BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Merkuri

Merkuri atau raksa (Hg) berasal dari bahasa Yunani *Hydragyricum*, yang berarti cairan perak. Merkuri termasuk dalam unsur logam yang mempunyai nomor atom 80 dan massa molekul relatif 200,59. Merkuri merupakan satu-satunya logam yang berbentuk cair pada temperatur kamar (25^{o}C), bersifat *volatile* (mudah menguap), dan memiliki kemampuan sebagai konduktor untuk mengalirkan arus listrik (Alfian, 2006).

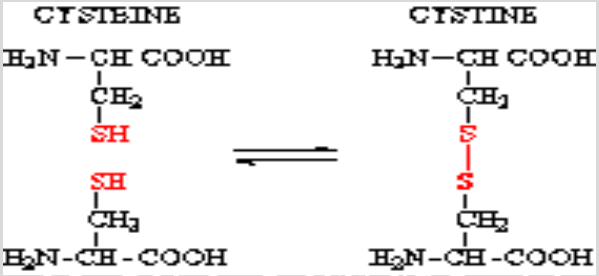
Merkuri dapat mengalami berbagai tingkatan oksidatif menjadi tiga bentuk, yaitu unsur merkuri (Hg^{0}), merkurous (Hg^{1+}), dan merkuri (Hg^{2+}). Bentuk lain merkuri dapat berupa garam organik maupun anorganik. Merkuri mudah larut lemak, terutama dalam bentuk ion akan mudah diabsorpsi tubuh. Toksisitas merkuri dapat terjadi melalui pernafasan, pencernaan, suntikan, atau penyerapan melalui kulit (Broussard, 2002).

2.1.1 Toksisitas Merkuri

Merkuri dapat menimbulkan efek toksik melalui tiga cara, yaitu pengendapan protein, hambatan enzim, atau bersifat korosif secara langsung. Protein adalah rantai panjang asam amino yang terikat bersama-sama. Salah satu asam amino berupa sistein yang mengandung sulfur (gugus sulfhidril). Gugus sulfhidril (SH) berfungsi membentuk jembatan disulfida antara dua sistein. Adanya ikatan

jembatan disulfida (S-S) akan memberikan struktur pada protein. Ketika merkuri berikatan pada gugus sulfhidiril dalam tubuh, maka jembatan disulfida akan rusak, sehingga protein akan kehilangan struktur dan fungsinya (Broussard *et al*., 2002). Ikatan merkuri dengan protein memiliki afinitas yang tinggi, sehingga keduanya akan mudah berikatan. Jika terdapat satu bagian protein terikat dengan merkuri, maka seluruh fungsi protein akan menjadi tidak aktif (Bernhoft, 2012).

.



Gambar 2.1 Asam amino sistein

2.1.2 Merkuri dalam Kosmetik

Merkuri merupakan bahan tambahan yang banyak digunakan pada sediaan kosmetik pemutih kulit, karena dapat menghambat pembentukan melanin. Produksi melanin berlebih dapat membuat kulit menjadi gelap. Melanin terbentuk dari proses metabolisme asam amino tirosin dengan bantuan enzim tirosinase sel melanosit kulit. Pada kosmetik ada dua macam merkuri yang biasa digunakan, yaitu merkuri anorganik (contoh: merkuri ammonia dan merkuri nitrat) digunakan pada sabun dan krim; dan merkuri organik (contoh: garam thiomersal [etil merkuri] dan fenil merkuri) digunakan untuk pembuatan maskara atau produk pembersih kosmetik untuk mata (WHO, 2011).

Peraturan tentang kandungan merkuri dalam sediaan kosmetik di Indonesia telah diatur oleh Badan Pengawas Obat dan Makanan (BPOM). Peraturan tersebut dibuat agar dapat melindungi masyarakat dari penggunaan kosmetika yang tidak memenuhi persyaratan keamanan, manfaat, dan mutu. Pada peraturan nomor HK.03.1.23.07.11.6662 tahun 2011 tentang persyaratan cemaran mikroba dan logam berat dalam kosmetik, mengatakan bahwa merkuri yang boleh terkandung dalam sediaan kosmetik tidak lebih dari 1 mg/kg atau 1 mg/L (1 ppm). Peraturan lainnya pada nomor HK.03.1.23.08.11.07517 tahun 2011 tentang persyaratan teknis bahan kosmetik, mengatakan bahwa kadar maksimal merkuri (Hg) adalah 0,007% dalam berbagai campuran merkuri atau garam merkuri.

2.1.3 Dampak Merkuri Terhadap Kesehatan

Merkuri termasuk logam berat berbahaya yang dalam konsentrasi kecil dapat bersifat toksik. Merkuri dapat terakumulasi dalam tubuh, sehingga dapat mengakibatkan toksisitas kronik jika digunakan dalam jangka panjang. Tubuh sebenarnya memiliki mekanisme homeostasis untuk mengontrol senyawa logam berat yang masuk. Akan tetapi, jika konsentrasi yang masuk dalam jumlah berlebih, maka mekanisme homeostasis tubuh akan terganggu. Toksisitas merkuri banyak melibatkan organ penting, seperti otak, jantung, paru, hati, ginjal, saluran cerna, kulit, organ reproduksi, dan muskoloskeletal (Broussard dkk., 2002). Selain itu juga mengganggu sistem imum dan endokrin (Bernhoft, 2012). Efek samping yang sering

timbul karena pemakain kosmetik bermerkuri adalah gelisah, depresi, gangguan ginjal, periferal neuropati, kulit kemerahan, perubahan warna kulit menjadi gelap, luka yang tidak sembuh, dan timbul jaringan parut (WHO, 2011).

2.2 Potensiometri

Potensiometri merupakan pemeriksaan fisikokimia dengan menggunakan peralatan listrik untuk mengukur potensial elektroda indikator. Besarnya potensial elektroda indikator tergantung pada konsentrasi ion-ion tertentu dalam larutan. Dengan menggunakan persamaan *Nernst* maka konsentrasi ion dalam larutan dapat dihitung secara langsung dari harga potensial yang diukur (Gandjar dan Rohman, 2009). Persamaan *Nernst* menyatakan hubungan antara potensial relatif suatu elektroda ion logam dan konsentrasi ion yang sesuai dalam larutan (Khopkar, 1990).

Potensial elektroda indikator dapat diukur dengan menggunakan suatu elektroda pembanding *(refference electrode)* yang mempunyai harga potensial konstan. Elektroda pembanding yang digunakan adalah elektroda hidrogen standar, elektroda kalomel jenuh, atau elektroda perak-perak klorida. Pasangan elektroda pembanding adalah elektroda indikator (*working electrode*) yang memilki harga potensial bergantung pada konsentrasi zat yang sedang diukur. Contoh elektroda indikator adalah elektroda logam, elektroda lembam (*inert*), dan elektroda indikator membran atau elektroda selektif ion (Gandjar dan Rohman, 2009).

2.3 Elektroda Selektif Ion (ESI)

ESI adalah sensor elektrokimia yang merespon aktivitas ion larutan yang ditandai dengan adanya perubahan potensial. Perubahan potensial yang diukur akan terjadi secara reversibel terhadap keaktifan ion yang ditentukan (Bailey, 1976). Umumnya, ESI hanya peka terhadap salah satu aktifitas ion larutan yang diukur. Pada pengukuran potensiometri, ESI merupakan elektroda indikator yang banyak digunakan dalam analisis kimia (Gandjar dan Rohman, 2009).

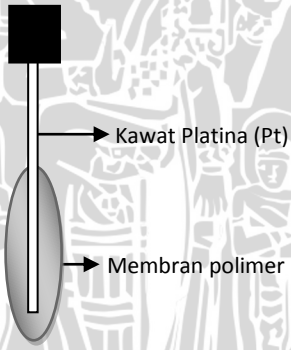
ESI terdiri dari membran yang merespon secara selektif terhadap ion tertentu. Ion tersebut akan dikenali melalui reaksi kesetimbangan kimia pada permukaan elektroda. Oleh kerena itu, permukaan elektroda harus mengandung suatu komponen yang akan bereaksi secara kimia dan bersifat reversibel dengan analit. Hal tersebut dapat dilakukan dengan menggunakan membran selektif ion yang melapisi permukaan elektroda. Dalam hal ini, bisa akan ada ion lain yang mempengaruhi keseimbangan kimia pada permukaan elektroda, oleh karena itu ESI tidak bersifat spesifik (Cattrall, 1997).

Umumnya membran selektif ion yang digunakan berupa polimer. Sifat yang harus dimiliki membran selektif ion agar ESI yang digunakan untuk analisis memiliki sensitifitas dan selektifitas yang baik terhadap kation dan anion adalah (Agustiani, 2007; Kunusa, 2011):

1. Membran memiliki mekanisme reaksi yang stabil.
2. Dapat menghantarkan arus listrik walaupun kecil.
3. Bersifat tidak larut dalam air (hidrofobik).
4. Memiliki tetapan dielektrik tinggi.
5. Memiliki kerapatan muatan tinggi dan porositas rendah.

6. Dapat bereaksi dengan ion analit secara selektif melalui pertukaran ion, kompleksasi, dan kristalisasi.

ESI konvensional yang banyak digunakan adalah tipe tabung, sedangkan ESI tipe kawat terlapis merupakan bentuk sederhana dari ESI tipe tabung. Elektroda kawat terlapis merupakan ESI yang bahan elektroaktifnya digabungkan dalam suatu membran polimer tipis yang dilapiskan langsung pada konduktor logam. Bahan kawat elektroda yang sering digunakan sebagai konduktor adalah kawat platina. Selain menggunakan kawat platina dapat juga digunakan kawat perak, tembaga, dan grafit. Pembuatan elektroda kawat terlapis dilakukan dengan mencelupkan kawat logam ke dalam campuran larutan membran. Konstruksi ESI tipe kawat terlapis dapat dilihat pada gambar 2.2 (Wygladacz, 2005).



Gambar 2.2 Konstruksi ESI tipe kawat terlapis

2.4 Membran Elektroda Selektif Ion

Membran selektif ion digunakan sebagai media dalam melakukan pertukaran ion-ion tertentu. Membran yang digunakan mempunyai bahan pendukung (matriks) dengan gugus ionik tetap, sehingga membran memiliki muatan tetap (Agustiani, 2007). Berdasarkan jenis membran yang digunakan ESI dapat dibedakan menjadi lima jenis, yaitu elektroda membran kaca,

elektroda membran cair, elektroda membran padat, elektroda penunjuk gas, dan elektroda enzim (Lakshminarayanaiah, 1976). Pada ESI membran cair menggunakan bahan elektroaktif cair dan komponen elektroaktifnya adalah suatu senyawa netral atau senyawa bermuatan, yang dapat membentuk komplek dengan ion-ion tertentu secara reversible (Kurniati, 2011).

Membran elektroda selektif ion dibuat dengan menggunakan bahan aktif (ionofor) dan bahan pendukung seperti polimer, pemlastis, dan pelarut polimer. Bahan aktif membran yang digunakan adalah kitosan. Sedangkan bahan pendukung membran adalah seperti PVC sebagai matriks polimer, DOP sebagai pemlastis, dan THF sebagai pelarut polimer.

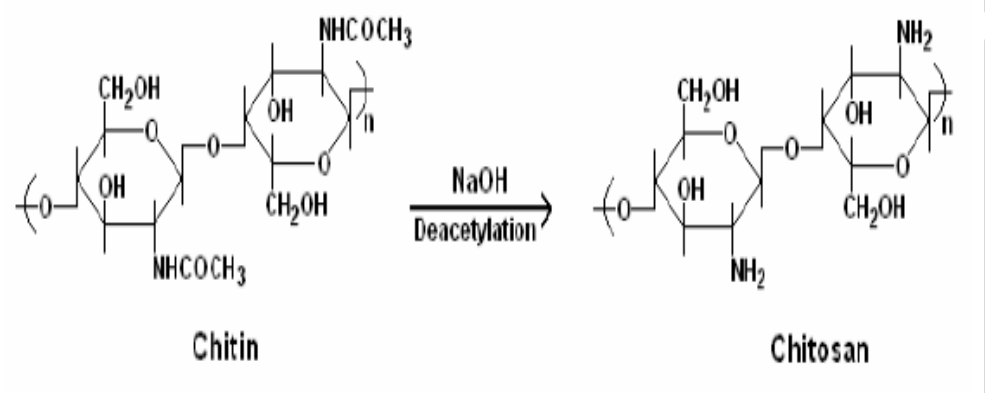
2.4.1 Kitosan

Kitosan merupakan derivat kitin yang mudah mengalami degradasi biologis, biokompatibel, tidak antigenik, dan tidak toksik yang banyak digunakan pada bidang farmasi, bioteknologi, dan pengolahan air limbah (Shetty, 2006). Kitosan berbentuk padatan amorf berwarna putih kekuningan, tidak larut air, dan larutan alkali, tetapi larut dalam larutan organik asam seperti asam asetat dan asam format pada pH dibawah 6. Karakteristik kimia kitosan adalah sebagai berikut (Jones, 2004):

1. Adanya kandungan atom nitrogen yang banyak.
2. Memiliki rapat muatan tinggi pada pH < 6,5.
3. Bersifat kationik poliamin, membentuk gel, dan polianion.
4. Dapat membentuk kelat dengan logam.
5. Memiliki gugus amin dan hidroksil yang reaktif.

6. Pada permukaannya dapat melekat muatan negatif.

Kitosan merupakan suatu kopolimer yang terdiri dari glukosamin dan N-asetil glukosamin (kitin) (Shetty, 2006). Kitosan berasal dari deasetilasi parsial kitin dengan menghilangkan gugus asetil (-$COCH_3$) pada gugus asetil amin ($NHCOCH_3$) menjadi gugus amin (NH_2) bebas kitosan dalam larutan basa kuat NaOH (Kurniati, 2011). Proses reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan dapat dilihat pada gambar 2.3 sebagai berikut (Benavente, 2008):

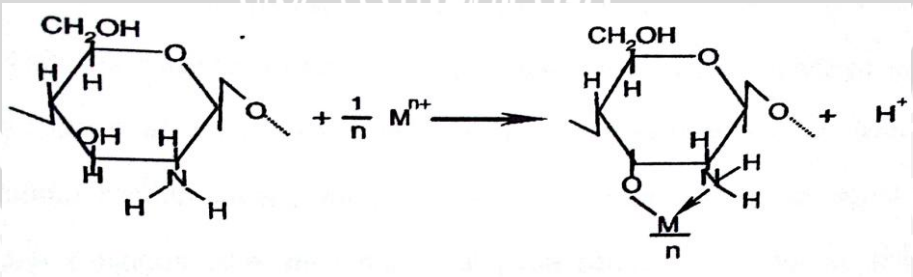


Gambar 2.3 Proses deasetilasi dari kitin menjadi kitosan menggunakan NaOH

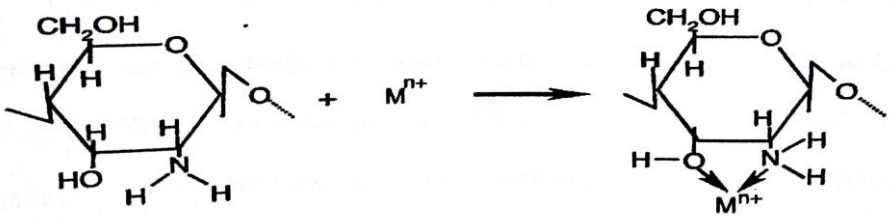
Kitosan merupakan suatu kopolimer yang terdiri dari serangkaian polimer dengan berat molekul antara 50 - 2000 kilo Dalton (kDa) (Jones, 2004). Berat molekul yang dimiliki kitosan akan mempengaruhi kelarutannya. Kelarutan terjadi karena protonasi gugus amin bebas (–NH_2), sehingga membuat kitosan larut dalam larutan asam organik atau mineral pada pH <6,5 dan tidak larut pada pH tinggi (Benavente, 2008). Kitosan memiliki derajat deasetilasi diatas 60%. Derajat deasetilasi dapat mempengaruhi jumlah gugus amin bebas yang dapat membentuk kompleks kitosan dengan ion logam. Semakin

tinggi derajat deasetilasi, jumlah gugus amin bebas diharapkan semakin banyak (Shetty, 2006).

Pembentukan kompleks antara kitosan dengan ion logam dipengaruhi oleh adanya gugus amin ($–NH_2$) yang bersifat reaktif terhadap ion logam dan kecepatan ion logam berdifusi melalui membran kitosan. Afinitas kitosan untuk menyerap kation logam adalah sebagai berikut: $Cu^{+2} >> Hg^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} \sim Ca^{+2}$ dan $Eu^{+3} > Nd^{+3} > Cr^{+3} \sim Pr^{+3}$. Pada dasarnya mekanisme pembentukan kompleks dapat melalui tiga cara, yaitu adsorpsi (penyerapan kitosan dengan ion alkali atau alkali tanah melalui pembentukan kompleks terner), pertukaran ion (interaksi elektrostatik), dan pembentukan kelat. Ketiga mekanisme interaksi tersebut bergantung pada komposisi larutan, pH larutan, dan jenis ion logam (Benavente, 2008). Mekanisme pembentukan kompleks kitosan dengan logam melalui pertukaran ion dan pembentukan kelat ditunjukkan pada gambar 2.4 dan 2.5 (Kunusa, 2011).



Gambar 2.4 Adsorpsi logam oleh kitosan melalui pertukaran ion



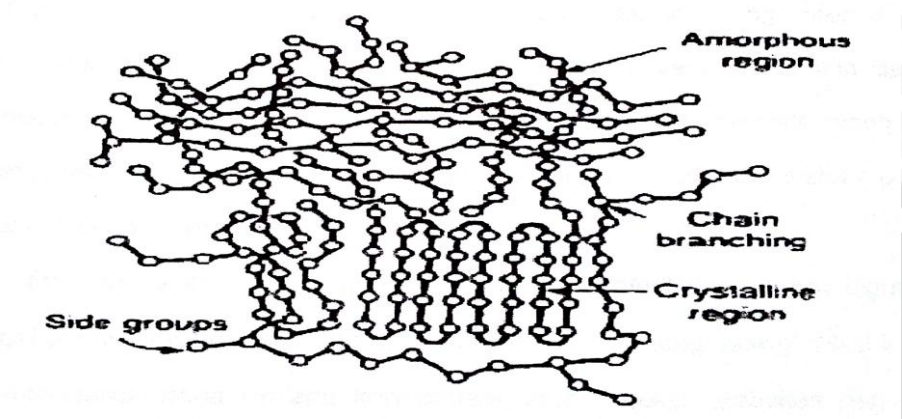
Gambar 2.5 Adsorpsi logam oleh kitosan melalui pembentukan kelat

Kitosan memiliki kemampuan yang besar dalam mengkelat logam. Kapasitas ikatan kitosan lebih dari 1 mmol/g untuk logam berat yang bersifat toksik. Kation logam dapat membentuk kelat dengan gugus amin kitosan pada pH larutan mendekati netral (Varma dkk., 2003; Guibal, 2004; Shetty, 2006). Pada pH mendekati netral atau dalam bentuk tidak terprotonasi, elektron pasangan bebas nitrogen pada gugus amin ($-NH_2$) kitosan akan didonorkan, sehingga dapat berikatan koordinasi dengan kation logam melalui sisi ikatan amin. Sebaliknya, pada pH rendah (pH 2-4) gugus amin terprotonasi, polimer kationik seperti kitosan dapat mengikat anion sehingga mempengaruhi kemampuan mengkelat kation logam (Shetty, 2006).

2.4.2 Polyvinylchloride (PVC)

PVC merupakan suatu polimer yang digunakan sebagai bahan pendukung dalam pembuatan membran. PVC bersifat kaku, kuat, inert, stabil, dan tidak toksik. Berwujud padatan putih, termasuk dalam polimer termoplastik, yang mana akan kehilangan bentuk ketika dipanaskan dan akan kembali kebentuk semula jika didinginkan. PVC memiliki temperatur transisi gelas (Tg) sebesar 81^{o}C yang menyebabkan polimer menjadi kaku, sehingga diperlukan tambahan

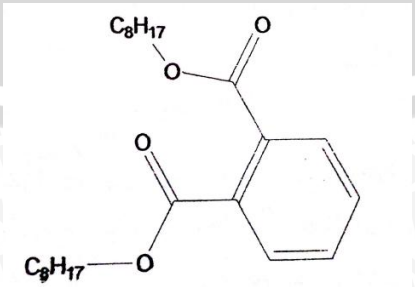
pemlastis untuk menurunkan Tg dan menghasilkan membran yang lentur (Wilkes *et al*., 2005). Selain itu PVC juga diketahui dapat merespon terhadap kation seperti Hg^{2+} (Lakshminarayanaiah, 1976). Berikut ini adalah gambar susunan rantai polimer PVC (Kunusa, 2011).



Gambar 2.6 Susunan rantai polimer PVC

2.4.3 Dioktilphtalat (DOP)

DOP merupakan pemlastis ester dari kelompok phthalate yang bersifat tidak mudah menguap dan tidak larut air (Wilkes *et al*., 2005). DOP perlu ditambahkan ke dalam polimer untuk menurunkan gaya antar molekul rantai polimer, sehingga polimer menjadi lunak, lentur, dan dapat dipanjangkan (Agustiani, 2007). Berikut ini adalah gambar struktur kimia DOP (Nurfirahma, 2011).

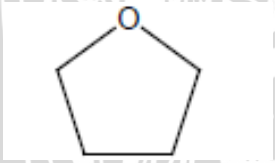


Gambar 2.7 Struktur kimia DOP

DOP dapat melarutkan PVC dan bahan aktif karena memiliki kesamaan panjang rantai samping, sehingga diharapkan dapat menghasilkan membran hidrofobik dan tidak mudah menguap (Nurfirahma, 2011). Jadi pemakaian DOP sebagai pemlastis adalah pilihan yang cocok agar didapatkan ESI yang ideal.

2.4.4 Tetrahidrofuran (THF)

THF merupakan cairan tidak berwarna, bersifat volatil, memiliki aroma mirip eter atau aseton, larut dalam air atau larutan organik, mudah terbakar, dan mengalami dekomposisi karena panas. THF memiliki titik didih $65^{O}C$ – $66^{O}C$, berat molekul 72,10, dan tetapan dielektrik 7,6. Rumus kimia THF adalah C_4H_8O. THF sering digunakan untuk melarutkan karet dan dalam ilmu polimer THF digunakan juga sebagai pelarut untuk PVC. Berikut ini adalah gambar struktur kimia THF (Dannan *et al*., 2012).



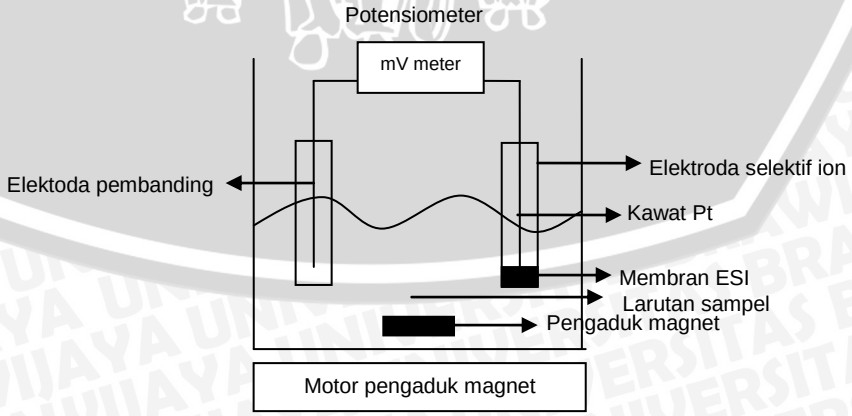
Gambar 2.8 Struktur kimia THF

THF memiliki tingkat kepolaran sedang, sehingga dapat dipakai melarutkan senyawa polar atau nonpolar. Penggunaan THF dalam pembuatan membran ESI bertujuan untuk menghomogenkan komponen penyusun membran (Kurninati, 2011).

2.5 Pengukuran ESI Tipe Kawat Terlapis

Pengukuran ESI dilakukan dengan menyusun suatu sel elektrokimia. Sel tersebut terdiri dari tiga komponen, yaitu elektroda pembanding, sampel (larutan analit atau larutan yang akan diuji), dan elektroda indikator selektif ion (Bayle, 1976). Sel elektrokimia adalah sistem yang mengubah energi kimia menjadi energi listrik. Reaksi kimia yang terlibat merupakan reaksi redoks yang melibatkan dua pasangan reaksi paro yaitu pasangan reduksi dan oksidasi (Gandjar dan Rohman, 2009). Reaksi kimia akan menimbulkan suatu gaya gerak listrik yang memicu adanya aliran arus listrik. Sebaliknya jika arus listrik secara langsung dialirkan pada larutan, suatu reaksi oksidasi reduksi juga akan terjadi (Khopkar, 1990).

Hubungan antara potensial ESI dan aktivitas analit merupakan prinsip kerja ESI sebagai suatu metode analisis. Potensial ESI dapat ditentukan dengan menggunakan elektroda pembanding. Beda potensial antara ESI dan elektroda pembanding merupakan potensial yang terukur. Rangkaian alat pengukuran dapat dilihat pada gambar 2.9 (Agustiani, 2007; Suwarno, 2008).

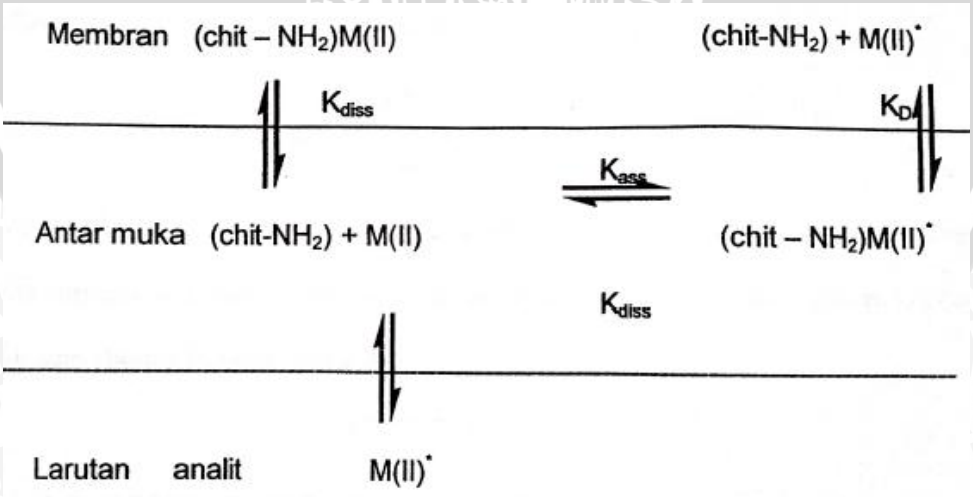


Gambar 2.9 Rangkaian alat pengukuran dengan elektroda selektif ion

Potensial sel yang terukur merupakan selisih potensial antara elektroda pembanding luar ($E_{ref\text{-}eksternal}$) dengan ESI sebagai elektroda pembanding dalam ($E_{ref\text{-}internal}$) ditambah dengan potensial membran ($E_{membran}$). Hubungan tersebut dapat ditulis sebagai berikut (Agustiani, 2007; Suwarno, 2008):

$$E_{sel} = E_{ref\text{-}eksternal} - E_{ref\text{-}internal} + E_{membran}$$

Pada saat pengukuran, membran bagian luar yang bersentuhan dengan larutan analit akan menyebabkan bahan aktif membran mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran-larutan. Jika ion dapat menembus batas antarmuka membran-larutan maka akan terjadi reaksi pertukaran ion larutan analit dengan ion bebas membran, sehingga menyebabkan terjadinya kesetimbangan elektrokimia dan timbul respon potensial elektroda selektif ion. Berikut ini merupakan gambar mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran dalam larutan (Bailey, 1976; Kunusa, 2011).



Gambar 2.10 Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran

Potensial yang timbul tergantung pada aktivitas (konsentrasi) berbagai ion yang terlibat. Persamaan yang menyatakan hubungan tersebut disebut dengan persamaan *Nernst* (Gandjar dan Rohman, 2009). Persamaan *Nernst* dapat dinyatakan sebagai berikut (Bailey, 1976):

$$E = E^0 \pm \frac{2{,}303\ RT}{nF} log \frac{a_{x\ sampel}}{a_{x\ membran}}$$

Keterangan persamaan diatas adalah E = potensial larutan (volt), E^o = potensial elektroda standart, R = konstanta gas (8,314 $JK^{-1}mol^{-1}$), F = tetapan Faraday (96.485 $Cmol^{-1}$), T = suhu (K), n = muatan ion, dan a_x = aktivitas ion (a_i).

Membran bersifat selektif terhadap ion tertentu, sehingga nilai potensial akan bergantung pada aktivitas ion sampel ($a_{x\text{-sampel}}$) dan aktivitas ion dalam membran ($a_{x\text{-membran}}$) (Suwarno, 2008). Karena membran yang digunakan tetap maka harga $a_{x\text{-membran}}$ dianggap konstan, sehingga yang berpengaruh terhadap nilai potensial adalah $a_{x\text{-sampel}}$ (Kurniati, 2011). Persamaan *Nernst* dapat disederhanakan menjadi:

$$E = E^0 \pm \frac{2{,}303\ RT}{nF} log\ a_{x\ sampel}$$

Pada suhu 298 K (25^{o}C) untuk ion divalen persamaan diatas dapat diubah menjadi (Bailey, 1976):

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} log\ a_x$$

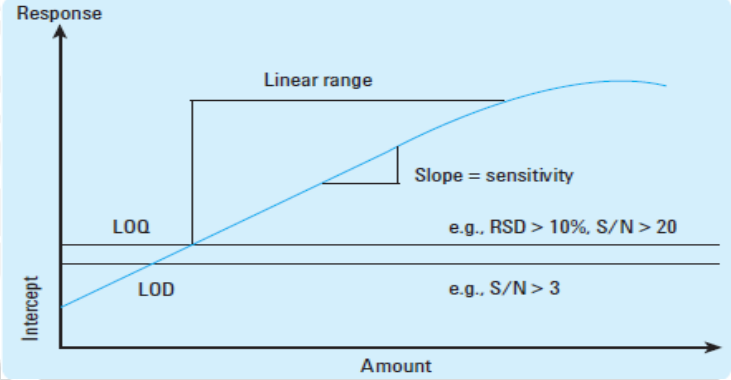
$$E = E^0 + 29{,}5\ log\ a_{Hg\,(II)}$$

2.6 Karakterisasi Dasar ESI

Karakterisasi ESI menunjukkan kualitas ESI dan layak tidaknya ESI digunakan sebagai alat pengukuran. Karakterisasi yang optimal dapat dicapai jika bahan pembentuk membran bersifat hidrofobik dan homogen. ESI yang memiliki karakter optimal ditunjukkan oleh beberapa parameter, yaitu memiliki sensitifitas yang baik dengan harga faktor *Nernst* 29,5 ± 5 mv/ dekade konsentrasi untuk ion divalen; kisaran konsentrasi linier yang luas (10^{-1}-10^{-6} M); limit deteksi yang rendah (10^{-6} M); waktu respon cepat (< 1 menit); usia pemakaian > 5 bulan; reproduksibel; dan menunjukkan akurasi dan presisi tinggi (memberikan kesalahan < 5 %) (Kunusa, 2011).

2.6.1 Sensitifitas dan Rentang Konsentrasi Linier

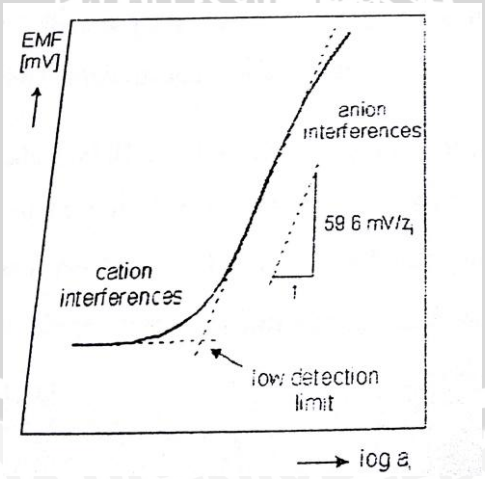
Senstifitas ditunjukkan oleh harga faktor *Nernst* dari slope (kemiringan) garis linier pada grafik hubungan potensial (mV) dengan log konsentrasi ion. Sedangkan rentang konsentrasi linier menunjukkan interval dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi yang lebih rendah dari analit dalam sampel pada kurva yang menunjukkan respon linier. Rentang dapat diketahui melalui kurva kalibrasi yang menghubungkan antara respon (y) dengan konsentrasi (x) (Huber, 2010).



Gambar 2.11 Grafik rentang konsentrasi linier

2.6.2 Batas deteksi

Batas deteksi atau *limit of detection* (LOD) menunjukkan batas konsentrasi terendah analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko (Huber, 2010). Batas deteksi ditunjukkan oleh perpotongan 2 garis lurus dengan garis lengkung yang diekstrapolasikan pada sumbu x dari kurva repson potensial terhadap konsentrasi (Kunusa, 2011).



Gambar 2.12 Penentuan batas deteksi

2.6.3 Waktu Respon

Waktu respon adalah waktu yang diperlukan elektroda untuk mencapai potensial yang konstan. Pada keadaan tersebut terjadi kesetimbangan reaksi pada antarmuka membran dengan larutan, kecepatan ion analit yang masuk membran dan yang keluar membran adalah sama. Ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi waktu respon, antara lain adalah (Kunusa, 2011):

1. Tipe membran mempengaruhi kecepatan respon elektroda, yaitu membran padat > membran PVC > membran cair.
2. Kecepatan perubahan aktivitas larutan, yaitu semakin cepat pergerakan larutan pada permukaan elektroda maka waktu respon juga lebih cepat.
3. Ion pengganggu akan memperlambat waktu respon yang mempengaruhi sensitifitas dan selektifitas ESI.