

SINTESIS IONOFOR DTODC SEBAGAI BAHAN AKTIF DALAM ELEKTRODA ION SELEKTIF PENENTUAN MERKURY (ISE-Hg)

Manihar Situmorang^{1*}, Jamalum Purba¹, Melinda Lena Lamria¹, Henni Cintiya¹, Kiki Agnesia Putri Br Sinulingga¹, Eidi Sihombing²

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar Psr V Medan Estate, Medan, Sumatera Utara, Indonesia, 20221, E-mail: msitumorang@lycos.com

²Jurusan Fisika FMIPA Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar Psr V Medan Estate, Medan, Sumatera Utara, Indonesia, 20221

Diterima 5 Januari 2014, disetujui untuk publikasi 26 Februari 2014

Abstrak: *Synthesis of 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) as an active material for ion selective electrode mercury (ISE-Hg) is explained. The study is aimed to obtained ionophor DTODC to be used as sensing agent in ISE-Hg for the determination of mercury. The synthesis is carried out through addition and substitution process onto a starting material of 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (DC). The results showed that pure white crystal of DTODC has been obtained. The target compound has been identified and analysed to cofirm its chemical structure. The compound of DTODC has been immobilised into electrode membrane for the construction of ion selective electrode (ISE). The techniques to prepare membrane electrode by using spin coated and casting methods, and the construction procedures to prepare ISE-Hg for determination of mercury have also been studied.*

Kata kunci:
ionofor, DTODC,
membrane,
mercury, electrode,
ISE-Hg

**Corresponding
author.*

Pendahuluan:

Pencarian bahan aktif sebagai pensensing dalam ion selektif elektroda (ISE) sangat menarik dalam usaha untuk mendapatkan instrumen analisis dalam metode potensiometri. Metode analisis menggunakan ISE menguntungkan karena daya analisis sangat selektif dan akurat, yaitu

membrikan respon hanya pada ion target dan dengan menggunakan instrumentasi yang relatif murah. Akan tetapi, keberhasilan ISE sangat ditentukan oleh kehadiran senyawa ionofor di dalam elektroda, yang dipergunakan sebagai bahan aktif yang dapat memberikan reaksi elektrokimia kepada ion target sehingga perubahan yang terjadi di

dalam sel elektrokimia oleh kehadiran target analit dapat diukur secara kuantitatif, yaitu setara dengan konsentrasi analit di dalam sampel. Salah satu ionofor yang memberikan respon terhadap ion merkuri adalah senyawa azacrown dan turunannya, yaitu senyawa kimia yang memiliki gugus fungsi yang dapat memberikan peluang dalam pergerakan elektron dalam membran elektroda [1].

Pengembangan metode analisis untuk penentuan merkuri sangat menjanjikan, terutama untuk mendapatkan instrumen analisis yang akurat, cepat, sederhana, mudah dioperasikan, dan dengan biaya analisis relatif murah. Beberapa metode analisis yang sudah dikembangkan untuk penentuan merkuri diantaranya adalah spektrofotometri UV-Vis [2], fluoresen, fosforimetri dan phosphorescence [3], elektroanalisa amperometri [4], electrothermal atomic absorption spectrometry (E-AAS) [5], capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS) [6-7], dan potensiometri [8-9]. Metode analisis E-AAS masih dianggap yang paling baik dan paling sensitif pada penentuan merkuri karena memberikan hasil yang akurat, akan tetapi, metode ini menggunakan peralatan yang relatif sangat mahal sehingga sangat sulit dijangkau oleh laboratorium kecil,

terutama untuk penentuan secara rutin. Dengan demikian diperlukan instrumen analisis alternatif yang dapat memberikan respon akurat dengan langkah analisis relatif sederhana.

Sintesis senyawa ionofor sebagai bahan aktif dalam ion selektif elektroda penentuan merkuri mendapat perhatian, karena beberapa penelitian awal telah berhasil dilakukan dalam usaha pencarian senyawa aktif yang memberikan respon pada merkuri [18]. Beberapa penelitian terhadap sintesis ionofor telah dilakukan, seperti penggunaan turunan asam quinaldic 8-(dodecyloxy)quinoline-2-carboxylic sebagai komponen sensor dalam ISE untuk penentuan timbal [19]. Penelitian lain, yaitu melalui sintesis ionofor liofilik tetraester calix-6-arene dan calix-6-diquinone di dalam membran PVC untuk penentuan sesium juga telah berhasil dilakukan oleh [20]. Azocrown dapat digunakan sebagai pereaksi pengompleks suatu kation yang bersifat selektif karena mampu menangkap ion secara selektif karena cabang ganda pada eter diazacrown mengandung gugus pengikat kation pada atom nitrogen yang telah digunakan dalam reaksi fasa-transfer dan membrane pemindah kation [17] sehingga turunan azacrown dapat dipertimbangkan sebagai bahan aktif dalam pembuatan ISE-Hg.

Salah satu metode analisis penentuan merkuri yang perlu dikembangkan adalah metode potensiometri, yaitu dengan menggunakan ISE-Hg [10]. Penelitian pengembangan metode potensiometri ISE-Hg telah dilaporkan di mana komponen dasar elektroda (ionofor) yang telah digunakan adalah senyawa turunan thiourea, yaitu 1,3 diphenylthio-urea [11]. Penelitian lain juga telah berhasil mensintesis senyawa 7,16-dithinil-1,4,10,13-tetroksa-7,16-diazasiklo-oktadekana (DTDC) digunakan sebagai komponen ionofor untuk penentuan merkuri [12]. Pengembangan metode potensiometri untuk penentuan merkuri menggunakan ion-selective polymeric membrane sensors telah berhasil dilakukan dan telah diaplikasikan untuk penentuan merkuri pada limbah [13]. Pembuatan ISE-Hg menggunakan N,N-dimethylformamide-salicyl-acylhydrazone [14], dan elektroda modifikasi yang mengandung senyawa 3-(2-thioimidazolyl)propyl silica gel [15] juga sudah dipergunakan untuk penentuan merkuri.

Metode analisis potensiometri menggunakan ISE memiliki keunggulan dalam hal sensitivitas, selektifitas, kesederhanaan analisis karena kemampuan ISE hanya merespon ion target yang terdapat di dalam sample. Permasalahan yang dihadapi dalam pengembangan ISE-Hg adalah sulitnya untuk mendapatkan senyawa aktif yang

sesuai, yaitu senyawa kimia yang memberikan respon sensitif dan selektif terhadap ion merkuri. Senyawa kimia yang dapat memberikan respon terhadap ion logam adalah azokrown dan turunannya karena memiliki gugus fungsi yang dapat memberikan peluang dalam penggerakkan electron dalam membrane elektroda [16]. Tujuan penelitian ini adalah untuk mensintesis ionofor **DTODC** untuk dipergunakan sebagai ionofor ISE-Hg sebagai langkah untuk menghasilkan instrumen analisis yang memiliki daya analisis akurat, cepat, selektif, sederhana untuk penentuan merkuri. Senyawa **DTODC** dapat dimanfaatkan untuk pembuatan ion selektif elektroda merkuri (ISE-Hg) yang memberikan respon sensitif dan selektif terhadap ion merkuri.

Metodolgi Penelitian

Alat dan Bahan

Bahan kimia yang dipergunakan dalam penelitian umumnya adalah *laboratory reagent grade* dan larutan dibuat menggunakan air bebas ion. Membran ISE dibuat menggunakan poly(vinyl chloride, PVC low molecular weight, senyawa 2-nitro-phenyl octyl ether (NPOE) sebagai *plasticiser*, kalium tetrakis (*p*-chlorophenyl) borate (KTpCIPB) sebagai *anion excluder*, dan tetrahydrofuran (THF) sebagai pelarut. Peralatan yang dipergunakan terdiri

atas rotary evaporator, shaker, MV-meter, Spin coating apparatus, dan Pontostat.

Sintesis Ionofor DTODC

Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan mengikuti prosedur yang sudah dilakukan oleh tim peneliti [21-22], yaitu melalui reaksi addisi dan alkilasi dari senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclo-octadecane (**DC**) dengan senyawa 2-klorometil-quinolin di dalam asetonitril yang mengandung natrium karbonat menghasilkan senyawa ionofor senyawa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacycloocta-decane (**DTODC**) dengan kehadiran 2-tiofenkarbonil klorida dan 2-thiopheneasetil klorida dan pyridine di dalam tetrahydrofuran.

Pembuatan Membran Komponen ISE-Hg

Membran elektroda ISE-Hg dibuat dengan mencampurkan komponen ionofor, sintesiser dan PVC mengikuti teknik yang sudah dikembangkan oleh peneliti seperti dijelaskan di dalam penelitian sebelumnya [23]. Senyawa ionofor **DTODC** selanjutnya diimobilasi di dalam membran menggunakan matrik polimer dan selanjutnya dipergunakan sebagai komponen aktif ISE-Hg penentuan merkuri. Membran ISE dibuat secara casting, yaitu mencampurkan matriks di dalam pelarut kemudian dicetak menjadi membran ISE selanjutnya digunakan sebagai komponen

elektroda kerja ion selektif penentuan merkuri (ISE-Hg). Membran elektroda mudah dibentuk sesuai dengan diameter pipa paralon, dan dapat melekat dengan kuat pada bagian pipa sebagai badan elektroda. Membran yang telah dibentuk sesuai dengan pipa paralon segera ditempelkan pada salah satu ujung pipa dengan menggunakan THF sebagai lem. Setelah membrane menyatu (menempel) pada ujung pipa dengan larutan internal, yaitu campuran antara 0,01 M HgNO_3 dalam 0,01 M NaCl, dan harus diyakinkan tidak ada kebocoran pada membrane elektroda. Selanjutnya elektroda kerja wolfram yang sudah dilapisi membrane dimasukkan ke dalam larutan internal, kemudian ditutup dengan karet untuk membentuk ISE-Hg.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Ionofor DTODC

Sintesis ionofor telah dilakukan melalui reaksi addisi alkilasi terhadap senyawa 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklookta-decana (**DC**) menghasilkan **DTODC**. Tahapan sintesis dilakukan dengan cara menimbang bahan awal **DC** sebanyak 0,252 gr kemudian ke dalamnya ditambahkan tetrahydrofuran 10 mL sebagai pelarut dan pyridin berfungsi untuk memberikan suasana asam sebanyak 0,4 mL, dilanjutkan dengan penambahan tetes demi tetes 2-

thiophenecarbonyl clorida sebayak 0,923 gr. Selanjutnya larutan di refluks selama 8 jam pada suhu 65 °C menggunakan peralatan seperti diperlihatkan pada Gambar 1a, dibuat dalam suasana bebas oksigen dengan terlebih dahulu mengalirkan gas

nitrogen ke dalam wadah. Secara perlahan dihasilkan larutan yang berwarna kuning muda berubah menjadi putih keruh. Proses sintesis ionofor dan senyawa ionofor hasil reaksi diperlihatkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi sintesis pembuatan **DTODC** dari **DC**: (a) Starting material **DC** dan pereaksi direfluks dalam proses sintesis (b) senyawa ionofor berupa kristal ionofor **DTODC**

Setelah proses reaksi sudah selesai, maka larutan disaring menggunakan kertas saring whatman 41 menghasilkan residu berwarna putih, dan filtrat berwarna keruh. Ke dalam residu di tambahkan CHCl_3 sebanyak 90 mL sampai seluruh residu larut sempurna, dan diperoleh larutan berwarna bening. Tahapan selanjutnya dilakukan refluks terhadap larutan selama 3 jam pada suhu 65 °C menghasilkan larutan bening, lalu dikeluarkan dari labu, dilanjutkan dengan penambahan 0,5 mL 0,01 M HCl dan 3 mL H_2O sampai terbentuk dua lapisan larutan, kemudian dipisahkan menggunakan corong pisah untuk memisahkan fasa pelarut organik (bagian larutan atas) dan fasa hasil sintesis (larutan bawah) yang berwarna putih keruh. Ke dalam

larutan ditambahkan $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{anhydrous})$ lalu larutan di saring menggunakan kertas saring whatman 41, dilanjutkan dengan proses penguapan, dan pemanasan sampai terbentuk kristal berwarna putih seperti diperlihatkan pada Gambar 1b. Senyawa hasil reaksi selanjutnya dimurnikan di dalam kolom kromatografi dengan eluen $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (19:1) untuk menghasilkan senyawa azakrown. Senyawa yang kering ditimbang dan diperoleh dalam percobaan ini senyawa azacrown 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane berwarna putih seberat 0,431 gram **DTODC**, rendemen hasil sintesis adalah 85,22%. Selanjutnya kristal azakrown hasil sintesis di analisis untuk mengetahui sifat fisika. Deskripsi senyawa kimia

hasil sintesis meliputi warna fisik, berat, dan rendemen diringkas pada Tabel 1.

Tabel 1. Deskripsi sifat fisika senyawa hasil sintesis ionofor 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (**DC**) menjadi 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16- diazacyclooctadecane (**DTODC**)

Sifat Fisika Senyawa	DC	2-tiofenilkarbonil klorida	DTODC
Bentuk	Serbuk	Larutan	Kristal
Warna	Putih	Kuning	Kuning Pucat
Titik Leleh (°C)	111° C		137 °C
Berat (g)	0.24	0.32	0.431
Rendemen (berat)			54,10 %

Senyawa kimia hasil sintesis berbentuk kristal putih selanjutnya dianalisa menggunakan infra Red (IR) dalam pelet KBr. Sampel padat 1 mg ditambahkan ke dalam bubuk KBr murni 200 mg dan diaduk hingga rata dicetak dan ditekan dengan menggunakan alat tekanan mekanik membentuk pelet dan dianalisis. Hasil spektrum IR senyawa **DTODC** diperlihatkan pada Gambar 2. Dengan pendekatan analisis diketahui beberapa jenis vibrasi diperoleh sebagai serapan C-O pada 1106-1077 cm^{-1} , serapan C-N sebagai amina pada 1354-1282 cm^{-1} , serapan C=O pada 1699-1693 cm^{-1} , serapan -CH₂-alifatik pada 2929-2866 cm^{-1} dan 1395-1354 cm^{-1} . Analisis NMR senyawa **DTODC** di dalam CDCl₃ diperoleh ¹H n.m.r. adalah sebagai berikut δ : 3.64 (bs, 8H, -CH₂N), 3.74-3.82, (m, 16H, -CH₂O), 7.03 (m, 2H, thiophene H), 7.37 (m, 2H, thiophene H), 7.42 (m, 2H, thiophene H); λ_{maks} : 3085, 2800, 1600, 1450, 1440,

1320, 1300, 1240, 1160, 1120, 1095, 1060, 1040 cm^{-1} ; λ_{maks} 241 (ϵ 32522), 270 nm (ϵ 20846).

Analisis senyawa **DTODC** menggunakan mass spektrometry untuk senyawa **DTODC**. Hasil analisis spektrometry massa diperoleh bahwa m/z = 482 merupakan massa molekul dari senyawa target. Analisis elementer menunjukkan bahwa perkiraan perbandingan antara C:H:N:S diperkirakan adalah C 54.77%, H 6.22%, N 5.81% N 5.60% untuk senyawa kimia dengan rumus molekul azakrown 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (**DTODC**) adalah C₂₂H₃₀N₂O₆S₂. Hasil ini dikonfirmasi dengan analisis temuan diperoleh bahwa perbandingan antara C:H:N:S yang sebenarnya adalah C 54.56%, H 6.43%. Dari hasil ini diyakini bahwa senyawa hasil sintesis adalah ini diyakini bahwa 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-

diazacyclooctadecane dengan rumus molekul $C_{22}H_{30}N_2O_6S_2$ [24].



Gambar 2. Spektrum infra merah (IR) dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (**DTODC**)

Pembuatan Membran Elektroda Dengan Ionofor DTODC

Setelah mensintesis ionofor **DTODC**, selanjutnya senyawa ini diimobilasi di dalam membran yang akan dipergunakan sebagai sebagai komponen elektroda ion selektif penentuan merkuri. Pembuatan membran dan elektroda ion selektif penentuan merkuri dilakukan mengikuti teknik yang sudah dikembangkan dalam penelitian sebelumnya, yaitu dengan teknik *casting* [16] dan dengan cara *spin coating*. Membran elektroda terbuat dari polimer PVC yang dicampurkan dengan KTpCIPB dilarutkan dengan THF kemudian diaduk sampai seluruhnya larut sempurna, pengadukan dilakukan secara konstan sehingga larutan menjadi homogen menghasilkan larutan bening. Selanjutnya larutan ini di tuangkan keatas cawan petri yang mana diatasnya terdapat 3 bulatan besi lalu di tutup dengan beaker gelas, lalu dibiarkan selama 8 jam. Beberapa percobaan dilakukan karena kebanyakan membran tidak berhasil, membrane yang terbentuk hanya seperti serat-serat halus. Selanjutnya dilakukan teknik *casting* dengan cara mencampurkan PVC dan KTpCIPB dialrutakan dalam THF dan diaduk dengan cara konstan sampai larutan menjadi homogen dan larut seluruhnya. Alat cawan petri diletakkan diatas tisu yang lembab dan di atas petri diletakkan cetakan, kemudian larutan dituangkan ke dalam cetakan tersebut, lalu ditutup gelas beaker, pelarut dibiarkan menguap dan dihasilkan membran yang berwarna bening, tipis dan elastis. Perbaikan membran elektroda juga dilakukan menggunakan metode *spin coating* menggunakan campuran bahan sama seperti dilakukan dengan metode *casting*. Metode *spin coating* menghasilkan membran yang berwarna bening, sangat tipis, elastis, rata dan homogen. Membran yang dihasilkan melalui metode *casting* dan *spin coating* sudah memenuhi syarat untuk

bahan pembauatan ISE-Hg. Bentuk membran hasil metode *casting* dan *spin coating* diperlihatkan pada Gambar 3a.



Gambar 3. Pembuatan ion selektif elektode merkuri dengan memadukan membran elektroda di dalam pipa paralon: (a) Membran elektroda yang mengandung senyawa aktif ionofor **DTODC**, (b) Bodi elektroda terbuat dari pipa paralon, (c) Bentuk ISE-Hg.

Membran elektroda bersifat kenyal dengan ketebalan 2 mm dan berwarna bening. Membran dibentuk sesuai dengan diameter pipa paralon sehingga melekat pada salah satu bagian ujung pipa menggunakan THF sebagai lem. Bentuk badan elektroda dengan membran elektroda yang melekat pada salah satu ujung pipa paralon diperlihatkan pada Gambar 3b. Bodi elektroda diuji menggunakan larutan untuk meyakinkan bahwa membran tidak bocor. Selanjutnya larutan internal yang mengandung 0,01 M HgNO_3 dan 0,01 M NaCl ke dalam bodi elektroda, dan memasukkan wayar logam wolfram yang sudah dilapisi membrane dan ditutup dengan penutup karet, dengan posisi wayar tidak menyentuh membran tetapi berada di dalam

larutan internal, disebut sebagai elektroda ion selektif penentuan merkuri (ISE-Hg) ditunjukkan pada Gambar 3c. Elektroda ISE-Hg yang sudah mengandung bahan aktif ionofor **DTODC** telah siap untuk pengujian respon terhadap ion merkuri.

Kesimpulan

Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa senyawa ionofor **DTODC** telah berhasil disintesis dari bahan dasar **DC** melalui reaksi addisi dan asilasi. Senyawa **DTODC** berbentuk kristal berwarna putih, dengan rendemen 85,22%, titik leleh $137\text{ }^\circ\text{C}$; dengan rumus molekul $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$. Senyawa ionofor **DTODC** telah berhasil

diimobilisasi di dalam polimer PVC menghasilkan membran elektroda berwarna bening, ketebalan tipis, elastis, dan selanjutnya dipergunakan sebagai bahan aktif pada elektroda ISE-Hg.

Daftar Pustaka

- [1] Sinaga, M., Purba, J., dan Situmorang, M., (2009), Pembuatan Elektroda Ion Selektif (ISE) untuk penentuan timbal dalam limbah cair, *Jurnal Sain Indonesia* **33(1)**: 22-29..
- [2] Petty, J.D.; Jones S.B.; Huckins, J.N; Cranor, W.L.; Parirs, J.T; Mc Tague, T.B dan Boyle, T.P., (2000), An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane device (SPMDs) an bioindicator tests, *Chemosphere* **41**: 311-321.
- [3] 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.
- [4] Radiæ. N.; dan Komljenoviæ, 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Talebi, S.M., (1998), Determination of lead associated with airborne particular matter by flame atomic absorption and wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry, *Internal Journal of Analytical Chemistry* **72**: 1-9.
- [8] Purba, J., Sibuea, G.V., Tarigan, M.L., Fonica, A., dan Situmorang, M., (2013), Sintesis Ionofor Sebagai Bahan Aktif Ion Selektif Elektroda (ISE) Untuk Analisis Penentuan Ion Logam Berat Di Dalam Sampel Lingkungan, *Jurnal Penelitian Sainika* **13(2)**: 94-104.
- [9] Purba, J., Zainiati, dan Situmorang, M., (2013), Sintesis Ionofor Sebagai Bahan Aktif Ion Selektif Elektroda

- (ISE) Untuk Analisis Penentuan Logam Merkuri (Hg), *Prosiding Seminar Hasil Penelitian Lembaga Penelitian Unimed Tahun 2013 Bidang Sain, Teknologi, Sosial, Bahasa dan Humaniora*, Tgl 14-16 November 2013, p. 28-35.
- [10] Radiæ. N.; dan Komljenoviæ, 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.
- [11] 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.
- [12] Yang, X.H.; Hibbert, D.B. and Alexander, P.W., (1998), Flow Injection Potensiomerty by PVC – Membrane Electrodes with Substituted Azacrown Ionophore for the Determination of Lead (II) and Mercury (II) Ion, *Analitica Chemica Acta* **372**: 387-398.
- [13] 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.
- [14] Ye, G., Chai, Y., Yuan, R., dan Dai, J., (2006), A mercury(II) ion-selective electrode based on N,N-dimethylformamidesalicylacyl-hydrazone as a neutral carrier., *Anal Sci.* **22(4)**: 579-582.
- [15] 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.
- [16] Situmorang, M.; Simarmata, R., Napitupulu, S. K.; Sitanggang, P., dan Sibarani, O.M., (2005), Pembuatan Elektroda Ion Selektif Untuk Penentuan Merkuri (ISE-Hg), *Jurnal Sain Indonesia* **29(4)**: 126-134.
- [17] Steed, J.W., and Atwood, J.L., (2000), *Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester.
- [18] Purba, J., Zainiati, Samosir, E.A., dan Situmorang, M., (2013), Pembuatan Ion Selektif Elektroda Menggunakan Ionofor DTODC Untuk Penentuan Merkuri (ISE-Hg), *Prosiding Seminar dan Rapat Tahunan BKS PTN-B Bidang MIPA di Bandar Lampung*, Tgl 10-12 Mei 2013, p. 207-211.
- [19] Casado, M.; Daunert, S. dan Valiente, M., (2001), Lead-selective

- electrode based on a quinaldic acid derivative, *Electroanalysis* **13**: 54-60.
- [²⁰] 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.
- [²¹] Situmorang, M., (2001), *Sintesa Ionofor Azacrown Untuk Membran Elektroda Ion Selektif Penentuan Timbal*, Laporan Penelitian, FMIPA UNIMED Medan.
- [²²] Situmorang, M., (2005), Pembuatan Sensor Potensiometri Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis Untuk Penentuan Timbal Menggunakan Ionofor Diazacrown, *Jurnal Sain Indonesia* **29(2)**: 55-61.
- [²³] Purba, J., Tarigan, M.L., dan Situmorang, M., (2014), Pembuatan Elektroda Ion Selektif Merkuri Menggunakan Bahan Aktif Ionofor DTODC (Construction Of Ion Selective Electrode For Mercury By Using Ionofor DTODC, *Prosiding Seminar dan Rapat Tahunan BKS PTN-B Bidang MIPA di Bogor*, Tgl 9-11 Mei 2014, (**in press**).
- [²⁴] Purba, J., Sinaga, M., dan Situmorang, M., (2012), Sintesis Ionofor Sebagai Bahan Aktif Ion Selektif Elektroda (ISE) Untuk Analisis Penentuan Ion Logam Berat, *Prosiding Seminar dan Rapat Tahunan BKS PTN-B Bidang MIPA di Hotel Madani Medan*, Tgl 11-12 Mei 2012, p. 181-185.