuk penentuan merkuri. Bentuk signal berupa plot antara potensial elektroda berupa puncak kromatogram terhadap waktu (Gambar 4.8).

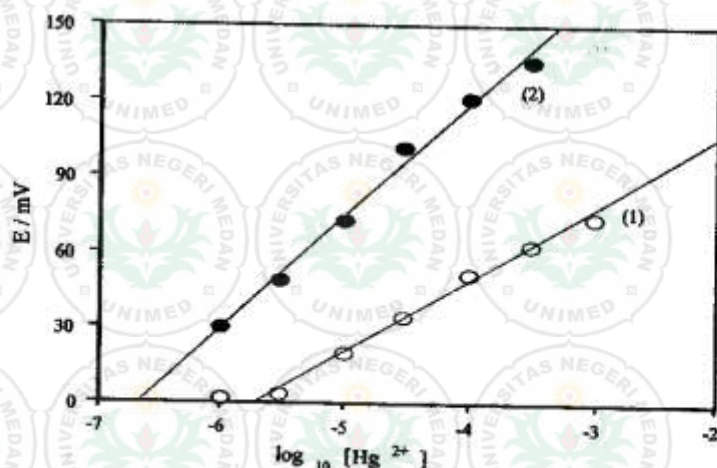


Gambar 4.8. Bentuk kromatogram flow injeksi analisis penentuan merkuri dengan menggunakan ionofor DTODC, Masing-masing  $100 \mu\text{l Hg}^{2+}$  disuntikkan ke dalam sistem FIA berturut-turut 2 kali dengan konsentrasi: (a) 0.01 mM; (b) 0.05 mM; (c) 0.1 mM; (d) 0.3 mM; (e) 0,5 mM; dan (f) 0,8 mM, (g) 1,0 mM, (h) 2,0 mM, dan (i) 3,0 mM.

Dari hasil diketahui bahwa elektroda ISE-Hg memberikan respon yang sensitif terhadap terhadap ion merkuri. Meningkatkan konsentrasi ion merkuri yang disuntikkan ke dalam larutan carrier akan menghasilkan puncak kromatogram FIA yang meningkat sesuai dengan besarnya potensial elektroda yang dihasilkan pada membran elektroda di dalam flow sel. Semakin tinggi konsentrasi ion merkuri yang disuntikkan maka akan menghasilkan potensial elektroda yang semakin tinggi. Membran ISE dengan ionofor DTODC di dalam flow sel memberikan respon yang cepat terhadap ion merkuri, yaitu dibutuhkan waktu 2 menit untuk mendapatkan respon yang stabil antara penyuntikan sampel setelah baseline konstan sampai tercapai baseline yang konstan kembali. Dengan demikian, untuk menganalisis sampel hanya dibutuhkan 1 menit mulai dari penyuntikan



sampel sampai terbentuk signal yang konstan (*stable baseline*) sebelum dilakukan penganalisisan berikutnya untuk larutan standar seri. Selanjutnya dilakukan pengukuran terhadap larutan standar merkuri secara seri menggunakan elektroda kerja menggunakan ionofor DTODC. Bentuk kurva kalibrasi larutan standar seri merkuri yang dideteksi menggunakan dua jenis elektroda ISE diperlihatkan pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9. Kurva kalibrasi larutan standar merkuri menggunakan elektroda ion selektif dengan menggunakan ionofor DTODC dalam membran ISE menggunakan membran yang mengandung: (●) ionofor 3,0%, dan (○) ionofor 1,5%. Plot adalah merupakan hasil rata-rata dari 2 pengukuran.

Kurva kalibrasi untuk larutan standar  $\text{Hg}^{2+}$  dengan menggunakan elektroda ISE-Hg yang mengandung ionofor DTODC di dalam membran ion selektif pada Gambar 4.9, yaitu merupakan kurva kalibrasi membran elektroda yang mengandung variasi kadar ionofor DTODC yang berbeda, yaitu 3% DTODC dan 1,5% DTODC di dalam membran PVC. Dari hasil terlihat bahwa untuk membran elektroda ISE-Hg yang mengandung ionofor 3% DTODC secara umum respon elektroda terhadap merkuri mempunyai linieritas lebar dengan skala linieritas 0,01– 3,0 mM  $\text{Hg}^{2+}$ , dengan slop 28,08 mV perdekade konsentrasi  $\text{Hg}^{2+}$  ( $r^2 = 0,999$ ). Skala linieritas ini sudah mencukupi untuk analisis penentuan sampel pada konsentrasi rendah (50  $\mu\text{M}$ ) dan konsentrasi

tinggi ( $1 \text{ mM Hg}^{2+}$ ). Batas deteksi untuk penentuan merkuri adalah  $0,001 \text{ mM}$ , yaitu sudah mampu menganalisis sampel pada konsentrasi sangat rendah  $1 \mu\text{M Hg}^{2+}$ . Dari kurva kalibrasi pada Gambar 4.9 terlihat bahwa linieritas pengukuran dengan menggunakan ionofor DTODC sangat lebar dengan skala konsentrasi  $0,01 - 3,0 \text{ mM}$  merkuri.

Sementara itu, sebagai perbandingan untuk membran elektroda ISE-Hg yang mengandung ionofor 1,5% DTODC terlihat bahwa elektroda juga memberikan respon linearitas yang lebar terhadap merkuri dengan skala linieritas  $0,05 - 3,0 \text{ mM Hg}^{2+}$ , dengan slop  $23,06 \text{ mV}$  perdekade konsentrasi  $\text{Hg}^{2+}$  ( $r^2 = 0,999$ ), dan batas deteksi untuk penentuan merkuri adalah  $0,05 \text{ mM}$ . Skala linieritas deteksi untuk membran elektroda ISE-Hg yang mengandung ionofor 1,5% DTODC ini lebih rendah dibanding dengan membran elektroda ISE-Hg yang mengandung ionofor 3% DTODC. Hal ini menunjukkan bahwa fungsi ionofor pada konsentrasi yang memadai sangat diperlukan untuk memberikan hasil deteksi yang baik pada penentuan penentuan sampel pada konsentarsi yang lebih rendah senyawa yang mengandung  $\text{Hg}^{2+}$ . Pada studi selanjutnya maka membran elektroda ISE-Hg yang mengandung ionofor 3% DTODC selalu dipergunakan untuk tujuan optimasi dan analisis sampel merkuri pada sampel lingkungan yang ditargetkan dalam penelitian ini.

Senyawa ionofor yang digunakan yang mengandung cabang diazokrown menyebabkan kemampuan mengikat ion dalam bentuk senyawa kompleks yang tinggi, sehingga sangat tepat untuk dipergunakan sebagai komponen ionofor dalam membran ISE-Hg. Sensitivitas elektroda ISE-Hg dalam sistem FIA mempunyai slop  $23,06 \text{ mV}$  per dekade konsentrasi  $\text{Hg}^{2+}$  lebih rendah dibanding menggunakan metode statis, yaitu slop  $29,2 \text{ mV per dekade}^{-1}$  konsentrasi  $\text{Hg}^{2+}$  (Situmorang, dkk. 2006), tetapi sudah mendekati slop persamaan Nernst ( $29 \text{ mV}$  untuk 2 elektron). Fenomena slop yang tidak persis



sama dengan slop persamaan Nernst ini diduga karena pengaruh anion, dimana ionofor juga akan mengkoekstraksi anion seperti  $\text{NO}_3^-$  yang terdapat di dalam larutan (sebagai elektrolit). Ion  $\text{NO}_3^-$  sebagian dikoekstraksi oleh ionofor di dalam membran dalam bentuk pasangan ion  $\text{Hg}^{2+}$  dengan  $\text{NO}_3^-$ .

#### 4.5. Pengaruh Plastisiser dan Matriks di Dalam Membran ISE-Hg

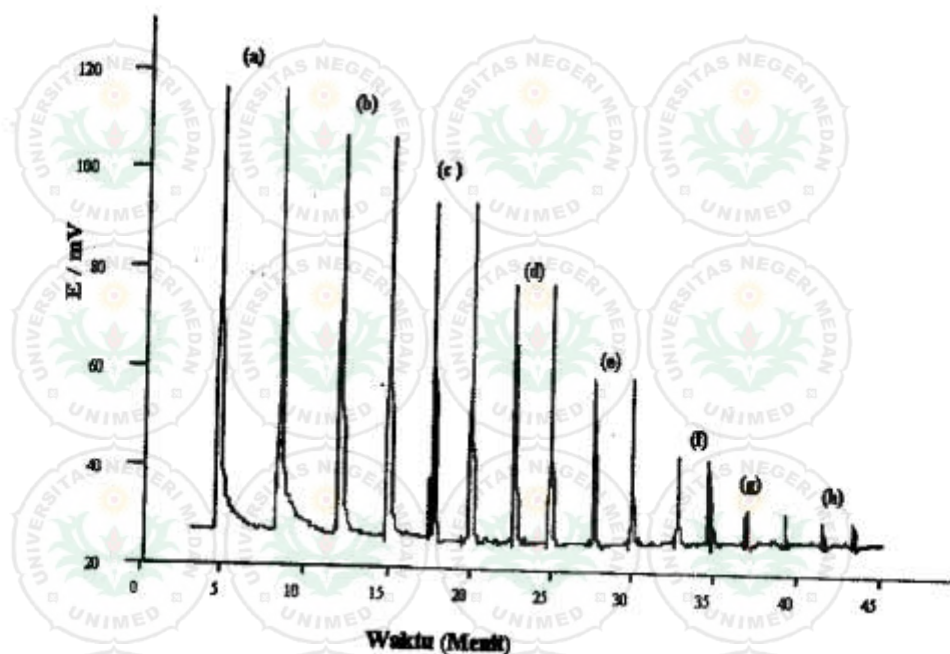
Selektivitas membran ISE-Hg sangat ditentukan oleh komponen ionofor DTODC, akan tetapi sensitivitas elektroda juga sangat dipengaruhi oleh matriks yang terdapat di dalam membran PVC. Dalam pembuatan pencetakan membran elektroda secara kasting, ke dalam campuran ditambahkan plastisiser NPOE dengan matriks PVC, selanjutnya dilakukan optimalisasi untuk mendapatkan respon elektroda yang terbaik. Untuk mencari pengaruh perbandingan plastisiser dengan matriks PVC di dalam membran elektroda terhadap penentuan merkuri, maka kondisi sistem FIA dibuat konstan dengan variasi plastisiser NPOE dengan matriks PVC. Hasil pengukuran dengan variasi perbandingan matriks PVC dengan plastisiser terhadap daya analisis Pb dirangkum pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Pengaruh plastisiser NPOE di dalam membran elektroda terhadap respon ISE-Hg secara FIA. Komposisi membran elektroda terdiri atas 3% DTODC, 50% aditif KTpCIPB di dalam matriks 10% PVC mengandung plastisiser NPOE.

PVC: NPOE	Slop (mV)	Batas deteksi (mM)	Keterangan
1 : 1	27,4	0,010 – 3,0	Sensitif
1 : 2	27,5	0,010 – 3,0	Sensitif
1 : 4	27,3	0,010 – 3,0	Sensitif

Bentuk kromatogram FIA untuk penyuntikan 100  $\mu\text{l}$  merkuri pada konsentrasi 0.01 - 3,0 mM  $\text{Hg}^{2+}$  diperlihatkan pada Gambar 4.10. Dengan melihat bentuk puncak kromatogram (gambar 4.10) terlihat bahwa peningkatan perbandingan PVC dengan NPOE tidak mempengaruhi bentuk kromatogram FIA. Dari hasil penelitian ini terlihat

bahwa perbandingan PVC: NPOE terbaik adalah 1:2. Penambahan perbandingan tidak dilanjutkan karena semakin tinggi konsentrasi NPOE di dalam membran PVC akan mengakibatkan ketahanan membran semakin kecil (mudah robek).



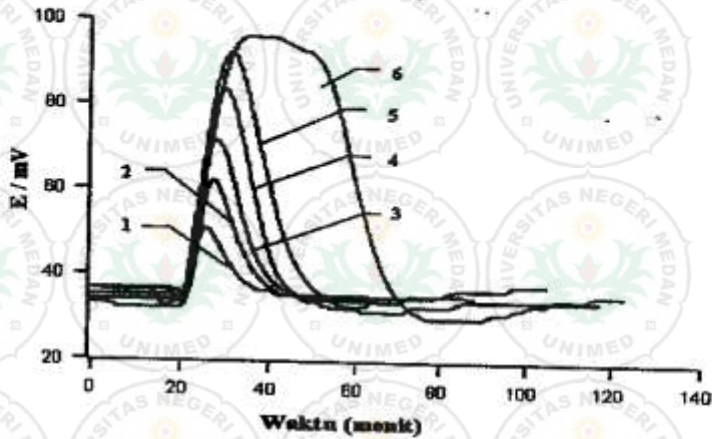
Gambar 4.10. Pengaruh perbandingan plastisiser NPOE dengan matriks PVC di dalam membran ISE yang mengandung ionofor DTODC terhadap respon elektroda ISE pada penentuan merkuri. Kondisi percobaan:  $100 \mu\text{l}$   $0.1 \text{ mM Hg}^{2+}$ , laju alir  $3 \text{ ml min}^{-1}$ , pH 5.0. Komposisi membran elektroda terdiri atas 3% DTODC, 29% PVC, 10% aditif KTpCIPB dan NPOE.

Variasi perbandingan plastisiser NPOE dengan PVC di dalam membran elektroda ISE-Hg juga mempengaruhi linearitas pengukuran ion merkuri. Berdasarkan pertimbangan daya tahan (elastitas) membran elektroda ISE dengan sensitivitas elektroda ISE, dan lebarnya skala linearitas pengukuran terhadap ion merkuri maka dipilih perbandingan PVC: NPOE adalah 1:2 sebagai kondisi membran terbaik.



#### 4.6. Optimasi Volume Injeksi Dalam Sistem FIA

Untuk mendapatkan respon elektroda yang optimum dalam sistem Flow Injeksi Analisis, salah satu parameter yang perlu dioptimasi adalah volume injeksi. Volume injeksi optimum dipilih terutama untuk efisiensi penganalisisan, terutama pada sampel-sampel toksik yang diduga ada di dalam sampel lingkungan. Dalam studi ini dilakukan optimasi terhadap volume injeksi dengan cara membuat parameter FIA konstan, tetapi injeksi volume divariasikan. Pengaruh volume injeksi terhadap respon elektroda ISE-Pb pada penentuan Pb diperlihatkan pada Gambar 5.7.



Gambar 4.11. Respon ISE dengan ionofor DTODC pada penentuan merkuri dengan penyuntikan  $0.08 \text{ mM Hg}^{2+}$  pada volume injeksi bervariasi: (1)  $10 \text{ }\mu\text{l}$ ; (2)  $30 \text{ }\mu\text{l}$ ; (3)  $50$ ; (4)  $75$ ; (5)  $100$ ; dan (6)  $150 \text{ }\mu\text{l}$ . Kondisi percobaan: menggunakan larutan carrier pada pH 4,0, laju alir  $3 \text{ ml per menit}$ .

Dari hasil pada Gambar 4.11 terlihat bahwa dengan menginjeksi  $0,08 \text{ M}$  merkuri pada volume  $10 \text{ }\mu\text{l} - 150 \text{ }\mu\text{l}$  terlihat bahwa meningkatkan volume injeksi akan meningkatkan sensitivitas respon (signal) FIA. Potensial elektroda meningkat secara linier sampai penyuntikan  $100 \text{ }\mu\text{l}$ . Dengan demikian, untuk menjadikan penganalisisan menjadi lebih akurat maka dipilih volume injeksi yang konstan untuk penyuntikan larutan standar dan sampel. Dalam penelitian ini dipilih volume injeksi  $100 \text{ }\mu\text{l}$ , karena penyuntikan sampel volume rendah ( $100 \text{ }\mu\text{l}$ ) sangat menguntungkan dalam analisis.

#### 4.7. Respon ISE-Hg Dengan Ionofor DTODC Terhadap Ion Pengganggu

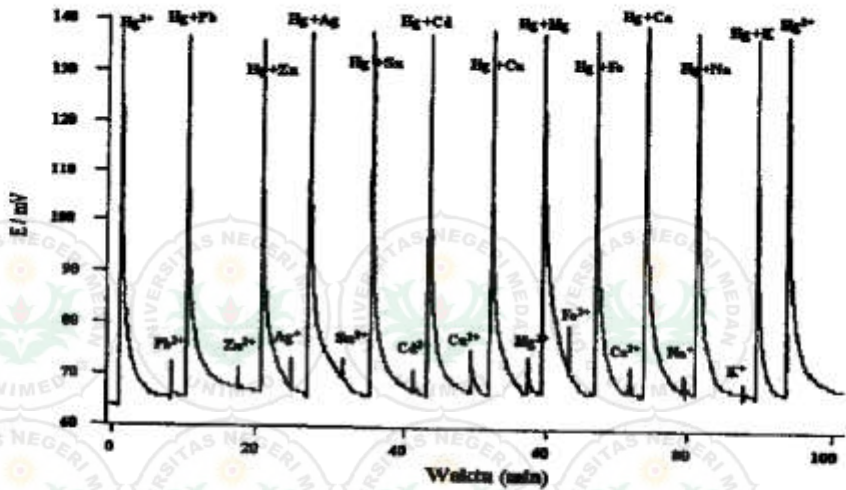
Untuk mengetahui selektifitas elektroda ISE-Hg terhadap merkuri, maka dilakukan pengujian respon elektroda terhadap beberapa jenis ion logam. Ke dalam sel elektrokimia diinjeksikan 0,1 mM Hg<sup>2+</sup> dan 0,1 mM ion logam (berbagai jenis) sebagai pengganggu (interferen), kemudian kromatogram FIA dicacah dan potensial elektroda diukur menggunakan elektroda ISE-Hg. Respon elektroda terhadap kation yang diduga ada di dalam sampel telah dipelajari untuk berbagai jenis kation berturut-turut sebanyak 100 µl 0,1 mM Hg<sup>2+</sup> dan 0,1 M kation (Mg<sup>2+</sup>; Ca<sup>2+</sup>; Ba<sup>2+</sup>; Zn<sup>2+</sup>; Cu<sup>2+</sup>; Cd<sup>2+</sup>; Ni<sup>2+</sup>; K<sup>+</sup>; Na<sup>+</sup>; Li<sup>+</sup>; Ag<sup>+</sup>; Al<sup>3+</sup>; Fe<sup>2+</sup>; Fe<sup>3+</sup>; Sn<sup>3+</sup>; dan campuran kation pengganggu (interferen). Bentuk kromatogram FIA untuk respon masing-masing kation dan campuran kation diperlihatkan pada Gambar 4.12 dan hasil pengukuran di rangkum di dalam Table 4.3.

Tabel 4.3. Respon elektroda ion selektif terhadap 0,1 mM ion logam Hg dengan kehadiran 0,1 mM ion logam lain

Ion Logam	Respon elektroda ( $\Delta E$ , mV)		
	Mean	Perubahan*	Persentase Perubahan*
Hg <sup>2+</sup>	73,0	0,0	0,00
Pb <sup>2+</sup>	69,0	-4,0	-5,48
Zn <sup>2+</sup>	71,0	-2,0	-2,74
Ag <sup>+</sup>	73,0	0,0	0,00
Sn <sup>2+</sup>	75,0	2,0	2,74
Cd <sup>2+</sup>	73,0	0,0	0,00
Cu <sup>2+</sup>	74,0	1,0	1,37
Mg <sup>2+</sup>	74,0	1,0	1,37
Fe <sup>3+</sup>	75,0	2,0	2,74
Ca <sup>2+</sup>	75,0	2,0	2,74
Na <sup>+</sup>	73,0	0,0	0,00
K <sup>+</sup>	73,0	0,0	0,00

\*Respon ISE-Hg terhadap Hg<sup>2+</sup> dengan kehadiran ion logam dikurangi respon Hg<sup>2+</sup>





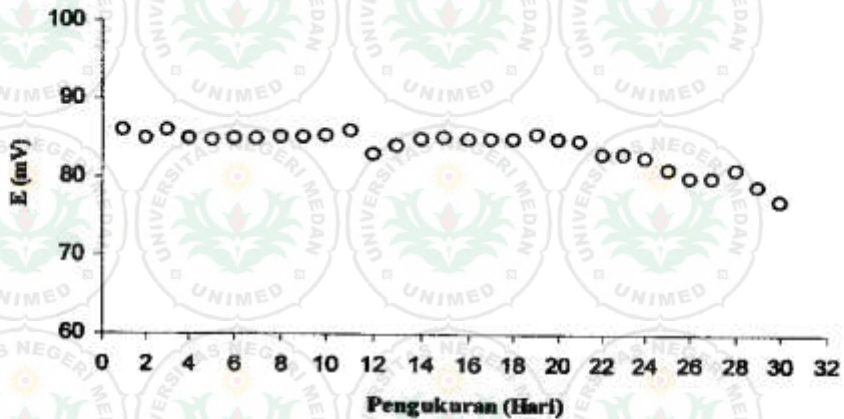
Gambar 4.12. Respon ISE dengan ionofor DTODC terhadap beberapa kation pada penentuan merkuri, masing-masing dengan penyuntikan  $100 \mu\text{l}$ ,  $0,1 \text{ mM}$   $\text{Hg}^{2+}$  untuk beberapa jenis kation tersendiri ( $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Sn}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Na}^+$ , dan  $\text{K}^+$ ) dan Campuran kation dengan  $\text{Hg}^{2+}$ . Kondisi percobaan menggunakan air sebagai larutan carrier pada pH 4,0, laju alir 3 ml per menit.

Dari hasil pengukuran terlihat bahwa hampir semua ion logam memberikan respon terhadap elektroda ISE-Hg. Semua kation dalam konsentrasi sangat tinggi ( $0,1 \text{ M}$ ) memberikan potensial elektroda yang rendah dalam terhadap ISE-Hg, akan tetapi konsentrasi sebesar ini tidak akan ditemukan di dalam sampel yang sebenarnya. Akan tetapi, dengan mencampurkan berbagai jenis kation dengan merkuri terlihat bahwa sensitifitas elektroda ISE-Hg sangat tinggi, yaitu hanya sedikit penambahan tinggi puncak (potensial), berarti dapat dinyatakan tidak mempengaruhi tinggi puncak kromatogram FIA bila dibandingkan terhadap penentuan merkuri. Studi lebih lanjut menunjukkan bahwa kehadiran ion-ion logam (interferen) pada konsentrasi rendah ( $<0,1 \text{ mM}$  ion logam) tidak menunjukkan perubahan potensial penentuan merkuri. Dengan demikian, penentuan merkuri dengan menggunakan elektroda ISE-Pb sangat selektif terhadap ion merkuri.

#### 4.8. Stabilitas Membran ISE-Hg Untuk Pemakaian Berulang

Untuk mengetahui stabilitas senyawa ionofor 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) yang dipergunakan sebagai senyawa aktif yang selektif terhadap ion merkuri di dalam membran elektroda maka telah dilakukan studi stabilitas melalui pengukuran terhadap potensial elektroda 0,08 mM  $\text{Hg}^{2+}$  berulang-ulang selama 1 bulan. Pengukuran dilakukan satu kali dalam satu hari dan elektroda disimpan di dalam kulkas pada suhu 4 °C, hasil pengukurannya diperlihatkan pada

Gambar 4.13.



Gambar 4.13. Stabilitas elektroda ISE-Hg dalam jangka waktu 1 bulan untuk penganalisisan 0,08 mM  $\text{Hg}^{2+}$  pada elektroda ion selektif menggunakan membran yang mengandung ionofor DTODC. Penganalisisan dilakukan selama 1 bulan, 1 kali dalam 1 hari.

Dari hasil pengukuran terlihat bahwa membran elektroda ISE-Hg memberikan respon sensitifitas yang konstan selama lebih 25 hari, dan setelah itu mengalami sedikit penurunan sensitifitas menjadi 93% dibanding respon sebelumnya (hari pertama). Akan tetapi, bila elektroda disimpan dalam keadaan baru dan kondisi kering di dalam kulkas pada suhu 4 °C, membran elektroda ISE-Hg tidak menunjukkan pengurangan sensitifitas terhadap penentuan merkuri walaupun setelah disimpan selama 1 bulan dalam keadaan



kering. Hasil ini menunjukkan bahwa senyawa ionofor 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) yang sudah dicampurkan ke dalam matrik PVC berada dalam keadaan stabil, dan tetap memberikan respon yang sensitif terhadap ion merkuri.

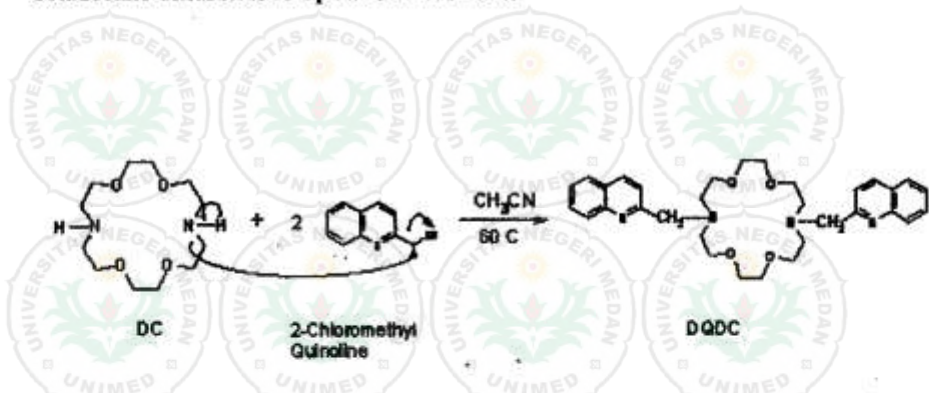
Untuk menjaga agar membran elektroda tidak terkontaminasi, maka membran elektroda harus disimpan di dalam kulkas dalam keadaan kering apabila tidak digunakan. Untuk menjaga agar reabilitas pengukuran terjamin, maka sebelum digunakan, membran elektroda ISE harus dimasukkan ke dalam larutan 0,1 M  $\text{HNO}_3$  selama 10 menit, lalu digunakan. Elektroda sebaiknya selalu disimpan di dalam kulkas ( $4^\circ\text{C}$ ) bila tidak digunakan. Terhadap membran elektroda yang disimpan dalam jangka waktu lama (beberapa bulan), perlu dilakukan prekondisi membran, yaitu membran elektroda ISE harus terlebih dahulu dikondisikan di dalam larutan 0,01 M  $\text{Hg}^{2+}$  di dalam 0,01 M  $\text{HNO}_3$  paling sedikit 1 jam sebelum digunakan.

#### 4.9. Hasil Sintesis Ionofor DTODC Sebagai Komponen ISE-Hg

Ionofor merupakan reseptor untuk membentuk kompleks lipofilik stabil dengan spesies hidrofilik bermuatan seperti  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Pb}^+$  dan mempunyai kemampuan menangkap ion-ion serta menransfernya melewati medium lipofilik. Sejumlah ionofor mampu membedakan ion-ion berdasarkan ukurannya. Dalam penelitian ini dilakukan sintesis ionofor 7,16-Di-(2-methylquinolil)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclo octadecane. Khususnya, ionofor yang mengandung gugus thynl pada nitrogen memberikan tranfortasi yang baik untuk ion logam timbal (II) pada membran transfor kation.

Sintesis senyawa ionofor diazakrown 7,16-Di-(2-methylquinolil)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclo octadecane merupakan perubahan senyawa 1,4,10,13-tetroxa-7,16-diazacyclo octadecane dengan cara asilasi dalam suasana basa dengan

menggunakan 2-chloromethylquinoline didalam asetonitril yang mengandung natrium karbonat. Persamaan reaksi sintesis pengubahan 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclo octadecane menjadi 7,16-Di-(2-methylquinolil)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclo octadecane diilustrasikan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14. Tahap sintesis ionofor dari senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) menjadi senyawa ionofor 7,16-Di-(2-methylquinolil)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC)

Tahap sintesis senyawa 7,16-Di-(2-methylquinolil)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC) dilakukan adalah sebagai berikut

1. Menyediakan senyawa 2-Chloromethylquinoline dengan cara menetralisasi garam chloromethylquinoline di dalam 15 ml etanol dengan cara menambahkan 0,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan selalu diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 12 jam. Selanjutnya campuran larutan yang mengandung garam karbonat dikeringkan di dalam vakum evaporator dan selanjutnya dilarutkan di dalam kloroform ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Larutan selanjutnya disaring dengan cara dilewatkan larutan pada silika gel dan selanjutnya dikeringkan, dikristalisasi di dalam heksana menghasilkan 2-Chloromethylquinoline.
2. Sebanyak 0,083 g mg 7,16-diazacyclooctadecane (DC) direaksikan dengan 0,0738 g mg senyawa 2-Chloromethylquinoline dengan cara mencampurkan



kedua senyawa di dalam 10 ml acetonitrile dan menambahkan 0,1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidros. Campuran direaksikan pada suhu  $60\text{ }^\circ\text{C}$  dan diaduk terus menerus selama 24 jam. Campuran selanjutnya disaring dan pelarutnya diuapkan menghasilkan kristal. Selanjutnya kristal dimurnikan dengan cara rekristalisasi menggunakan pelarut kloroform-eter menghasilkan senyawa 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (DQDC) kristal berwarna kuning muda berminyak sebanyak 0,0725 g. Hasil sintesis ionofor disajikan pada Tabel 4.4.

3. Ionofor murni senyawa 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC) dikarakterisasi dan dihasilkan data analisis sebagai berikut: Titik lebur (M.p.)  $84 - 85\text{ }^\circ\text{C}$  (Lit. m.p.:  $83 - 84.5\text{ }^\circ\text{C}$ );  $\nu_{\text{max}}$ : 1590, 1495, 1450, 1370, 1350, 1290, 1250 110, 1050.

Tabel 4.4. Deskripsi hasil sintesis senyawa ionofor 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DQDC).

Senyawa Sifat fisik	2-chloromethyl- quinoline	DC	Ionofor DQDC
Bentuk	Serbuk	Serbuk	Serbuk
Warna	Kuning	Putih	Orange
Titik Leleh ( $^\circ\text{C}$ )	$183\text{ }^\circ\text{C}$	$111\text{ }^\circ\text{C}$	
Berat (g)	0,0835	0,0738	0,0725
Rendemen (berat)	-	-	76,96 %

#### 4.10. Pembuatan membran dan elektroda ISE Dengan Ionofor DQDC

Membran ISE dibuat dengan mencampurkan komponen senyawa kimia sebagai berikut: 3% senyawa ionofor DQDC, 29% PVC, 68% KTpCIPB dengan berat total 200 mg senyawa campuran. Senyawa campuran ini dilarutkan di dalam 2 ml THF, kemudian

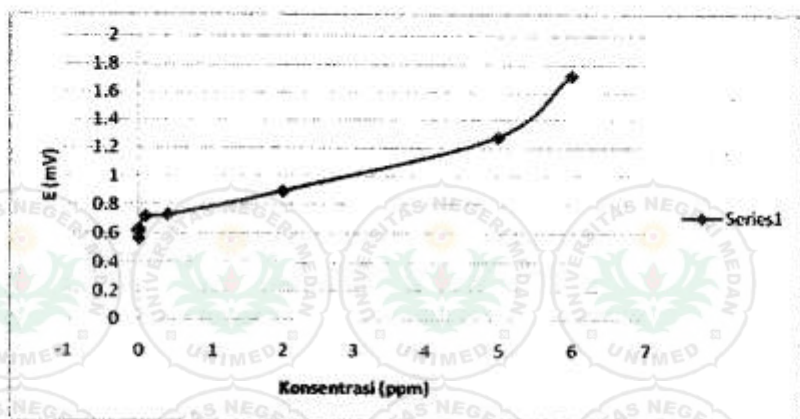
larutan yang sudah kelihatan homogen dan jernih dituangkan ke dalam cetakan yang terbuat dari gelas yang dicetak persegi, lalu pelarut THF diuapkan dalam temperatur kamar selama sekitar 12 jam. Membran yang sudah terbentuk dipotong-potong (cetak) sesuai dengan ukuran elektroda. Bahan dasar elektroda dibuat dari pipa (paralon) diameter 5 mm, panjang 6 cm yang diubungkan dengan logam platina (logam wolfram sebagai alternative lain) yang dipergunakan sebagai conducting. Selanjutnya membran yang terdiri dari PVC tersebut ditempelkan pada salah satu ujung elektroda (pipa) dan dilem dengan menggunakan pelarut THF sampai pipa dan membrane PVC tersambung dengan baik. Skema Skema dari elektroda kerja elektroda ion selektif untuk penentuan ion merkuri (ISE-Hg) dengan ionofor DQDC sama seperti yang dilakukan pada pembuatan ISE-Hg dengan ionofor DTODC seperti diperlihatkan pada Gambar 4.5.

Pembuatan disain flow sel untuk sistem FIA untuk penentuan Hg dengan menggunakan ionofor DQDC telah dilakukan dengan cara menginterface peralatan untuk menggabungkan antara ion selektif elektroda merkuri (ISE-Hg) dengan potensiometer dalam sistem flow injeksi analisis (FIA). Skema pembentukan membran dan flow sel untuk flow sel penentuan merkuri diperlihatkan sama seperti yang dilakukan pada Gambar 4.6 dengan mengganti ionofor menjadi DQDC, dan disain sistem FIA penentuan merkuri sama seperti diperlihatkan pada Gambar 4.7. Optimasi sistem FIA dilakukan sama seperti prosedur yang telah dilakukan sebelumnya dengan menggunakan ionofor DTODC yang dijelaskan pada bagian 4.3 (Disain Flow Sel dan Sistem FIA Penentuan Merkuri).

#### **4.11. Respon FIA Elektroda ISE-Hg Menggunakan Ionofor DTODC**

Pengukuran signal dilakukan secara statistic dengan potensiometri dengan menggunakan elektroda ISE versus elektroda refrence (Ag/AgCl). Skema pengukuran potensial elektroda dengan cara static dapat ditunjukkan pada Gambar 4.15





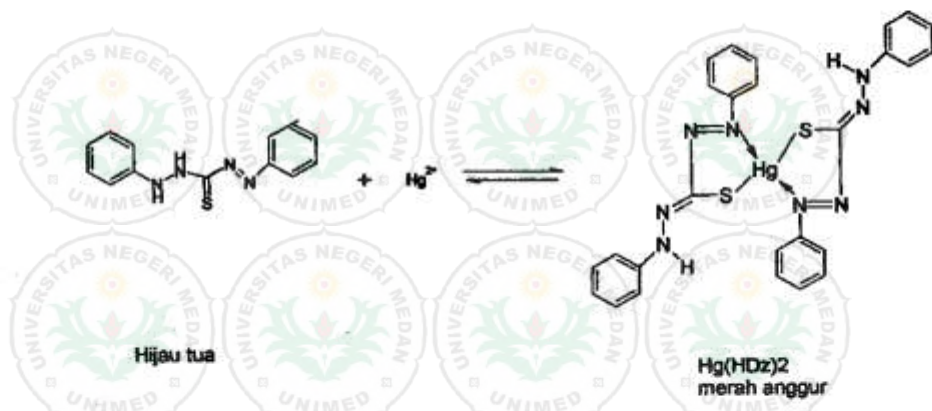
Gambar 4.15. Kurva kalibrasi elektroda ion selektif untuk penentuan ion merkuri (ISE-Hg) dengan ionofor DQDC terhadap ion merkuri 0,001 ppm – 6 ppm didalam buffer fosfat pH 5,0.

Dari hasil yang diperlihatkan pada Gambar 4.16 diketahui bahwa elektroda ISE-Hg memberikan respon terhadap ion merkuri yang ditunjukkan dari meningkatnya potensial elektroda yang dihasilkan di dalam membrane elektroda setara dengan meningkatnya konsentrasi ion merkuri yang ditambahkan ke dalam sel elektrokimia. Akan tetapi tidak dapat dipergunakan untuk menganalisis sampel karena ketidak konsistenan potensial elektroda terhadap kadar merkuri.

#### 4.12. Penentuan Merkuri Dalam Sampel Secara Spektrofotometri

Penentuan merkuri di dalam sampel menggunakan spektrofotometri adalah didasarkan pada pembentukan senyawa kompleks antara ion merkuri dengan pengkompleks ditizon sehingga dihasilkan senyawa kompleks Hg(II)-ditizon berwarna merah anggur diperlihatkan pada persamaan reaksi pembentukan kompleks (Gambar 4.16). Senyawa kompleks Hg(II)-ditizone dapat ditentukan secara spektrofotometri pada sinar tampak pada panjang gelombang  $\lambda$  510 nm. Beberapa langkah dilakukan untuk

menjadikan merkuri yang terdapat di dalam sampel berubah menjadi ion merkuri sehingga dapat membentuk senyawa kompleks berwarna merah anggur dengan senyawa ditizon.

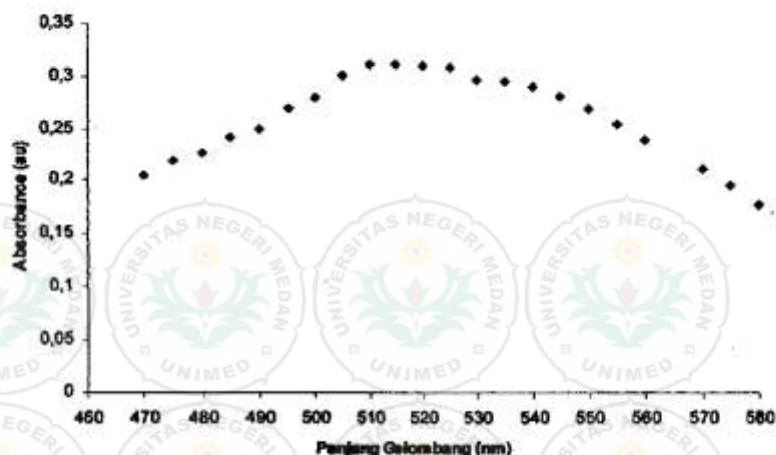


Gambar 4.16. Reaksi pembentukan kompleks Hg(II)-ditizone untuk penentuan merkuri di dalam sampel

#### 4.13. Optimasi Penentuan Merkuri secara Spektrofotometri

Penggunaan senyawa ditizone sebagai senyawa pengkompleks yang dapat menjadi senyawa pengabsorpsi sangat baik karena daya serap sinar pada panjang gelombang penentuan sangat stabil, dan reaksi pengubahan warna sangat cepat menghasilkan senyawa baru (Situmorang, dkk. 2008). Prinsip pendeteksian didasarkan pada pengubahan senyawa ditizone (hijau tua) menjadi kompleks Hg(II)-ditizone yang berwarna merah anggur setelah bereaksi dengan merkuri, diukur pada panjang gelombang maksimum  $\lambda_{510}$  nm. Intensitas perubahan warna yang dihasilkan di dalam larutan berbanding lurus dengan konsentrasi merkuri di dalam sampel. Parameter yang dioptimasi diantaranya penentuan panjang gelombang maksimum. Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan menggunakan larutan standar 2,5 ppm merkuri pada  $\lambda_{460-580}$  nm dan serapan maksimum diperoleh pada  $\lambda_{510}$  nm seperti diperlihatkan pada Gambar 4.17.

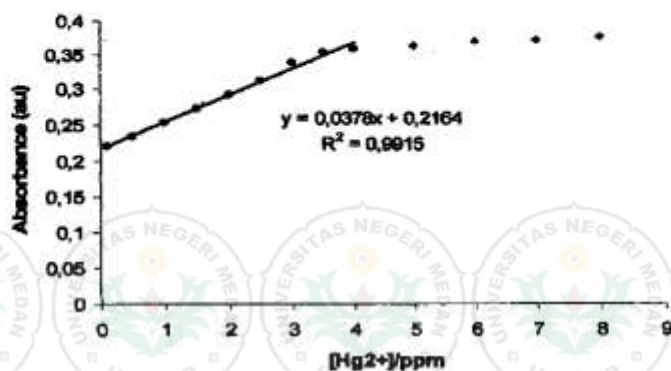




Gambar 4.17. Optimasi absorpsi 2,5 ppm merkuri pada panjang gelombang 460-580 nm menggunakan senyawa pengkompleks 5 mM 10 mL ditizon 5 mM diinkubasi selama 15 menit.

Dari hasil optimasi panjang gelombang untuk pengukurang senyawa kompleks  $\text{Hg}^{2+}$  dengan ditizon menghasilkan senyawa kompleks  $\text{Hg(II)}$ -ditizone diperoleh panjang gelombang maksimum pada  $\lambda$  510 nm dengan absorbansi 0,312 au. Dengan demikian semua pengukuran penentuan dilakukan pada kondisi optimum, diantaranya pembuatan kurva kalibrasi larutan standar dan dan pengukuran absorbansi sampel dilakukan pada panjang gelombang 510 nm.

Untuk mengetahui mengetahui linearitas pengukuran dengan menggunakan spektrofotometri maka dilakukan pengukuran seri terhadap larutan standar merkuri yang dikomplekskan dengan ditizon, yaitu pada konsentrasi 0,1 ppm  $\text{Hg}^{2+}$  sampai 8,0 ppm  $\text{Hg}^{2+}$ . Kurva kalibrasi larutan standar  $\text{Hg}^{2+}$  setelah dikomplekskan menjadi kompleks  $\text{Hg(II)}$ -ditizone diperlihatkan pada Gambar 4.18. Dari hasil ini diketahui bahwa penentuan merkuri secara spektrofotometri memiliki skala linearitas 0,1 -4,0 ppm  $\text{Hg}^{2+}$  ( $R^2 = 0,9915$ )



Gambar 4.18. Kurva kalibrasi larutan standar  $\text{Hg}^{2+}$  menggunakan senyawa pengkompleks 5 mM 10 mL ditizon 5 mM diinkubasi selama 15 menit, diukur pada pada  $\lambda$  510 nm.

#### 4.14. Spektrofotometry Penentuan Merkuri dalam Sampel

Untuk Analisa dalam penentuan merkuri pada air lingkungan berupa air Sungai Deli dan Air Limbah Kawasan Industri Mabur. Pengukuran pada sampel untuk menentukan kadar ion logam  $\text{Hg}^{2+}$  dan pengambilan sampel berdasarkan daerah yang diduga mengandung merkuri dari limbah-limbah industri dan aliran sungai Deli yaitu masing-masing sebanyak 10 titik. Penambahan  $\text{KMnO}_4$  0,3 M dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p) kedalam sampel dan pemanasan dilakukan adalah sebagai perlakuan mula-mula untuk mengoksidasi ion Hg dimana  $\text{Hg}_2^{2+}$  menjadi  $\text{Hg}^{2+}$  yang bereaksi dengan larutan ditizon membentuk Hg(II)-ditizone dengan warna kompleks merkuri dengan ditizon adalah memberi warna khas merah anggur Hasil analisis spektrofotometri penentuan merkuri dirangkum pada Tabel 4.5. Berdasarkan data hasil pengukuran diatas bahwa daerah aliran sungai Deli yang mengandung logam merkuri terdapat di beberapa lokasi. Data hasil analisis ini menunjukkan bahwa beberapa sampel limbah cair menunjukkan nilai di bawah skala linearitas absorbansi pengukuran secara spektrofotometri, maka dinyatakan sebagai nilai non deteksi (ND).



Tabel 4.5. Hasil analisis merkuri secara spektrofotometri terhadap beberapa sampel limbah cair dari beberapa lokasi yang diduga mengandung limbah

No	Nama lokasi sampel	Abs (au)	Hg <sup>2+</sup> (ppm)*
1.	Jl. Deli Plaza	0,156	1,60
2.	Jl. Patimura Kel. Sei Deli	0,069	ND
3.	Jl. Karang berombak Link. XII	0,283	3,66
4.	Jl. Pulau Brayan	0,065	ND
5.	Jl.Pasar V Helvetia	0,189	0,49
6.	Jl.Titipapan	0,166	ND
7.	Jl. Marelan	0,078	ND
8.	Jl. Simpang Kantor kel. Labuhan	0,284	3,69
9.	Jl. Pekan labuhan Link. X	0,254	2,68
10.	Jl. Raya Bagan Belawan	0,325	5,08
11.	PT. OS	0,099	ND
12.	PT. M Jln. Menjuangan	0,109	ND
13.	PT. PPI	0,108	ND
14.	PT. M Jln. Mentawai	0,055	ND
15.	PT.CC	0,296	4,10
16.	PT.C Jln. Sumbawa	0,470	9,97
17.	PT. JS	0,372	6,66
18.	BM Jln. Batam	0,120	ND
19.	PT. SCI	0,070	ND
20.	PT. U	0,063	ND

\*ND adalah hasil analisis yang memberikan nilai negatif dibandingkan terhadap larutan standar seri karena berada di luar skala linear pengukuran



## BAB V

## KESIMPULAN DAN SARAN

## 5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini disimpulkan bahwa tahapan penelitian memberikan hasil yang menggembirakan karena 2 jenis senyawa ionofor telah berhasil disintesis, yaitu senyawa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) dan senyawa 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecane (DQDC) sebagai komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif (ISE). Pengembangan metode potensiometri dalam sistem flow injeksi analisis (FIA) untuk penentuan logam berat dalam sampel lingkungan yang dikembangkan dalam penelitian ini memberikan respon yang baik terhadap ion merkuri dengan menggunakan senyawa ionofor 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC), sedangkan senyawa ionofor 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diaza-cyclooctadecane (DQDC) memberikan respon terhadap tetapi tidak linier. Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh disimpulkan:

1. Senyawa ionofor sebagai komponen ISE yang selektif terhadap ion merkuri dapat disintesis melalui asilasi, subsitusi dan addisi. Dari 0.18 g senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) dihasilkan 0.12 g ionofor 7,16-Dibenzoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC), yaitu hasil sekitar 69,7%.
2. Senyawa ionofor sebagai komponen ISE yang selektif terhadap ion merkuri dapat disintesis melalui asilasi, subsitusi dan addisi. Dari 0,083 gram senyawa 7,16-diazacyclooctadecane (DC) direaksikan dengan 0,0738 gram senyawa 2-Chloromethylquinoline dihasilkan 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-



tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (DQDC) kristal berwarna kuning muda berminyak sebanyak 0,0725 gram, yaitu hasil sekitar 88,92%.

3. Membran untuk komponen elektroda selektif di buat dengan cara mencampurkan komponen senyawa kimia 3% DTODC atau DQDC, 29% PVC, 10% aditif KTpCIPB dan 58% NPOE dengan berat total 200 mg di dalam pelarut THF dan dapat digunakan sebagai komponen ion selektif elektroda (ISE) untuk penentuan merkuri. Membran PVC bersifat kenyal, dengan ketebalan 1 mm, stabil dan mudah dibentuk menjadi membran elektroda ISE yang digunakan untuk penentuan merkuri.
4. Elektroda ISE-Hg dalam sistem Flow injeksi analisis menunjukkan sensitifitas yang baik terhadap merkuri. ISE-Hg dengan ionofor DTODC mempunyai linieritas pada skala konsentrasi 0,01 M – 3 mM  $\text{Hg}^{2+}$  dengan slop 23,06 mV per dekade konsentrasi  $\text{Hg}^{2+}$  ( $r^2 = 0,999$ ), dan batas deteksi 0,01 atau 10  $\mu\text{M}$   $\text{Hg}^{2+}$ .
5. Elektroda ISE-Hg menunjukkan selektifitas yang cukup baik terhadap beberapa jenis kation yang diduga sebagai interferen. Membran ISE mempunyai stabilitas yang baik, yaitu potensial tidak berubah dalam pemakaian rutin dalam jangka waktu lama 1 bulan.
6. Elektroda ISE-Hg dengan ionofor DTODC dalam sistem Flow injeksi analisis menunjukkan sensitifitas terhadap merkuri, tetapi tidak menunjukkan linieritas yang baik sehingga perlu studi lanjut agar dapat memberikan respon linier terhadap ion merkuri.
7. Metode analisis spektrofotometri sebagai pembanding dapat dikembangkan dengan menggunakan senyawa kompleks  $\text{Hg(II)}$ -ditizone berwarna merah anggur pada  $\lambda$  510 nm memiliki linearitas 0,1 -4,0 ppm  $\text{Hg}^{2+}$  ( $R^2 = 0,9915$ ).

Penelitian lanjutan masih diperlukan untuk menjadikan metode potensiometri dalam sistem flow injeksi analisis (FIA) untuk penentuan ion merkuri dalam sampel lingkungan menjadi lebih selektif, cepat, sensitif, akurat, mudah pengoperasian dan dengan biaya analisis yang rendah untuk penentuan logam berat dan polutan beracun dalam sampel lingkungan, terutama dalam penggunaan senyawa ionofor 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (**DQDC**) sebagai komponen aktif dalam ISE-Hg.

## 5.2. Saran-saran

Dari hasil penelitian ini telah diperoleh langkah dan strategi yang tepat dalam mensintesis senyawa ionofor azakrown untuk dijadikan sebagai komponen aktif dalam membran ISE-Hg untuk penentuan logam berat seperti merkuri. Model sintesis yang berhasil dilakukan dalam studi ini dapat dipergunakan sebagai strategi untuk membuat ISE untuk penentuan logam berat lain seperti seng dan tembaga atau logam lainnya. Untuk memperoleh hasil yang optimum diharapkan perlu dilakukan penelitian lanjutan untuk meningkatkan selektifitas membran ISE-Hg agar sensor potensiometri dalam sistem FIA dapat digunakan sebagai metode standar untuk penentuan merkuri sehingga dapat mengurangi biaya analisis seperti bila menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS). Penelitian khusus perlu dilakukan untuk pemanfaatan ionofor senyawa 7,16-Di-(2-methylquinoly)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (**DQDC**) agar dapat dipergunakan sebagai komponen aktif dalam ISE-Hg karena penelitian awal menunjukkan bahwa respon ISE-Hg dengan **DQDC** sangat sensitif.



## DAFTAR PUSTAKA

- Abbas, M.N. dan Mostafa, G.A.E., (2003), New triiodomercurate-modified carbon paste electrode for the potentiometric determination of mercury, *Analytica Chimica Acta* **478(2)**: 329-335.
- Baughman, T.A. (2006), Elemental Mercury Spills, *Environ Health Perspect.* **114(2)**: 147-152
- Baxter, D.C., Rodushkin, I., Engström, E., Klockare, D., dan Waara, H., (2007), Methylmercury measurement in whole blood by isotope-dilution GC-ICPMS with 2 sample preparation methods., *Clin Chem.* **53(1)**:111-116.
- Björkman, L., Lundekvam, B.F., Laegreid, T., Bertelsen, B.I., Morild, I., Lilleng, P., Lind, B., Palm, B., dan Vahter, M., (2007), Mercury in human brain, blood, muscle and toenails in relation to exposure: an autopsy study., *Environ Health.* **11(6)**:30
- Casado, M.; Daunert, S. dan Valiente, M., (2001), Lead-selective electrode based on a quinaldic acid derivative, *Electroanalysis* **13**: 54-60
- Cava-Montesinos, P., Ro'denas-Torralba, E., Morales-Rubio, A., Cervera, M.L., dan de la Guardia, M., (2004); *Analytica Chimica Acta* **506(2)**:145-153.
- Charnley, G., (2006), Assessing and Managing Methylmercury Risks Associated With Power Plant Mercury Emissions in the United States, *MedGenMed.* **8(1)**: 64
- Chatterjee, S., Pillai, A., dan Gupta. V.K., (2002), Spectrophotometric determination of mercury in environmental sample and fungicides based on its complex with *o*-carboxy phenyl diazoamino *p*-azobenzene, *Talanta* **57(3)**: 461 - 465.
- Cheng, W., Zhang, G., Yao, H., Wu, W., dan Xu, M., (2006), Genotypic and environmental variation in cadmium, chromium, arsenic, nickel, and lead concentrations in rice grains, *J Zhejiang Univ Sci B.* **7(7)**: 565-571.
- da Silva, A.F., Welz, B., dan Curtius, A.J., (2002), Noble metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous standards, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57(12)**: 2031-2045
- Das, K., Siebert, U., Gillet, A., Dupont, A., Di-PoI, C., Fonfara, S., Mazzucchelli, G., De Pauw, E., dan De Pauw-Gillet, M.C., (2008), Mercury immune toxicity in harbour seals: links to *in vitro* toxicity, *Environ Health.* **7**: 52
- Day, R.D., Segars, A.L., Arendt, M.D., Lee, A.M., dan Peden-Adams, M.M., (2007), Relationship of blood mercury levels to health parameters in the loggerhead sea turtle (*Caretta caretta*), *Environ Health Perspect.* **115(10)**:1421-1428.
- de la Riva, B.S.V., Costa-Fernández, J.M., Jin, W.J., Pereiro, R., dan Sanz-Medel, A., (2002), Determination of trace levels of mercury in water samples based on room temperature phosphorescence energy transfer, *Analytica Chimica Acta* **455(2)**: 179-186.
- de la Riva, B.S.V., Costa-Fernández, J.M., Pereiro, R., Sanz-Medel, A., (2000), Fluorimetric method for the determination of trace levels of mercury in sea water using 6-mercaptopurine, *Analytica Chimica Acta* **419(1)**: 33-40.

- de Wuilloud, J.C.A., Wuilloud, R.G., Silva, M.F., Olsina, R.A., dan Martinez, L.D., (2002), Sensitive determination of mercury in tap water by cloud point extraction pre-concentration and flow injection-cold vapor-inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57(2):365-374, .
- Dias Filho, N.L., do Carmo, D.R., Caetano, L., dan Rosa, A.H., (2005), Preconcentration and determination of mercury(II) at a chemically modified electrode containing 3-(2-thioimidazolyl)propyl silica gel., *Anal Sci.* 21(11): 1359-1363
- Dufault, R., LeBlanc, B., Scholl, R., Cornett, C., Schweitzer, L., Wallinga, D., Hightower, J., Patrick, L., dan Lukiw, W.L., (2009), Mercury from chlor-alkali plants: measured concentrations in food product sugar, *Environ Health* 8: 2.
- Enggenstein, C.; Borchardt, M.; Diekmann, C.; Grundig, B.; Dumschat, C.; Cammann, K.; Knoll, M. dan Spener, F., (1999), A disposable biosensor for urea determination in blood based on an ammonium sensitive transducer, *Biosensors & Bioelectronics* 14: 33-41.
- Engstrom, D.R., (2007), Fish respond when the mercury rises, *Proc Natl Acad Sci U S A.* 104(42): 16394-16395
- Fleming, E.J., Mack, E. E., Green, P.G. dan Nelson, D.C., (2006), Mercury Methylation from Unexpected Sources: Molybdate-Inhibited Freshwater Sediments and an Iron-Reducing Bacterium, *Appl Environ Microbiol.* 72(1): 457-464
- Garetano, G., Gochfeld, M., dan Stern, A.H., (2006), Comparison of Indoor Mercury Vapor in Common Areas of Residential Buildings with Outdoor Levels in a Community Where Mercury Is Used for Cultural Purposes, *Environ Health Perspect.* 114(1): 59-62.
- Hashem, E.Y., (2002), Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy* 58(7):1401 - 1410.
- Hassan, S.S., Mahmoud, W.H., Mohamed, A.H., dan Kelany, A.E., (2006), Mercury(II) ion-selective polymeric membrane sensors for analysis of mercury in hazardous wastes., *Anal Sci.* 22(6): 877-881
- Hopartean, E.; Pica, E.M.; Ana, C.; Cosma, V. dan Hopartean, I., (2001), Membrane based on decyl-18-crown-6 for a potassium selective sensor, *Chemia Analityczna* 46: 41-49
- Hu, O.; Yang, G.; Yin, J. dan Yao, Y., (2002), Determination of trace lead, cadmium and mercury by on-line column enrichment followed by RP-HPLC as metal-tetra-(4-bromophenyl)-porphyrin chelates, *Talanta* 57(4):751-756.
- Islam, E., Yang, X., He, Z., dan Mahmood, Q., (2007), Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops, *J Zhejiang Univ Sci B.* 8(1): 1-13.
- Izgi, B., Demir, C., Güçer, S., (2000), Application of factorial design for mercury determination by trapping and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55(7):969-975
- Jurkiewicz, M.; Alegret, S.; Almirall, J.; Garcia, M. dan Fabregas, E., (1998), Development of a biparametric bioanalyser for creatinine and urea. Validation of the determination of biochemical parameters associated with hemodialysis, *Analyst* 123: 1321-1327



- Karyakin, A.A.; Vuki, M.; Lukachova, L.V.; Karyakina, E.E.; Orlov, A.V.; Karpachova, G.P. dan Wang, J., (1999), Processible polyaniline as an advanced potentiometric pH transducer. Application to biosensors, *Analytical Chemistry* 71: 2534-2540.
- Khan, H., Ahmed, M.J., dan Bhangar, M.L., (2005), A simple spectrophotometric determination of trace level mercury using 1,5-diphenylthiocarbazone solubilized in micelle., *Anal Sci.* 21(5): 507-512
- Lee, T.H., Jiang, S.J., (2000), Determination of mercury compounds by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization, *Analytica Chimica Acta* 413(1-2):197-205
- Li, H., Zhang, Y., Zheng, C., Wu, L., Lv, Y., dan Hou, X., (2006), UV irradiation controlled cold vapor generation using SnCl<sub>2</sub> 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.
- 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 Hg<sup>2+</sup> on formation of the ion association complex [Fe(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>+zrad[(FinBr<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, *Talanta* 62(4):713-717
- Lu, J., He, X., Zeng, X., Wan, O., dan Zhang, Z., (2003), Voltammetric determination of mercury (II) in aqueous media using glassy carbon electrodes modified with novel calix[4]arene, *Talanta* 59(3):553 - 560
- MacLeod, M., McKone, T.E. and Mackay, D., (2008), Mass Balance for Mercury in the San Francisco Bay Area, *Environ Sci Technol.* 39(17): 6721-6729
- Mahaffey, K.R., (2005), Mercury Exposure: Medical and Public Health Issues *Trans Am Clin Climatol Assoc* 116: 127-154
- 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.

- Moreda-Piñeiro, J.; López-Mañá, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernández-Fernández, E. dan Prada-Rodríguez, D., (2002), Direct mercury determination in aqueous slurries of environmental and biological samples by cold vapour generation-electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 460(1): 111-122.
- 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., Siletzky, 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.
- Nanjo, Y., Yano, T., Hayashi, R., dan Yao, T., (2006), Optically specific detection of D- and L-lactic acids by a flow-injection dual biosensor system with on-line microdialysis sampling, *Anal Sci.* 22(8):1135-1138.
- Naughton, D.P. dan Petróczki, A., (2008), Heavy metal ions in wines: meta-analysis of target hazard quotients reveal health risks, *Chem Cent J.* 2: 22
- 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.
- 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 Komljenović, 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.
- Rizea, M.C., Bratu, M.C., Danet, A.F., dan Bratu, A., (2007), Determination of mercury in fish tissue using a minianalyzer based on cold vapor atomic absorption spectrometry at the 184.9 nm line., *Anal Sci.* 23(9):1121-1215.



- Rogers, H.S., Jeffery, N., Kieszak, S., Fritz, P., Spliethoff, H., Palmer, C.D., Parsons, P.J., Kass, D.E., Caldwell, k., Eadon, g., dan Rubin, C., (2008), Mercury Exposure in Young Children Living in New York City, *J Urban Health*. **85**(1): 39-51
- Rothenberg, S.J., (2008), Blood Lead Levels in Children, *Environ Health Perspect*. **116**(11): A472
- 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.
- Shi, C., Xie, S., dan Jia, J., (2008), The Study of a New Method to Determine Copper Ion by Square-Wave Voltammetry-Extraction Iodometry at the Liquid/Liquid Interfaces, *J Autom Methods Manag Chem*. 2008: 453429
- Silva, M.F., Tóth, I.V., dan Rangel, A.O., (2006), Determination of mercury in fish by cold vapor atomic absorption spectrophotometry using a multicommuted flow injection analysis system., *Anal Sci*. **22**(6): 861-864.
- 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)*
- Sonne, C., Dietz, R., Leifsson, P.S., Asmund, G., Born, E.W. dan Kirkegaard, M., (2007), Are liver and renal lesions in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*) associated with high mercury levels?, *Environ Health*. **6**: 11
- Sun, H., Li, L., dan Chen, X., (2006), Flow-injection chemiluminescence determination of ofloxacin and levofloxacin in pharmaceutical preparations and biological fluids., *Anal Sci*. **22**(8):1145-1149.
- 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.

- 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., Eijssackers, 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 Potensimetry by PVC - Membrane Electrodes with Substituted Azacrown Ionophore for the Determination of Lead (II) and Mercury (II) Ion, *Analitica Chimica Acta* 372: 387-398.
- Yang, X.H.; Hibbert, D.B. dan Alexander, P.W., (1997), Continuous flow analysis of lead (II) and mercury (II) with substituted diazacrown ionophore membrane electrodes, *Talanta* 45: 155-165.
- Yantasee, W., Lin, Y, Hongsirikarn, K., Fryxell, G.E., Addleman, R., dan Timchalk, C., (2007), Electrochemical sensors for the detection of lead and other toxic heavy metals: the next generation of personal exposure biomonitor, *Environ Health Perspect.* 115(12):1683-1690.
- 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.
- Yoon, S., Albers, A.E., Wong, A.P., dan Chang, C.J., (2005), Screening mercury levels in fish with a selective fluorescent chemosensor., *J Am Chem Soc.* 127(46): 16030-16031.
- Yu, J.C., Zhang, B., dan Lai, Y.K., (2000), Direct determination of mercury in atmospheric particulate matter by graphite plate filtration-electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55(4):395-402
- Zhang, Z., Chen, S., Yu, H., Sun, M., dan Liu, W., (2004), Simultaneous determination of arsenic, selenium, and mercury by ion exchange-vapor generation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 513(2):417-423





**KEMENTERIAN PENDIDIKAN NASIONAL**  
**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 : 02016 /UN33.17/SPMK/2011

Tanggal : 21 Maret 2011

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

1. Drs. Wildansyah Lubis, M.Pd. : Berdasarkan Surat Keputusan Mendiknas R.I. Nomor : 783 / A. A3/KU/2011, tanggal 03 Januari 2011 tentang Pengangkatan Pejabat Pembuat Komitmen Dana Eks Pembangunan Unimed, bertindak untuk dan atas nama Rektor untuk selanjutnya dalam SPMK ini disebut sebagai : **PIHAK PERTAMA.**
2. Drs. Jamalum Purba, M.Si : Dosen Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuna Alam 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 Pengembangan Metode Potensiometri Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis (FIA) Untuk Penentuan Logam Berat 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. 40.000.000,- (Empat puluh juta rupiah) termasuk pajak-pajak yang dibebankan kepada dana DIPA Unimed T.A. 2011 Nomor : 0649/023-04.2.01/02/2011, tanggal 20 Desember 2010.

KX

f



# KEMENTERIAN PENDIDIKAN NASIONAL

## 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](http://www.Unimed.ac.id)

### PASAL 5 CARA PEMBAYARAN

mbayaran dana pelaksanaan pekerjaan yang tersebut pada pasal 4 dilaksanakan secara bertahap, sebagai  
ikut :

Tahap I (Pertama) sebesar 40% X 40.000.000,- = Rp. 16.000.000,- (Enam belas juta rupiah), dibayar sewaktu penyerahan Proposal dan Penandatanganan Surat Perintah Mulai Kerja (SPMK) oleh kedua belah pihak.

Tahap II (Kedua) sebesar 30%, x 40.000.000= Rp. 12.000.000,- (Dua belas juta rupiah), dibayar setelah PIHAK KEDUA menyerahkan Laporan Kemajuan Pekerjaan dengan Bobot minimal 75 %. Dan menyerahkan bukti setor pajak (SSP) yang telah divalidasi Bank.

Tahap III (Ketiga) sebesar 30% x 40.000.000= Rp. 12.000.000,- (Dua belas juta 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

Jangka waktu pelaksanaan Pekerjaan sampai 100 % yang disebut pada pasal 1 perjanjian ini ditetapkan selama 255 hari kelender terhitung sejak tanggal 21 Maret s/d 30 Nopember 2011.

Waktu Penyelesaian tersebut dalam ayat 1 Pasal ini tidak dapat dirubah oleh PIHAK KEDUA.

### PASAL 7 LAPORAN

PIHAK KEDUA harus menyampaikan naskah artikel hasil penelitian ke Lembaga Penelitian (Lemlit) dalam bentuk Hard Copy dan Softcopy dalam compact disk (CD) untuk diterbitkan pada Jurnal Nasional terakreditasi dan bukti pengiriman disertakan dalam laporan.

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.

Seminar Penelitian dilakukan di jurusan/program studi dengan mengundang dosen dan mahasiswa sebagai peserta seminar serta diketahui oleh Pusat Penelitian.

Bahan dan laporan pelaksanaan Seminar dimaksud disampaikan ke Lembaga Penelitian Unimed sebanyak 2 (dua) eksemplar.

Peserta seminar terbaik dari setiap jurusan wajib menyeminarkan hasil penelitian di Lembaga Penelitian Unimed.

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

PIHAK KEDUA wajib menyampaikan Laporan Realisasi Penggunaan Dana Pelaksanaan Pekerjaan Penelitian Kepada PIHAK PERTAMA

### 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





# KEMENTERIAN PENDIDIKAN NASIONAL

## 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](http://www.Unimed.ac.id)

Denda keterlambatan sebesar 1 ‰ 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

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

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

Salinan 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  
Dana Eks Pembangunan Unimed .

Drs. WILDANSYAH LUBIS, M.Pd.  
NIP. 19581111 198601 1 001