

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

Jamalum Purba¹, Gorat Viktor Sibuea², Miska Likasina Tarigan³, Arini Fonica⁴ dan Manihar Situmorang⁵

¹²⁴⁵³ Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar Psr V Medan Estate, E-mail : msitumorang@lycos.com

Diterima 7 September 2013, disetujui untuk publikasi 22 September 2013

Abstract Sintesis senyawa ionofor turunan azacrown untuk mendapatkan senyawa aktif yang dapat dipergunakan sebagai komponen sensor dalam ion selektif elektroda (ISE) dijelaskan dalam tulisan ini. Penelitian bertujuan untuk mendapatkan ionofor 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DTODC) yang menjadi komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif penentuan merkuri sebagai langkah untuk menghasilkan instrumen analisis yang memiliki daya analisis akurat, cepat, selektif, sederhana untuk penentuan ion merkuri. Sintesis DTODC dilakukan melalui reaksi adisi terhadap senyawa dasar senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16 diazosiklootadecana (DC). Dari sebanyak 0,2406 gram DC diperoleh sebanyak 0,456 gram DTODC berwarna putih, dengan rendemen 93,63%. Membran PVC mengandung DTODC telah berhasil dicetak menjadi membrane ISE berwarna bening dan kenyal dan dibuat menjadi membran elektroda ion selektif penentuan merkuri (ISE-Hg).

Kata kunci:
Ionofor azacrown,
DTODC, Membran
ISE, Elektroda merkuri,
ISE-Hg

Pendahuluan

Pencarian senyawa aktif yang memberikan respon sensitif dan selektif terhadap ion logam untuk dipergunakan sebagai komponen membran ISE sangat diperlukan terutama dalam rangka pembuatan dan pengembangan instrumen analisis yang sensitif, selektif, akurat, cepat, sederhana, mudah dioperasikan dan dengan biaya analisis relatif murah untuk analisis lingkungan. Salah satu ionofor yang dapat dimodifikasi dan memberikan respon terhadap ion logam adalah senyawa azacrown dan turunannya karena memiliki gugus fungsi yang dapat memberikan peluang dalam pergerakan elektron dalam membran elektroda. Untuk mendeteksi berbagai jenis ion logam lingkungan diperlukan instrumen analisis menggunakan ion selektif elektroda (ISE) karena memberikan respon yang selektif terhadap ion target. Tujuan penelitian adalah mensintesis senyawa ionofor azacrown berupa senyawa 7,16-Dithenoyl -1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclo-octadecane (DTODC) sebagai

senyawa ionofor yang menjadi komponen aktif di dalam membran elektroda ion selektif yang memberikan reaksi selektif dan sensitif terhadap logam merkuri yang terdapat di dalam sampel lingkungan.

Metode analisis yang dipergunakan untuk menentukan ion logam berat diantaranya adalah menggunakan metode spektrofotometri dengan menggunakan senyawa kompleks *o*-carboxy phenyl diazoamino *p*-azobenzene [1] atau 4-(2-pyridylazo)-resorcinol [2], metode fluoresen, metode phosphorimetry [3] dan phosphorescence energy transfer, metode elektroanalisis amperometri, metode kapilari elektroforesis [4], metode electrothermal atomic absorption spectrometry (E-AAS) [5], metode capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), dan metode graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS) [6]. Analisis menggunakan AAS sangat handal dan sangat sensitif sehingga banyak digunakan untuk penentuan logam dalam sampel lingkungan. Akan tetapi,

penentuan merkuri dengan AAS membutuhkan peralatan yang relatif mahal dan biaya analisis juga relatif tinggi. Karena sensitifitas penganalisisan maka penentuan merkuri dengan menggunakan flame-AAS tidak memungkinkan untuk dilakukan.

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

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

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 [7]. Penelitian lain, yaitu melalui sintesa inofor liofilik tetraester calix-6-arene dan calix-6-diquinone di dalam membran PVC untuk penentuan sesium juga telah berhasil dilakukan oleh [8].

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 [9]. Beberapa penelitian untuk pengembangan metode potensiometri menggunakan ISE-Hg telah dilaporkan [10], di mana komponen dasar elektroda (ionofor) yang telah digunakan adalah senyawa turunan thiourea yaitu 1,3 diphenylthio-urea. Peneliti lain [11] juga telah berhasil mensintesis 7,16-dithinil-1,4,10,13-tetroksa-7,16-diazasiklooktadekana (DTDC) digunakan sebagai komponen ionofor untuk penentuan merkuri. Pengembangan metode potensiometri untuk penentuan merkuri dengan menggunakan ion-selective polymeric membrane sensors telah dilaporkan [12] dan telah diaplikasikan untuk penentuan merkuri pada limbah. Peneliti lain telah membuat ISE-Hg menggunakan N,N-dimethylformamide-salicyl-acylhydrazone [13], dan elektroda modifikasi yang mengandung senyawa 3-(2-thioimidazolyl)propyl silica gel [14]. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa ionofor DTODC yang dapat dipergunakan sebagai bahan aktif pensensor dalam membran ion selektif elektroda sebagai langkah untuk menghasilkan instrumen analisis yang memiliki daya analisis akurat, cepat, selektif, sederhana untuk penentuan logam berat dalam sampel lingkungan.

Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Semua bahan kimia yang dipergunakan adalah *laboratory reagent grade*. Larutan disediakan menggunakan air bebas ion. Untuk membuat

membran dipergunakan poly(vinyl chloride) (PVC: low molecular weight) sebagai material, 2-nitro-phenyl octyl ether (NPOE) sebagai plasticiser, kalium tetrakis (p-chlorophenyl) borate (KTPCIPB) sebagai *anion excluder*, dan tetrahydrofuran (THF) sebagai pelarut [15].

Sintesis Ionofor

Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan mengikuti prosedur yang dilakukan [16-17]. Langkah sintesis dilakukan melalui reaksi 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-diazacyclooctadecane (DTODC) dengan kehadiran 2-tiofenkarbonil klorida dan 2-thiopheneasetil klorida dan pyridine di dalam tetrahydrofuran.

Pembuatan Membran ISE

Pembuatan membran elektroda ISE dilakukan dengan mencampurkan komponen ionofor, sintesiser dan PVC molekuler rendah. Pembuatan membran dan elektroda ion selektif yang dimaksudkan di dalam penelitian ini dilakukan mengikuti teknik yang sudah dikembangkan oleh peneliti sendiri dalam penelitian sebelumnya [15]. Setelah mensintesis ionofor DTODC, selanjutnya senyawa ini dipergunakan sebagai komponen elektroda ion selektif penentuan merkuri. Membran mudah dibentuk sesuai dengan diameter pipa paralon dan mudah melekat dibagian pipa. Membran yang telah dibentuk sesuai dengan pipa paralon segera ditempelkan pada salah satu ujung pipa dengan THF sebagai lem. Kemudian setelah membrane menyatu (menempel) pada ujung pipa dengan larutan internal campuran antara 0,01 M HgNO_3 dalam 0,01 M NaCl dan tidak ada kebocoran pada membrane. Selanjutnya elektroda kerja wolfram yang sudah dilapisi membrane dimasukkan kedalam larutan internal dan ditutup dengan penutup karet. Membran ISE dibuat secara casting, yaitu mencampurkan matriks di dalam pelarut kemudian dicetak menjadi membran ISE. Membran ISE selanjutnya akan digunakan sebagai komponen

elektroda kerja ion selektif penentuan merkuri (ISE-Hg)

Hasil Dan Pembahasan

Sintesis Ionofor DTODC

Sintesis ionofor turunan azacrown dilakukan melalui reaksi addisi dari (1) senyawa 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (DC) menjadi turunan azacrown 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazacyclooctadecane (DTODC). Menimbang bahan utama dari sintesis yaitu 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (DC) sebanyak 0,2406 gr dengan menggunakan neraca analitis tambahkan Tetrahydrofuran 10 mL dan pyridin sebanyak 0,2 mL kemudian tambahkan tetes demi tetes 2-thiophenecarbonyl clorida sebayak 0,32 gr menghasilkan larutan keruh. Larutan ini di refluks selama 8 jam dengan temperatur 65°C menghasilkan larutan keruh. Larutan disaring dengan menggunakan kertas saring whatman 41 residu berwarna putih dan filtrat berwarna putih keruh.

Hasil residu di tambahkan CHCl_3 sebanyak 90 ml, larutan larut sempurna dan larutan berwarna bening. Larutan ini di refluks selama 3 jam dengan temperatur 65°C menghasilkan larutan bening. Setelah 3 jam larutan di keluarkan dari labu dan di tambahkan HCL 0,01 M sebayak 0,5 mL dan 3 mL H_2O mengahasilkan larutan 2 fase, larutan ini di pisahkan menggunakan corong pisah, larutan di atas adalah fase organik dan larutan bawah adalah hasil sintesis. Larutan bawah berwarna putih keruh ditambahkan Na_2SO_4 (bebasa air). Larutan di saring dengan menggunakan kertas saring whatman 41. Larutan ini kemudian di evaporator. Setelah di evaporator larutan di panaskan hingga terbentuk kristal putih seberat 0,456 gr. Dari hasil yang diilustrasikan pada Gambar 5.1 di peroleh mekanisme reaksi pembentukan senyawa azacrown seperti diperlihatkan pada Gambar 5.2. Hasil yang diperoleh dikonfirmasi menggunakan data analisis yang diperoleh dari data IR, NMR, GC-MS, dan data lain yang mendukung dalam sintesis senyawa ionofor turunan azacrown sebagai bahan aktif pensensor dalam membran ion selektif elektroda untuk menghasilkan

instrumen analisis untuk penentuan logam berat. Menimbang bahan utama dari sintesis yaitu 1,4,10,13-tetraoksa-7,16 diazosiklooktadecana (DC) sebanyak 0,2406 gr dengan menggunakan neraca analitis tambahkan tetrahydrofuran 10 mL dan pyridin sebanyak 0,2 mL kemudian tambahkan tetes demi tetes 2-thiophenecarbonyl clorida sebanyak 0,32 gr menghasilkan larutan keruh. Fungsi tetrahydrofuran adalah sebagai pelarut dan Pyridin sendiri berfungsi untuk memberikan suasana asam. Larutan ini selanjutnya di refluks selama 8 jam pada suhu 65 °C menghasilkan larutan yang berwarna keruh.

Kemudian larutan disaring dengan menggunakan kertas saring whatman 41 dan diperoleh residu berwarna putih dan filtrat berwarna keruh. Ke dalam residu di tambahkan CHCl₃ sebanyak 90 mL sampai seluruh residu larut sempurna, dan diperoleh larutan berwarna bening. Tahapan selanjutnya dilakukan refluks terhadap larutan selama 3 jam pada suhu 65 °C menghasilkan larutan bening. Setelah 3 jam larutan di keluarkan dari labu, dilanjutkan dengan penambahan 0,5 mL 0,01 M HCl dan 3 mL H₂O sampai terbentuk dua lapisan larutan, lalu dipisahkan menggunakan corong pisah untuk memisahkan fasa pelarut organik (bagian larutan atas) dan fasa hasil sintesis (larutan bawah) yang berwarna putih keruh. Selanjutnya ke dalam larutan ditambahkan Na₂SO₃(anhydrous) lalu larutan di saring menggunakan kertas saring whatman

41, dilanjutkan dengan proses penguapan, dan pemanasan sampai terbentuk kristal berwarna putih. Senyawa hasil reaksi selanjutnya dimurnikan di dalam kolom kromatografi dengan eluen CH₂Cl₂/CH₃OH (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 0,2608 gram DTODC, dengan demikian rendemen hasil sintesis adalah 54,10 %. Selanjutnya kristal azakrown hasil sintesis di analisis untuk mengetahui sifat kimia dan sifat fisiknya. Deskripsi senyawa kimia hasil sintesis meliputi warna fisik, berat, dan rendemen yang dihasilkan dari penelitian diringkas pada Tabel 1.

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

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

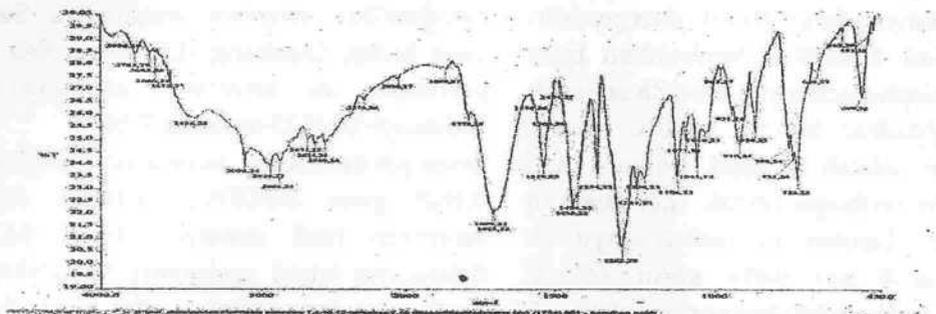
Sifat Fisik Senyawa	DC	2-tiofenilkarbonil klorida	DTODC
Bentuk	Serbuk	Larutan	Kristal
Warna	Putih	Kuning	Putih
Titik Leleh (°C)	111 ^o C	-	130 °C
Berat (g)	0.24	0.32	0.2608
Rendemen (berat)			54,10 %

Dengan pendekatan yang telah di lakukan peneliti maka diperoleh data pendukung terhadap keberadaan senyawa kimia hasil sintesis dari data IR sebagai berikut. Beberapa jenis vibrasi diperoleh sebagai serapan C-O

pada 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,

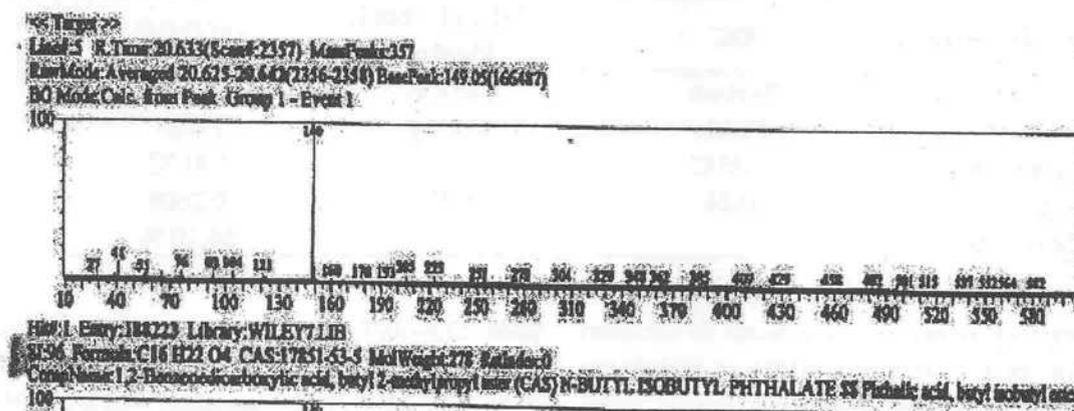
1300, 1240, 1160, 1120, 1095, 1060, 1040 cm⁻¹; λ_{maks} 241 (ε 32522), 270 nm (ε 20846). Analisis senyawa DTODC menggunakan mass spektrometry untuk senyawa DTODC diperlihatkan pada Gambar 2.



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

Hasil analisis psktrometry massa seperti diperlihatkan pada gambar 5.5 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 C₂₂H₃₀N₂O₆S₂ [18].

Ionofor hasil sintesis dapat berfungsi sebagai reseptor untuk membentuk kompleks lipofilik stabil dengan spesies hidrofilik bermuatan seperti ion logam, dan mempunyai kemampuan menangkap ion-ion serta menransfernya melewati medium lipofilik telah dilaporkan sebelumnya [10,15]. Sejumlah ionofor mampu membedakan ion-ion berdasarkan ukurannya, muatannya dan sifat redoks terutama ionofor yang mengandung gugus thinyl pada nitrogen memberikan tranfortasi yang baik untuk ion logam pada membran transfor kation [17]. Prospek ini diyakini ada pada senyawa DTODC sehingga dapat dipergunakan sebagai senyawa aktif dalam membran ISE untuk penentuan merkuri.



Gambar 2. Spektrum mass-spektrometry dari 7,16-dithenoyl-1,4,10,13-tetraoksa (DTODC) hasil sintesis.

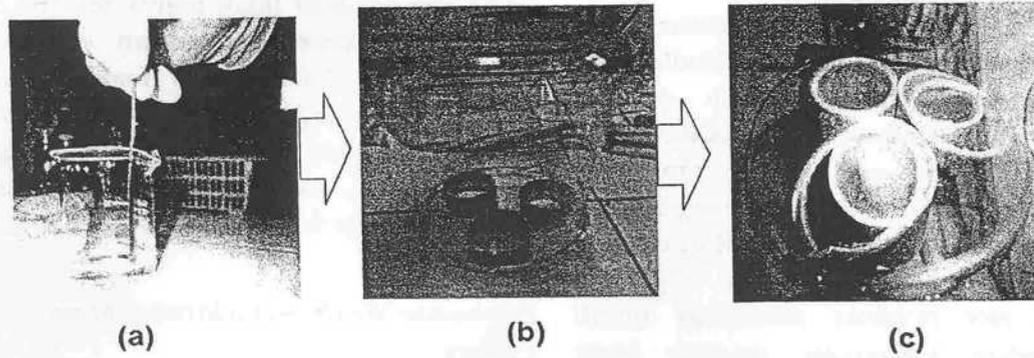
Konformasi eter mahkota diatur agar gugus etilen berada ke arah luar kavitas eter mahkota, sedangkan atom-atom oksigen mengarah ke dalam kavitas eter mahkota. Hal ini sesuai dengan asumsi bahwa eter mahkota berada dalam lingkungan sistem yang bersifat non polar. Kation diletakkan tepat di tengah-tengah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

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

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

Pembuatan Membran Elektroda Secara Casting

Pembuatan membran dan elektroda ion selektif penentuan merkuri dilakukan mengikuti teknik yang sudah dikembangkan dalam penelitian sebelumnya, yaitu dengan teknik *casting* [16]. 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 petridis yang mana diatasnya terdapat 3 bulatan besi lalu di tutup dengan beaker gelas, lalu dibiarkan selama 8 jam. Beberapa percobaan dilakukan karena kebanyakan membran yang terbentuk tidak berhasil, membrane yang terbentuk hanya seperti serat-serat halus. Selanjutnya dilakukan teknik casting dengan cara mencampurkan PVC dan KTpCIPB dilarutkan dalam THF dan diaduk dengan cara konstan sampai larutan menjadi homogen dan larut seluruhnya. Alat cawan Petridis diletakkan diatas tissue yang lembab dan diatas Petridis diletakkan cetakan bulat besi sebanyak 3 bulatan, kemudian larutan dituangkan ke dalam cetakan tersebut. Lalu ditutup dengan gelas beaker, didiamkan selama 1 malam, sehingga dihasilkan membran yang berwarna bening, tipis, dan kekenyalan sudah memadai untuk membran elektroda seperti diperlihatkan pada Gambar 3.

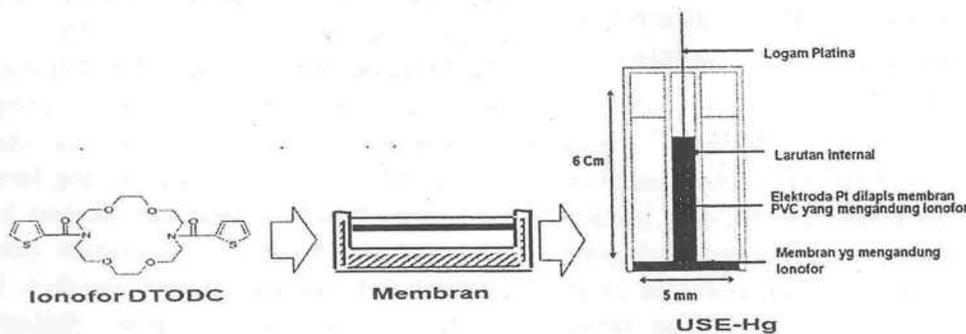


Gambar 3. Teknik casting pembuatan membran elektroda ISE-Hg dari senyawa ionofor DQDC didalam polimer PVC dalam cetakan: (a) Larutan homogen ionofor dan PVC di dalam THF, (b) pencetakan membran secara Casting, dan (c) Membran hasil pencetakan

Disain ISE-Hg Dengan Ionofor DTODC

Pengembangan metode potensiometri terdiri atas pembuatan membran ISE, pembuatan elektroda ISE-Hg, dan merangkai sistem elektrokimia [19]. Permbuatan membran elektroda ISE dilakukan dengan mencampurkan komponen ionofor DTODC, sintesiser dan polimer PVC molekuler rendah. Membran ISE dibuat secara casting, yaitu mencampurkan matriks di dalam pelarut kemudian dicetak menjadi membran ISE. Membran ISE selanjutnya akan digunakan

sebagai komponen elektroda kerja ion selektif ISE-Hg penentuan merkuri. Disain ISE-Hg dibuat dengan cara mengintegrasikan ionofor DTODC di dalam membran yang dicasting, dan selanjutnya dimasukkan ke dalam bodi elektroda yaitu pipa PVC dan selanjutnya membran ditempelkan pada salah satu ujung PVC menggunakan tetrahidrofuran. Selajutnya elektroda dilengkapi dengan larutan pengisi dan logam platina penghubung seperti diperlihatkan pada Gambar 4.



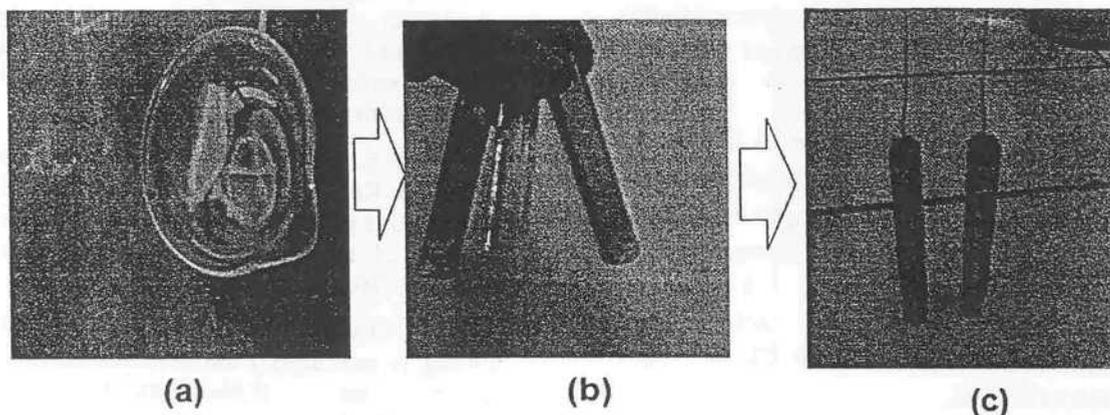
Gambar 4. Langkah pembuatan elektroda kerja ISE-Hg dari senyawa ionofor DQDC diimmobilasi pada polimer PVC secara casting dan mengintegrasikannya pada ion selektif elektroda merkuri (ISE-Hg)

Dengan mengadopsi teknik pembuatan yang dijelaskan pada Gambar 3 maka membran elektroda yang sudah memenuhi syarat dalam hal ketebalan, kekenyalan dan sudah mengandung DBODC dipergunakan sebagai membran elektroda ion selektif (gambar 4a). Kondisi terbaik membran ISE

yang dihasilkan adalah campuran antara PVC sebanyak 0,5017 gram dengan plastisiser KTpCIPB sebanyak 0,0313 gram dilarutkan di dalam pelarut 15 m THF. Selanjutnya membran hasil casting ditempelkan pada bagian salah satu ujung pipa paralon sebagai badan utama elektroda dengan cara

menyatukan ujung menggunakan pelarut THF sehingga terbentuk bagian elektroda seperti diperlihatkan pada Gambar 4b. Dalam studi ini dilakukan pembuatan beberapa elektroda dengan menggunakan membran ISE, kemudian diuji ketahanan dengan memasukkan air ke dalam badan elektroda yang dibuat dibiarkan hingga tiga hari tidak mengalami kebocoran atau membran tidak terkelupas. Setelah tahap ini telah berhasil

maka dilakukan merangkai elektroda dengan menambahkan larutan internal $\text{HgNO}_3 - \text{NaCl}$ (1:1) kemudian diberikan kawat wolfram dan ditutup dengan karet pada ujung badan elektroda sehingga dihasilkan elektroda kerja ion selektif merkuri (ISE-Hg) seperti diperlihatkan pada gambar 4c. Pengujian terhadap elektroda ISE-Hg dilakukan untuk melihat hantaran listrik dan bebas dari kebocoran.



Gambar 4. Langkah pembuatan elektroda kerja ISE-Hg dari senyawa ionofor DQDC diimmobilisasi pada polimer PVC secara casting dan mengintegrasikannya pada ion selektif elektroda merkuri (ISE-Hg)

Elektroda ISE-Hg selanjutnya dipergunakan sebagai komponen elektroda kerja bersama sama dengan elektroda pembanding Ag/AgCl dalam metode potensiometri untuk penentuan ion merkuri dirangkai dalam sistem statik. Respon elektroda kerja ISE-Hg terhadap ion merkuri dijelaskan secara lengkap dalam laporan penelitian [xx].

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa sintesis senyawa ionofor 7,16-Dithenoyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane telah berhasil disintesis dari senyawa DC menghasilkan kristal berwarna putih, dengan rendemen 93,63%, titik leleh 95°C ; λ_{maks} : 3085, 2800, 1600, 1450, 1440, 1320, 1300, 1240, 1160, 1120, 1095, 1060, 1040 cm^{-1} ; λ_{maks} 241 (ϵ 32522), 270 nm (ϵ 20846) dengan rumus molekul $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$. Senyawa ionofor DBODC dipergunakan sebagai bahan aktif pada elektroda merkuri (ISE-Hg)

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Ditlitabmas Dikti Kemendikbud yang telah memberikan dana penelitian melalui Penelitian Desentralisasi DP2M Hibah Bersaing, dengan surat perjanjian penelitian Nomor 020/UN33.8/Kep/KU/ 2013, tanggal 01 Maret 2013.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Petty, J.D.; Jones, S.B.; Huckins, J.N.; Cranor, W.L.; Parris, J.T.; McTague, T.B. dan Boyle, T.P, (2000), An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests, *Chemosphere* 41: 311-321.
- [2] Neshkova, M.T., Gocheva, I. dan Petrov, V., (2003), Validation of the membrane composition effect on the flow-injection signal profile of chalcogenide-based ion-selective sensors: a model study using

- electrochemical approach: Hg(II) flow-injection detector case, *Analytica Chimica Acta* 476(1): 55-71.
- [3] Hostetler, K.A. dan Thurman, E.M., (2000), Determination of chloroacetanilide herbicide metabolites in water using high-performance liquid chromatography-diode array detection and high-performance liquid chromatography/mass spectrometry, *Science of the Total Environment* 248: 147-515.
- [4] Kendüzler, E., dan Türker, A.R., (2003), Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Ambersorb 572, *Analytica Chimica Acta* 480(2):259-266.
- [5] Oguma, K., dan Yoshioka, O., (2002), Flow-injection simultaneous determination of iron(III) and copper(II) and of iron(III) and palladium(II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes, *Talanta* 58(6):1077 – 1087.
- [6] Talebi, S.M., (1998), Determination of lead associated with airborne particulate matter by flame atomic absorption and wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 72: 1-9.
- [7] Casado, M.; Daunert, S. dan Valiente, M., (2001), Lead-selective electrode based on a quinaldic acid derivative, *Electroanalysis* 13: 54-60.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [1] 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.
- [1] 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, *Analytica Chimica Acta* 372: 387-398.
- [1] 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.
- [1] 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.
- [1] 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.
- [1] 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.
- [1] Situmorang, M., (2001), *Sintesa Ionofor Azacrown Untuk Membran Elektroda Ion Selektif Penentuan Timbal*, Laporan Penelitian, FMIPA UNIMED Medan.
- [1] Situmorang, M., (2005), Pembuatan Sensor Potensimetri Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis Untuk Penentuan Timbal Menggunakan Ionofor Diazacrown, *Jurnal Sain Indonesia* 29(2): 55-61.
- [1] 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.

- [¹] 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.
- [¹] Petty, J.D.; Jones, S.B.; Huckins, J.N.; Cranor, W.L.; Parris, J.T.; McTague, T.B. dan Boyle, T.P, (2000), An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests, *Chemosphere* 41: 311-321.
- [²] Neshkova, M.T., Gocheva, I. dan Petrov, V., (2003), Validation of the membrane composition effect on the flow-injection signal profile of chalcogenide-based ion-selective sensors: a model study using electrochemical approach: Hg(II) flow-injection detector case, *Analytica Chimica Acta* 476(1): 55-71.
- [³] Hostetler, K.A. dan Thurman, E.M., (2000), Determination of chloroacetanilide herbicide metabolites in water using high-performance liquid chromatography-diode array detection and high-performance liquid chromatography/mass spectrometry, *Science of the Total Environment* 248: 147-515.
- [⁴] Kendüzler, E., dan Türker, A.R., (2003), Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Amborsorb 572, *Analytica Chimica Acta* 480(2):259-266.
- [⁵] Oguma, K., dan Yoshioka, O., (2002), Flow-injection simultaneous determination of iron(III) and copper(II) and of iron(III) and palladium(II) based on photochemical reactions of thiocyanato-complexes, *Talanta* 58(6):1077 – 1087.
- [⁶] Talebi, S.M., (1998), Determination of lead associated with airborne particulate matter by flame atomic absorption and wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 72: 1-9.
- [⁷] Casado, M.; Daunert, S. dan Valiente, M., (2001), Lead-selective electrode based on a quinaldic acid derivative, *Electroanalysis* 13: 54-60.
- [⁸] 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.
- [⁹] Radia, N.; dan Komljenovic, J., (1991), Potentiometric Determination of Mercury (II) and Thiourea in Strong Acid Solution Using an Ion-selective Electrode with AgI-Based Membrane Hydrophobised by PTFE, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 341: 592-596.
- [¹⁰] 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.
- [¹¹] 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, *Analytica Chimica Acta* 372: 387-398.
- [¹²] 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.
- [¹³] 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.
- [¹⁴] 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.
- [¹⁵] 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.
- [¹⁶] Situmorang, M., (2001), *Sintesa Ionofor Azacrown Untuk Membran Elektroda Ion Selektif Penentuan Timbal*, Laporan Penelitian, FMIPA UNIMED Medan.
- [¹⁷] Situmorang, M., (2005), Pembuatan Sensor Potensimetri Dalam Sistem Flow Injeksi Analisis Untuk Penentuan Timbal

Menggunakan Ionofor Diazacrown, *Jurnal Sain Indonesia* 29(2): 55-61.

- [¹⁸] 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.
- [¹⁹] 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.

[²⁰] Purba, J., Sinaga, M., dan Situmorang, M., (2012), *Sintesis Ionofor Sebagai Bahan Aktif Ion Selektif Elektroda (ISE) Untuk Analisis Penentuan Ion Logam Berat di Dalam Sampel Lingkungan, Laporan Hasil Penelitian*, FMIPA Unimed Medan.