

## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **1.1. Latar Belakang**

Masalah pencemaran lingkungan terutama masalah pencemaran air oleh limbah merkuri (Hg) merupakan persoalan lingkungan yang saat ini mendapat perhatian besar dari pemerintah karena air merupakan salah satu unsur penting dalam kehidupan. Dewasa ini telah banyak industri yang menggunakan raksa atau merkuri (Hg) untuk proses produksi produknya. Dan beberapa diantara industri tersebut, masih banyak industri yang pembuangan dan pengolahan limbahnya belum memenuhi syarat sehingga menyebabkan pencemaran dilingkungan sekitarnya. Sejalan dengan meningkatnya industrialisasi tersebut, maka konsentrasi unsur logam berat di dalam perairan juga akan meningkat, yang memungkinkan tercapainya tingkat konsentrasi toksik. Logam berat yang beracun dan berbahaya bagi manusia adalah merkuri, selain merkuri logam lain adalah Cd, Ag, Ni, Pb, As, Cr, Sn, dan Zn (Waldchuk, 1984 di dalam Sudarmaji, dkk., 2006).

Pencemaran lingkungan seperti pencemaran air oleh limbah industri, pakan ternak dan tambang yang mengandung bahan-bahan beracun sangat berpengaruh bagi kesehatan manusia. Pencemaran yang sedang mendapat perhatian saat ini adalah pencemaran Danau Toba yang dicemari limbah rumah tangga penduduk sekitar dan pakan-pakan ternaknya, Sungai Batang Gadis dan Sungai Hutabargot Kabupaten Mandailing Natal (Madina), Sumatera Utara tahun 2014 dicemari oleh limbah pengolahan emas tradisional (Karokaro, 2014).

Faktanya semua komponen merkuri baik dalam bentuk metil dan alkil yang masuk ke dalam tubuh manusia secara terus menerus akan menyebabkan kerusakan permanen pada otak, hati, dan ginjal. Jika konsentrasi toksik merkuri (Hg) di air tinggi maka merkuri dapat meracuni hewan dan tumbuhan air dilingkungan perairan tersebut dan apabila ikan atau tumbuhan tersebut dikonsumsi oleh manusia akan menyebabkan keracunan bahkan kematian. Seiring dengan berkembangnya ilmu pengetahuan, banyak metode analisa kimia yang

telah dikembangkan dalam penentuan logam merkuri secara kuantitatif. Beberapa metode analisis tersebut adalah metode spektrometri UV-Vis (Gurkan dan Kir, 2014; Nashukha, *dkk.*, 2014), metode spektrometri serapan atom (Syafnir, *dkk.*, 2011; Gao, *dkk.*, 2012), metode spektro-fluorimetri (Andac, *dkk.*, 2007; Vasimalai, *dkk.*, 2012) dan berdasarkan studi literatur diketahui bahwa metode umum yang masih mendominasi dalam penentuan merkuri secara kuantitatif adalah metode spektrometri serapan atom khusus atau CV- AAS (*Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrometry*) (Mousari, *dkk.*, 2010; Ghaedi, *dkk.*, 2011; Turker, *dkk.*, 2013).

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

ISE merupakan sensor elektrokimia (elektroda) yang menggunakan membran selektif ion sebagai elemen pengenal (sensor) yang bersifat potensiometrik. Pada dasarnya pengukuran ISE dapat bekerja ketika timbul beda potensial yang mendekati membran yang merupakan antarmuka dari membran dan larutan analit yang berprinsip dari sel galvanik. Potensial tersebut berupa listrik, fungsi dari timbulnya potensial tersebut dapat memisahkan dua

larutan yang bersifat elektrolit yang terjadi pada antarmuka membran. Pada saat kontak dengan larutan analit, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran dengan larutan. Jika anion atau kation yang berada dalam larutan dapat menembus batas antarmuka membran dengan larutan yang tidak saling campur, maka akan terjadi reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran sampai mencapai kesetimbangan elektrokimia (Atikah, *dkk.*, 2013). Beberapa keunggulan elektroda selektif ion (ISE) dari metode analisis yang lainnya adalah sederhana dan mudah digunakan (dioperasikan), mudah dibawa, dapat mengukur aktivitas suatu analit secara langsung, memiliki sensitivitas di berbagai jarak konsentrasi yang lebar (skala linieritas deteksi), selektivitas yang tinggi sehingga tidak memerlukan pemisahan, biaya analisis yang murah, dan analisis dengan ISE dilakukan dengan cepat dan akurat (Kim, *dkk.*, 2007; Atikah, *dkk.*, 2013). Atikah, *dkk.*, (2013) menjelaskan bahwa sifat dasar dari ion selektif elektroda meliputi faktor Nernst, rentang konsentrasi, limit deteksi, stabilitas potensial baku kondisional ( $E^0$ ) terhadap waktu, reproduksibilitas pembuatannya, waktu respon yang cepat (orde detik, selektif terhadap ion asing serta usia pemakaian yang lama. Berdasarkan sifat dasar ISE tersebut maka metode ISE perlu dilakukan karakterisasi meliputi faktor nernst, kisaran konsentrasi linear, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian untuk mengetahui tingkat kinerjanya dalam sensor kimia.

Komponen terpenting dalam metode elektroda selektif ion ini adalah membran ion selektif. Membran ion selektif ini dibuat dari komponen aktif yang mampu memberikan respon selektif terhadap ion target seperti ion merkuri. Dan hal ini yang menjadi salah satu permasalahan yang dihadapi dalam penggunaan metode elektroda selektif ion. Pencarian senyawa aktif yang memberikan respon sensitif dan selektif terhadap ion logam berat masih diperlukan sebagai komponen membran ISE terutama rangka pembuatan dan pengembangan instrumen analisa yang sensitif, selektif, cepat, akurat, sederhana, mudah dioperasikan dengan biaya analisa yang relatif murah. Salah satu ionofor yang dapat dimodifikasi dan memberikan respon terhadap ion logam adalah senyawa *azacrown* dan

turunannya. Senyawa ini memiliki gugus fungsi yang dapat memberikan peluang dalam penggerakkan elektron dalam membran elektroda (Situmorang, 2005).

Beberapa penelitian untuk pengembangan komponen ISE telah dilaporkan oleh Yang, *dkk* (1997) dan Yang, *dkk* (1998) telah berhasil mensintesis turunan diazokrown eter seperti 7, 16 – dithinil - 1, 4, 10, 13 – tetraoksa - 7, 16 – diaza siklo okta dekana (DTODC) dan 7,16-di(2-metilquinoli)-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diaza siklo okta dekana (DQDC) yang digunakan sebagai komponen ionofor dalam membran polivinilklorida dapat memberikan respon yang selektif terhadap ion merkuri, namun bahan ini sangat sulit untuk dicari dan harganya sangat mahal di Indonesia.

Penelitian untuk pengembangan potensiometri merkuri juga telah dilaporkan oleh Situmorang, *dkk* (2005), dimana komponen dasar elektroda (ionofor) yang telah digunakan adalah senyawa 1,4,10-trioxa-7,13-diazacyclopentadecane (DC) dan memberikan selektivitas yang cukup baik dan memberikan respon yang konstan selama lebih 19 hari, setelah itu mengalami sedikit penurunan apabila elektroda ISE-Hg tidak disimpan dalam keadaan baru dan kondisi kering didalam kulkas.

Penelitian untuk pengembangan identifikasi elektroda Hg juga telah dilaporkan oleh Manik pada tahun 2015 menggunakan senyawa DC yang direaksikan dengan 2-chloromethylquinoline untuk menghasilkan ionofor 7,16 – di (2 metilquinoline) 1, 4, 10, 13 tetraoksa 7, 16 djtiaza siklookta dekana dengan hasil sintesis ionofor DQDC ini kurang murni dan kurang selektif karena masih mendeteksi  $Pb^{2+}$  dan  $Mn^{2+}$  dan lebih sensitif ketika dirangkai menjadi elektroda untuk penentuan merkuri, dengan perbandingan yang digunakan yaitu perbandingan DC:QMC (1:4) dan untuk pembuatan membran 49% PVC, 49% NPOE, 1,5% KTpCIPB, 0,5% DQDC. (Manik, 2015). Kemudian penelitian dilanjutkan oleh Ginting pada tahun 2016 untuk memperoleh hasil sintesis yang lebih murni. Namun hasil dari penelitian ini juga masih belum murni, hal ini ditandakan dengan masih adanya gugus fungsi NH dari bacaan uji FTIR pada hasil sintesis DQDC yang menandakan gugus spesifik dari DC. Dan juga dari penelitian sebelumnya ditemukan bahwa selisih dari titik leleh hasil sintesis masih

terlalu besar. Hal ini juga bisa digunakan sebagai bahan pengamatan untuk melanjutkan penelitian agar diperoleh hasil sintesis yang lebih murni.

Penelitian ini akan melanjutkan penelitian sebelumnya yaitu penelitian yang dilakukan oleh Beril pada tahun 2016 menggunakan senyawa DC yang direaksikan dengan *2-chloromethylquinoline* untuk menghasilkan ionofor *7,16-di(2-metilquinoli)-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekana*(DQDC) dengan harapan hasil sintesis ionofor DQDC ini lebih murni dengan mempertahankan suhu 62° C pada saat melakukan perefluksaan dan agar lebih selektif dengan memodifikasi ionofor sebagai bahan membran untuk komponen sensor dalam penentuan logam merkuri. Namun pada penelitian ini perbandingan antara senyawa 1,4,10,13 – tetraoxa – 7,16 diazacyclooctadecane dengan 2 – chloromethylquinoline akan diubah menjadi 1 : 5 karena pada penelitian sebelumnya masih terdapat gugus fungsi NH dari bacaan uji FTIR pada hasil sintesis DQDC yang menandakan gugus spesifik dari DC. Berdasarkan uraian tersebut maka peneliti tertarik membuat penelitian dengan judul **Sintesis Ionofor DQDC (7,16-Di(2-Metilquinolyl)-1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-Diazacyclooctadecane) Untuk Pembuatan Ion Selektif Elektroda (ISE) Penentuan Merkuri (Hg).**

## 1.2. Identifikasi Masalah

Berdasarkan uraian tersebut yang menjadi permasalahan dalam penelitian ini adalah:

- 1 Salah satu logam berat seperti merkuri (Hg), merupakan unsur yang sangat berbahaya yang dapat terakumulasi dalam tubuh dan pencemaran lingkungan.
- 2 Metode ISE (Ion Selektif Elektroda) merupakan salah satu metode alternatif untuk analisis ion.
- 3 Senyawa azakrown dan turunannya, adalah salah satu ionofor yang dapat dimodifikasi dan memberikan respon terhadap ion logam seperti merkuri.

## 1.3. Rumusan Masalah

Yang menjadi rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

- 1 Bagaimana kondisi optimal sintesis senyawa ionofor DQDC?

- 2 Bagaimana cara membuat membran Ion Selektif Elektroda Merkuri (ISE-Hg) dengan senyawa ionofor DQDC sebagai komponen ISE-Hg.

#### **1.4. Batasan Masalah**

Berdasarkan rumusan masalah, sehingga yang menjadi batasan masalah adalah:

- 1 Sintesis senyawa-senyawa ionofor DQDC sebagai membran elektroda untuk Analisis Ion Selektif Elektroda (ISE).
- 2 Pembuatan membran Ion Selektif Elektroda Merkuri (ISE-Hg) dengan senyawa ionofor DQDC sebagai komponen ISE-Hg dengan variasi ketebalan membran.

#### **1.5. Tujuan Penelitian**

Adapun yang menjadi tujuan dalam penelitian ini adalah :

- 1 Sintesis senyawa ionofor DQDC sebagai membran elektroda untuk Analisis Ion Selektif Elektroda (ISE) yang akan digunakan untuk penentuan ion logam merkuri (Hg).

#### **1.6. Manfaat Penelitian**

Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah:

- 1 Menghasilkan senyawa-senyawa ionofor DQDC sebagai membran elektroda ion selektif untuk Analisis Ion Selektif Elektroda (ISE) yang akan digunakan untuk penentuan ion logam merkuri (Hg) di dalam sampel lingkungan.
- 2 Memperoleh membran ISE-Hg dengan senyawa ionofor DQDC sebagai komponen elektroda Ion Selektif Elektroda Merkuri (ISE-Hg).