

**APLIKASI METODE POTENSIOMETRI UNTUK PENGUKURAN
KADAR MERKURI DALAM SAMPEL SEDIAAN KOSMETIK
MENGUNAKAN ELEKTRODA SELEKTIF ION BERBASIS
KITOSAN**

TUGAS AKHIR

Untuk Memenuhi Persyaratan

Memperoleh Gelar Sarjana Farmasi



Oleh :

Irwinda Grafiyan Putra

NIM. 105070500111028

PROGRAM STUDI FARMASI

FAKULTAS KEDOKTERAN UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

2014

ABSTRAK

Putra, Irwinda Grafiyan. 2014. Aplikasi Metode Potensiometri Untuk Pengukuran Kadar Merkuri dalam Sampel Sediaan Kosmetik Menggunakan Elektroda Selektif Ion Berbasis Kitosan. Tugas Akhir, Program Studi Farmasi, Fakultas Kedokteran, Universitas Brawijaya. Pembimbing: (1) Dr. Atikah, M.Si., Apt. (2) Dr. Hermin Sulistyarti.

Elektroda Selektif Ion (ESI) Hg^{2+} tipe kawat berlapis dibuat menggunakan bahan aktif kitosan, dengan polivinilklorida (PVC) sebagai bahan pendukung, dioktilphtalat (DOP) sebagai bahan pemlastis, dengan perbandingan kitosan : PVC : DOP = 3 : 39 : 58 dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) (1:3 b/v) dengan waktu perendaman optimum selama 40 menit. ESI Hg(II) tipe kawat berlapis berbasis kitosan menunjukkan harga faktor Nernst $-29,8$ mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi linier $10^{-4} - 10^{-1}$ M, limit deteksi $9,77 \times 10^{-5}$ M atau setara 26,53 ppm, dengan waktu respon 200 detik. Penelitian ini bertujuan untuk mengaplikasikan metode ESI Hg(II) tipe kawat berlapis berbasis kitosan pada pengukuran kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik. Hasilnya dibandingkan dengan metode standar spektrofotometri sinar tampak menggunakan uji t. Berdasarkan hasil uji t, pengukuran menggunakan metode potensiometri dengan ESI Hg^{2+} tipe kawat berlapis berbasis kitosan tidak berbeda secara bermakna ditunjukkan dari nilai $t_{\text{hitung}} < t_{\text{tabel}}$. Hasil validasi metode dan dihasilkan akurasi dan presisi yang baik yaitu sebesar 98,67% dan 94,33%. Oleh karena itu, metode ESI Hg^{2+} tipe kawat berlapis berbasis kitosan dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk pengukuran kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik.

Kata kunci: merkuri, potensiometri, ESI, kitosan, kosmetik, validasi.

ABSTRACT

Putra, Irwinda Grafiyan. 2014. Application of Potensiometric Method For Determination Level of Mercury in Cosmetic Samples Using Ion Selective Electrode Based On Chitosan. Final Assignment, Pharmacy Study Program, Faculty of Medicine, Brawijaya University. Supervisors: (1) Dr. Atikah, M.Si., Apt. (2) Dr. Hermin Sulistyarti.

A coated wire mercury ion selective electrode (Hg(II)-ISE) were prepared using chitosan as ionophore, supported by a mixture of polyvinylchloride (PVC) as polymer, dioctylphthalate (DOP) as plasticizer with ratio (% weight) of chitosan: PVC: DOP = 3: 39: 58 dissolved in tetrahydrofuran (THF) (1:3 w/v) solvent with 40 minutes of soaking time. This Hg(II)-ISE showed Nernst factor of -29,8 mV/decade of Hg(II) concentration under linier concentration range from 1×10^{-4} – 1×10^{-1} M, detection limit of measurement of $9,77 \times 10^{-5}$ M or 26,53 ppm, and response time of 200 seconds. The purpose of this study is to apply the Hg^{2+} - ISE on the determination of Hg^{2+} in cosmetic samples. The results obtained using Hg^{2+} - ISE were compared to those obtained by standard method visible spectrophotometry with reagent of dithizone. Based on the result of statistical t test, the measurement of Hg^{2+} ion using potentiometry method did not differ significantly with those obtained from visible spectrophotometry method with accuracy and precision values of 98,67% and 94,33%. Therefore, Hg^{2+} - ISE can be used as an alternative method for the measurement of Hg^{2+} level in cosmetic samples.

Keywords: mercury, potentiometric, ISE, chitosan, cosmetics, validation.

DAFTAR ISI

	Halaman
Judul.....	i
Halaman Pengesahan.....	ii
Halaman Persetujuan.....	iii
Kata Pengantar.....	iv
Abstrak.....	v
Abstract.....	vi
Daftar Isi.....	vii
Daftar Gambar.....	xi
Daftar Tabel.....	xii
Daftar Lampiran.....	xiii
Daftar Singkatan.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	6
1.3 Batasan Masalah.....	6
1.4 Tujuan Penelitian.....	7
1.5 Manfaat Penelitian.....	7
1.5.1 Manfaat Akademis.....	7
1.5.2 Manfaat Praktis.....	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Merkuri (Hg).....	8
2.1.1 Sifat Fisika dan Kimia.....	8
2.1.2 Penggunaan Merkuri dalam Kosmetik.....	9



2.1.3 Toksisitas Merkuri.....	10
2.2 Potensiometri.....	11
2.3 Elektroda Selektif Ion (ESI)	12
2.4 ESI Tipe Kawat Terlapis.....	13
2.5 Membran ESI.....	14
2.5.1 Kitosan.....	15
2.5.2 <i>Polyvinylchloride</i> (PVC).....	17
2.5.3 Dioktilftalat (DOP).....	17
2.5.4 Tetrahidrofuran (THF).....	18
2.6 Pengukuran ESI.....	19
2.7 Analisis dengan Metode Spektrofotometri Sinar Tampak Menggunakan Pereaksi Ditizon.....	21
2.7.1 Ditizon.....	22
2.8 Validasi metode analisis.....	23
2.8.1 Ketepatan (Akurasi).....	23
2.8.2 Ketelitian (Presisi).....	24
BAB III KERANGKA KONSEP PENELITIAN	
3.1 Kerangka Konsep Penelitian.....	28
3.2 Hipotesis.....	29
BAB IV METODE PENELITIAN	
4.1 Rancangan Penelitian.....	30
4.2 Tempat Dan Waktu Penelitian.....	30
4.3 Alat Dan Bahan.....	30
4.3.1 Alat.....	30
4.3.2 Bahan.....	31
4.4. Prosedur Penelitian.....	31
4.4.1 Preparasi Larutan.....	31



4.4.1.1 Pembuatan ESI Larutan Induk Merkuri.....	31
4.4.1.2 Pembuatan Larutan Baku Merkuri.....	32
4.4.1.3 Pembuatan Larutan NaOH 0,1 M.....	32
4.4.2 Pembuatan ESI Hg^{2+} Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan.....	32
4.4.2.1 Preparasi Kitosan Cair pH 5.....	32
4.4.2.2 Pembuatan Membran ESI Hg^{2+} Berbasis Kitosan.....	33
4.4.2.3 Pembuatan ESI Hg^{2+} Tipe Kawat Terlapis.....	33
4.4.2.4 Pelapisan Membran ESI Hg^{2+} Tipe Kawat Terlapis.....	34
4.5 Validasi Metode.....	34
4.5.1 Preparasi Sampel Kosmetik.....	34
4.5.2 Pembuatan Kurva Baku Larutan $HgCl_2$ Metode Potensiometri.....	35
4.5.3 Uji Kualitatif Sampel Sediaan Kosmetik.....	35
4.5.4 Penentuan Kadar Hg^{2+} dalam Sampel Kosmetik dengan Metode Potensiometri.....	36
4.5.5 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum	36
4.5.6 Pembuatan Kurva Baku Merkuri dengan Metode Spektrovotometri Sinar Tampak dengan Pereaksi Ditizon	36
4.5.7 Penentuan Kadar Merkuri Menggunakan Metode Spektrofotometri Sinar Tampak dengan Pereaksi Ditizon.....	37
4.6 Analisa Data.....	37
4.6.1 Uji Presisi dan Akurasi.....	37
4.6.2 Uji t.....	38

BAB V HASIL PENELITIAN DAN ANALISA DATA

5.1 Pembuatan ESI Hg^{2+} Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan.....	39
5.1.1 Konstruksi ESI Hg^{2+}	39
5.2 Penentuan Kadar Merkuri dalam Sampel.....	44
5.2.1 Uji Kualitatif.....	44

5.2.2 Preparasi Sampel..... 45

5.3 Validasi Metode Analisis..... 46

BAB VI Pembahasan

6.1 Aplikasi Metode Potensiometri Menggunakan ESI Berbasis Kitosan Untuk Penentuan Kadar Merkuri dalam Sampel Kosmetik..... 48

6.2 Validasi Metode Analisis..... 50

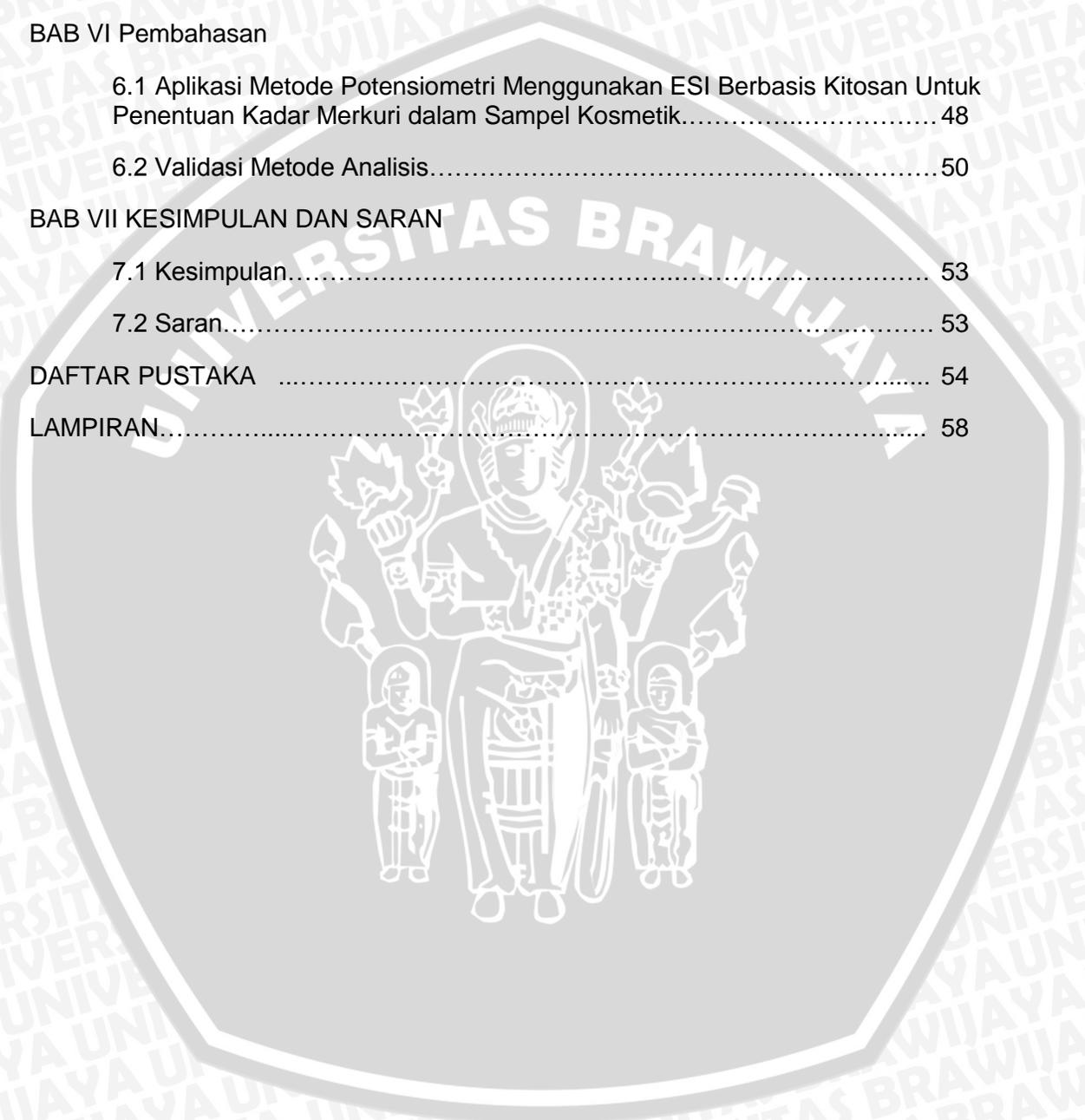
BAB VII KESIMPULAN DAN SARAN

7.1 Kesimpulan..... 53

7.2 Saran..... 53

DAFTAR PUSTAKA 54

LAMPIRAN..... 58



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Kosmetik telah digunakan sejak lama oleh manusia baik untuk tujuan kesehatan maupun kecantikan. Definisi kosmetika menurut Peraturan Menteri Kesehatan No.1175/MENKES/PERNIII/2010 adalah sebagai berikut: Kosmetika adalah bahan atau sediaan yang dimaksudkan untuk digunakan pada bagian luar tubuh manusia (epidermis, rambut, kuku, bibir dan organ genital bagian luar) atau gigi dan membran mukosa mulut terutama untuk membersihkan, mewangikan, mengubah penampilan dan atau memperbaiki bau badan atau melindungi atau memelihara tubuh pada kondisi baik. Dari pengertian tersebut, tujuan dari pemakaian kosmetik semakin berkembang menjadi barang yang sangat penting untuk keindahan tubuh manusia.

Pada era modern seperti sekarang ini, persaingan bisnis di bidang industri kosmetik sangat ketat. Tuntutan konsumen yang menginginkan produk kosmetik yang memiliki efek cepat dalam mempercantik tubuh, memicu perusahaan kosmetik untuk mengembangkan produk kosmetiknya menjadi produk yang memiliki kelebihan dibandingkan dengan produk pesaing lainnya. Salah satunya dengan menambahkan merkuri (Hg) ke dalam produk pemutih kulit sehingga produk krim pemutih tidak lagi bersifat mencerahkan kulit, namun produk pemutih kulit yang telah

ditambahkan merkuri tersebut dapat memutihkan kulit dalam waktu singkat yang sebenarnya justru akan membahayakan tubuh manusia.

Di Indonesia, kasus penggunaan kosmetik yang mengandung logam berbahaya cukup tinggi. Berdasarkan hasil pengawasan Badan POM di seluruh Indonesia pada tahun 2012 sampai dengan bulan Oktober ditemukan **48 kosmetika yang mengandung bahan berbahaya dan dilarang**. Temuan kosmetika yang mengandung bahan berbahaya dan dilarang selama 5 tahun terakhir mengalami **penurunan dari 3,19% menjadi 0,42% temuan** dari jumlah produk yang disampling. Pada 2008 jumlah temuan 3,19% dari produk yang disampling; 2009 jumlah temuan 1,49% ; tahun 2010 jumlah temuan 0,86%; tahun 2011 jumlah temuan 0,70%; dan tahun 2012 jumlah temuan 0,42% (Siaran Pers Kosmetik Berbahaya, 2013).

Pada tahun 2013, Badan Pengawas Obat dan Makanan (Badan POM) kembali merilis 17 produk kosmetik mengandung bahan berbahaya. Ketujuh belas produk ini berasal dari seluruh Indonesia dan merupakan hasil sampling dari 24 ribu produk kosmetik (Widiyani, 2013). Penggunaan merkuri untuk bahan tambahan pada kosmetik sebenarnya telah diatur oleh BPOM pada peraturan BPOM tahun 2011 yang menyebutkan bahwa persyaratan cemaran logam berat merkuri dalam kosmetik tidak lebih dari 1mg/kg atau 1mg/L (1ppm) (BPOM¹). Dijelaskan selanjutnya bahwa kadar maksimal merkuri adalah 0,007% dalam berbagai campuran merkuri atau garam merkuri (BPOM²,2011).

Merkuri yang ditambahkan pada produk kosmetik kebanyakan dalam bentuk garam merkuri. Bentuk garam merkuri pada kosmetik dapat terabsorpsi dalam jaringan. Absorpsi merkuri pada jaringan kulit dapat menghambat pembentukan melanin sehingga kulit menjadi lebih putih. Ikatan merkuri dengan asam amino tirosin dapat mengganggu proses metabolisme asam amino tirosin sehingga melanin tidak terbentuk. Di dalam jaringan, garam merkuri dapat diubah menjadi ion merkuri yang memiliki efek toksik (Broussard *et al.*, 2002).

Kontak pada kulit akibat penggunaan krim pemutih yang mengandung garam merkuri dapat menimbulkan pigmentasi, rasa terbakar dan dapat menyebabkan toksisitas sistemik. Efek utama dari paparan inorganik merkuri yang terkandung pada sabun dan krim pemutih adalah kerusakan ginjal. Merkuri pada produk pemutih kulit juga dapat menyebabkan ruam kulit, menimbulkan luka parut, dan juga dapat mengurangi pertahanan kulit untuk mencegah infeksi bakteri dan jamur. HgCl_2 dapat menyebabkan iritasi kulit sedangkan merkuri fulminat dan merkuri sulfida menyebabkan dermatitis kontak (BPOM³, 2004).

Beberapa metode standar yang dapat digunakan untuk mendeteksi kandungan merkuri adalah spektrofotometri serapan atom (*Atomic Absorption Spectrometry*), spektrofotometri UV, dan spektrofotometri sinar tampak. Metode spektrofotometri sinar tampak menggunakan panjang gelombang 460-480 nm. Metode ini diketahui memiliki akurasi yang tinggi, sensitif untuk konsentrasi kecil, membutuhkan waktu analisis yang singkat, sehingga cocok untuk analisis logam berat yang akurat (Syafnir dan Putri, 2011). Namun ada beberapa kelemahan pada metode analisis menggunakan spektrofotometri, yaitu biaya operasional tinggi, harga

peralatan mahal, memerlukan tenaga yang terlatih dalam pengoperasian alat, serta harus dilakukan di dalam laboratorium sehingga kurang cocok untuk analisis lapangan (Gandjar dan Rohman, 2009). Melihat kekurangan dari metode tersebut, diperlukan upaya untuk mengatasi masalah itu dengan mengupayakan alat sensor yang bersifat portable, murah, sederhana dan dapat digunakan secara berkelanjutan namun tetap mempunyai sifat sensitif dan selektif.

Dalam beberapa tahun terakhir, telah dikembangkan beberapa metode baru sebagai metode penentuan kadar merkuri dalam kosmetik. Elektroda selektif ion (ESI) adalah salah satu metode yang dikembangkan. Metode ini adalah perluasan dari teknik elektroanalitik. ESI merupakan suatu metode potensiometri yang pelaksanaan analisisnya cepat, mudah dan tidak membutuhkan sampel dalam jumlah yang banyak terutama untuk ESI tipe kawat terlapis sehingga sangat cocok untuk analisis di lapangan. Metode ESI memiliki presisi yang cukup tinggi ($<1\%$) sehingga mampu mendeteksi keberadaan ion dengan cepat dan tepat (Laksmanariyah, 1976). Dalam penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Ayuningtyas tahun 2012 telah dilakukan pembuatan dan optimasi elektroda selektif ion merkuri berbasis kitosan untuk mengukur kadar merkuri dalam sediaan kosmetik. Optimasi ESI Hg^{2+} yang dilakukan meliputi optimasi perbandingan komposisi membran dan lama waktu perendaman membran dalam larutan HgCl_2 0,25 M pada waktu 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit. Serta Karakterisasi sifat dasar ESI Hg^{2+} yang meliputi faktor *Nernst*, rentang konsentrasi linier, batas deteksi, dan waktu respon. Hasil penelitian menunjukkan perbandingan komposisi optimum membran ESI Hg^{2+} ini yaitu kitosan : PVC : DOP sebesar 3 : 39 : 58 (%b/b) dengan waktu perendaman

optimum selama 40 menit. ESI Hg^{2+} yang dibuat bersifat *Nerstian* dengan nilai faktor Nernst sebesar 29,35 mV/dekade konsentrasi dan koefisien regresi (R^2) = 0,923. Rentang konsentrasi linier 10^{-4} – 10^{-1} M, batas deteksi $7,99 \times 10^{-8}$ M atau 0,022 ppm, dan waktu respon 200 detik. Namun pada penelitian tersebut belum diaplikasikan terhadap sampel kosmetik. Oleh karena itu, perlu dilakukan aplikasi pengukuran kadar merkuri dalam sediaan kosmetik dengan metode potensiometri menggunakan elektroda selektif ion berbasis kitosan terhadap sampel kosmetik. Hasil pengukuran kadar merkuri dengan metode potensiometri menggunakan elektroda selektif ion tersebut kemudian akan dibandingkan dengan metode standar yaitu spektrofotometri.

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya (Harmita, 2004). Validasi metode sangat penting dilakukan karena dengan melakukan validasi dapat diketahui tingkat kepercayaan yang dihasilkan dari suatu metode pengujian. Parameter yang digunakan untuk validasi metode adalah uji presisi dan akurasi. Uji presisi dan akurasi digunakan sebagai parameter untuk menguji kualitas ESI sebagai alat pengukuran. Untuk mengetahui apakah metode potensiometri (ESI) dan metode spektrofotometri memberikan hasil yang tidak jauh berbeda, dilakukan uji statistic menggunakan uji t.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah penelitian Aplikasi Metode Potensiometri Untuk Pengukuran Kadar Merkuri Dalam Sediaan Kosmetik Menggunakan Elektroda Selektif Ion Berbasis Kitosan adalah :

1. Apakah metode potensiometri elektroda selektif ion dapat diaplikasikan dan memenuhi parameter – parameter validasi (akurasi dan presisi) dibandingkan metode standar spektrofotometri sinar tampak dengan pereaksi ditizon untuk penetapan kadar merkuri dalam kosmetik?
2. Apakah pengukuran menggunakan metode potensiometri menggunakan elektroda selektif ion memberikan hasil yang tidak beda nyata dibandingkan dengan metode spektrofotometri sinar tampak dengan pereaksi ditizon untuk penetapan kadar merkuri dalam kosmetik?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah yang ditetapkan pada penelitian ini adalah:

1. Komposisi bahan penyusun membran yang digunakan adalah kitosan: PVC: DOP = 3 : 39 : 58 (%b/b).
2. Pengukuran potensial menggunakan ESI dilakukan pada pH 6 dan temperatur 20-30 °C dengan waktu respon 200 detik.
3. Parameter validasi yang digunakan adalah presisi (ketelitian), akurasi (ketepatan), dan uji statistik *t student*.
4. Sampel kosmetik yang digunakan sebagai sampel uji adalah sampel krim wajah yang dijual di kota malang.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mengaplikasikan hasil penelitian metode ESI Hg(II) untuk pengukuran kadar merkuri dalam sampel kosmetik.
2. Mengetahui data validasi dari perbandingan hasil pengukuran metode potensiometri menggunakan ESI berbasis kitosan dibandingkan dengan metode standar spektrofotometri sinar tampak menggunakan pereaksi ditizon.

1.5 Manfaat Penelitian

1.5.1 Manfaat Akademis

Menambah pengetahuan dan wawasan dalam penerapan metode penelitian pada dunia farmasi analisis, khususnya pada analisis kosmetik.

1.5.2 Manfaat Praktis

Memberikan informasi tentang pengukuran kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik menggunakan elektroda selektif ion berbasis kitosan sebagai metode alternatif dalam metode pengukuran kadar merkuri yang mudah dan murah serta menghasilkan data-data yang secara statistik dapat dipertanggungjawabkan dengan batasan-batasan nilai yang sesuai dengan standar yang berlaku.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Merkuri

Merkuri (Hg) atau yang juga dikenal sebagai air raksa merupakan salah satu jenis logam yang banyak ditemukan di alam. Logam jenis ini tersebar dalam batu-batuan, biji tambang, tanah, air dan udara sebagai senyawa anorganik dan organik. Kadar merkuri dalam tanah, air dan udara umumnya relatif rendah. Beberapa aktivitas manusia dapat meningkatkan kadar ini, misalnya aktivitas penambangan. Pekerja tambang yang mengalami paparan merkuri terus-menerus dengan kadar 0,05 Hg mg/m³ menunjukkan gejala non spesifik berupa neurastenia, sedangkan pada kadar 0,1 – 0,2 mg/m³ menyebabkan tremor. Dosis fatal garam merkuri adalah 1 gr (BPOM³, 2004).

2.1.1 Sifat Fisika dan Kimia

Merkuri merupakan logam yang dalam keadaan normal berbentuk cairan berwarna abu-abu, tidak berbau dengan berat molekul 200,59. Tidak larut dalam air, alkohol, eter, asam hidroklorida, hidrogen bromida dan hidrogen iodide; Larut dalam asam nitrat, asam sulfurik panas dan lipid. Tidak tercampurkan dengan oksidator, halogen, bahan-bahan yang mudah terbakar, logam, asam, logam *carbide* dan *amine* (Zainiati, 2012).

Bentuk kimia merkuri mempengaruhi proses pengendapannya. Secara umum bentuk merkuri dibagi menjadi tiga, yaitu (Hammond dan Belilers, 1980 ; Alfian, 2006) :

1. Unsur Merkuri (Hg^0)

Bentuk ini memiliki tekanan uap yang tinggi dan sulit larut dalam air. Kelarutan dalam air pada suhu kamar sekitar 60 mg/l dan dalam lipida adalah 5-50 mg/l.

2. Merkuri Anorganik (Hg^{2+} dan Hg_2^{2+})

Hg^{2+} lebih reaktif diantara dua tahapan pengoksidaan. Ion ini dapat membentuk kompleks dengan ligan organik terutama golongan sulfhidril. HgCl_2 adalah contoh pembentukan kompleks dengan ligan organik sehingga sangat larut dalam air dan sangat toksik. Sedangkan bentuk HgCl tidak larut dan kurang toksik.

3. Merkuri Organik

Salah satu contoh senyawa merkuri yang terikat pada satu logam karbon adalah metil merkuri. Dalam bentuk senyawa ini, jalur utama untuk penyerapannya adalah saluran pernafasan. Karena sifatnya yang larut lipid, senyawa ini dapat mengendap dan terakumulasi hingga 80%.

2.1.2 Penggunaan Merkuri dalam Kosmetik

Merkuri umum digunakan sebagai bahan tambahan pada sabun dan krim pemutih wajah. Merkuri juga ditemukan pada kosmetik jenis lain, diantaranya mascara dan produk pembersih *makeup*. Sabun dan krim pemutih banyak

digunakan di negara asia dan afrika. Kosmetik bermerkuri juga populer digunakan pada populasi kulit gelap di eropa dan amerika utara. Garam merkuri menghambat pembentukan melanin sehingga dapat memutihkan kulit. Merkuri yang digunakan pada kosmetik terdiri dari dua bentuk, yaitu bentuk inorganik dan organik. Merkuri inorganik digunakan pada sabun dank krim pemutih. Sedangkan mekuri organik banyak digunakan sebagai bahan pengawet kosmetik pada *makeup* dan mascara (WHO, 2011).

2.1.3 Toksisitas Merkuri

Kontak pada kulit akibat penggunaan krim pemutih yang mengandung garam merkuri dapat menimbulkan pigmentasi, rasa terbakar dan dapat menyebabkan toksisitas sistemik. Efek utama dari paparan inorganik merkuri yang terkandung pada sabun dank krim pemutih adalah kerusakan ginjal. Merkuri pada produk pemutih kulit juga dapat menyebabkan ruam kulit, menimbulkan luka parut, dan juga dapat mengurangi pertahanan kulit untuk mencegah infeksi bakteri dan jamur. Efek yang lainnya adalah kecemasan, depresi, dan neuropati. Garam merkuri HgCl_2 dapat menyebabkan iritasi kulit sedangkan merkuri fulminat dan merkuri sulfida menyebabkan dermatitis kontak. Dampak lain dari merkuri yaitu dapat menyebabkan *Pink's disease* pada anak-anak yang ditandai dengan adanya rash eritematosus, febris, splenomegali, iritabilitas dan hipotonia (BPOM³, 2004).

Beberapa efek toksik paparan merkuri pada dosis rendah menurut hasil penelitian disebutkan dapat berefek pada beberapa organ orang dewasa, yaitu pada system syaraf seperti kehilangan memori, termasuk Alzheimer seperti demensia, hipoestesia, ataksia, tremor, berkurangnya pendengaran dan penglihatan,

terganggunya sensoris, dan kelelahan. Pada anak – anak dapat menyebabkan kesulitan berbicara, berkurangnya daya ingat, dan autisme. Pada sistem motoris, dapat menyebabkan berkurangnya kekuatan otot, meningkatnya kelelahan. Peningkatan level plasma kreatinin, perubahan homeostasis pada sistem kardiovaskular, berkurangnya sistem imun, dan berkurangnya fertilitas pada pria dan wanita adalah toksisitas lain dari merkuri (Zahir *et.al*, 2005).

Neurotoksisitas pada serebelum akibat merkuri pada dosis tinggi berhubungan dengan berkurangnya fungsi motorik. Ion merkuri dikenal sebagai agen pengikat tiol paling kuat. Merkuri secara intraseluler berikatan dengan residu tiol dari protein secara partikular glutathion dan sistein menghasilkan inaktivasi dari sulfur dan memblok enzim, kofaktor dan hormon. Ion merkuri berinteraksi secara molekular dengan grup sulfhidril pada molekul albumin, metalothionein, glutation, dan sistein mempunyai implikasi pada mekanisme di ginjal dan toksisitas neuronal (Zahir *et al.*, 2005).

2.2 Potensiometri

Pengukuran kuantitatif dalam analisis kimia banyak yang didasarkan pada elektrokimia . Analisis secara elektrokimia secara umum dapat dibedakan menjadi dua kategori yaitu potensiometri (berdasarkan potensial sel) dan voltametri (berdasarkan arus sel). Dasar metode potensiometri adalah membuat sel elektrik dari analit suatu larutan sehingga perbedaan potensial sel tersebut berkaitan dengan konsentrasi larutan (Rouessac, 2007).

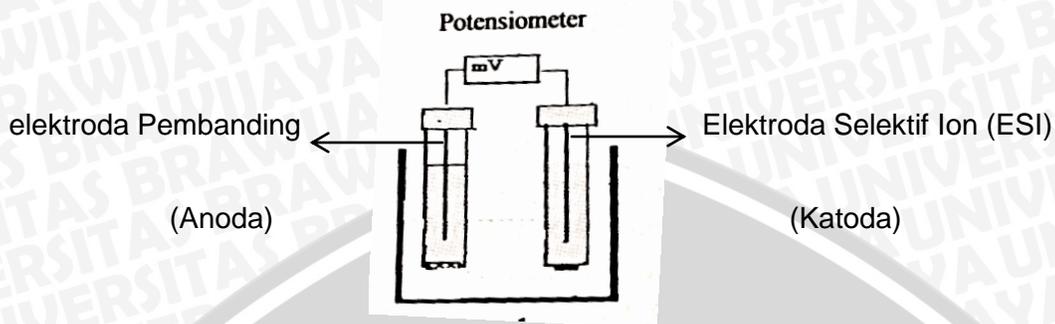
Metode potensiometri memerlukan setidaknya dua macam elektroda, yaitu elektroda referensi eksternal yang memiliki potensial konstan dan elektroda selektif ion atau biasa disebut sebagai elektroda referensi internal yang digunakan untuk pengukuran dan dipisahkan dari larutan oleh suatu membran (Wang, 2001).

Metode potensiometri dapat digunakan sebagai salah satu metode pengukuran konsentrasi larutan. pengukuran konsentrasi berhubungan dengan potensial sel dan konsentrasi ion-ion tertentu dalam larutan yang dapat dijelaskan melalui persamaan *Nerst*. Persamaan *Nerst* menyatakan hubungan antara potensial relatif suatu elektroda ion logam dan konsentrasi ion yang sesuai dalam larutan (Khopkar 1990).

2.3 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektroda Selektif Ion (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).

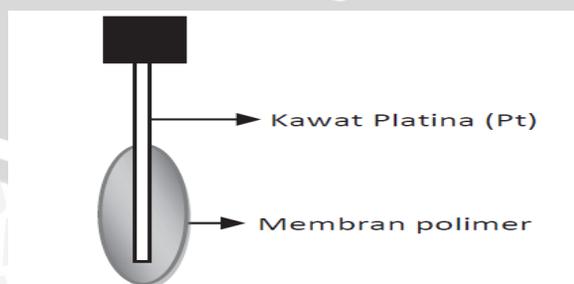
Analisis suatu larutan menggunakan ESI dilakukan melalui pengukuran potensial sel elektrokimia yang terdiri dari dua elektroda, yaitu elektroda pembanding yang bertindak sebagai anoda dan elektroda selektif ion yang bertindak sebagai katoda. Skema analisis suatu larutan menggunakan ESI ditunjukkan pada gambar 2.1 (Brian, 1997 ; Listiyawati, 2010).



Gambar 2.1 Skema pengukuran menggunakan ESI

2.4 ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI kawat berlapis adalah sebuah tipe elektroda selektif ion yang menggabungkan elektroaktif khusus dalam polimer tipis secara langsung pada konduktor logam. ESI tipe kawat berlapis mengganti sistem pembanding dalam dengan menggunakan konduktor logam yang bersifat inert. Konduktor logam yang digunakan dalam ESI kawat berlapis pada umumnya adalah kawat platina. Konduktor logam lain yang bisa digunakan adalah perak, tembaga dan grafit. ESI kawat berlapis dibuat dengan mencelupkan sebuah kawat logam dalam membran dengan komposisi tertentu. Konstruksi ESI tipe kawat berlapis sederhana ditunjukkan pada gambar 2.2 (Wygladacs, 2005).



Gambar 2.2 Konstruksi ESI tipe kawat berlapis

2.5 Membran ESI

Membran selektif ion adalah komponen dasar dari semua metode potensiometri sensor ion. Membran pada ESI terdiri dari suatu lapisan yang memisahkan dua fasa. Membran selektif ion ini lebih peka terhadap ion tertentu dibandingkan dengan campuran bermacam-macam ion pada sampel (Wroblewski, 2005). ESI terdiri dari membran yang responsif secara selektif terhadap suatu ion tertentu (Khopkar, 1990). 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).

ESI membran padat menggunakan bahan berupa kristal tunggal, pelet polikristal atau kristal campuran. Kelemahan ESI bermembran padat adalah membran yang dihasilkan bersifat rapuh sehingga mudah larut dalam proses pengadukan yang cepat (Bailey, 1976). ESI bermembran cair menggunakan bahan elektroaktif cair dan komponen elektroaktifnya adalah suatu senyawa netral atau senyawa bermuatan, sering disebut penukar ion cair. Pada umumnya, membran cair penukar ion memiliki sifat tidak larut dalam larutan analit, mudah menguap, tidak bercampur dengan air dan suatu reagen yang bersifat sebagai pengekstraksi melalui mekanisme khelat (Atikah, 1994).

Supaya memiliki sensitivitas dan selektivitas yang baik terhadap ion yang disensor, membran selektif ion harus memiliki sifat: hidrofobik dan mempunyai tetapan dielektrik tinggi, menghantarkan listrik meskipun kecil yang ditimbulkan oleh

migrasi ion-ion, dapat bereaksi dengan ion analit secara selektif melalui tiga tipe ikatan yaitu: pertukaran ion, kompleksasi dan kristalisasi, bersifat lentur sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi (Laksminarayaniah, 1976).

Membran elektroda 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 PVC sebagai matriks polimer, DOP sebagai pemlastis, dan THF sebagai pelarut polimer (Ayuningtyas, 2012).

2.5.1 Kitosan

Kitosan merupakan polimer yang tersusun dari kopolimer dari glukosamin dan N-asetilglukosamin. Struktur kitosan seperti diilustrasikan pada 2.4 disebut juga poli (1,4)-2-amina-2-deoksi- β -D-glukosa (Kurniasih dan Kartika, 2011). Kitosan adalah senyawa biopolimer yang diturunkan dari kitin, yaitu senyawa dengan struktur homopolimer P-(1-4) N-asetil-D-glucosamine. Kitin terdapat secara luas pada hewan-hewan invetabrata di laut, serangga, jamur dan juga ragi. Umumnya cangkang dari hewan laut mengandung 30- 40% protein, 30-50% kalsium karbonat dan kalsium fosfat, dan 20-30% kitin. Kitin terdapat pada hampir semua hewan laut berkulit keras seperti udang, kepiting dan lobster (Sofia,dkk., 2010).

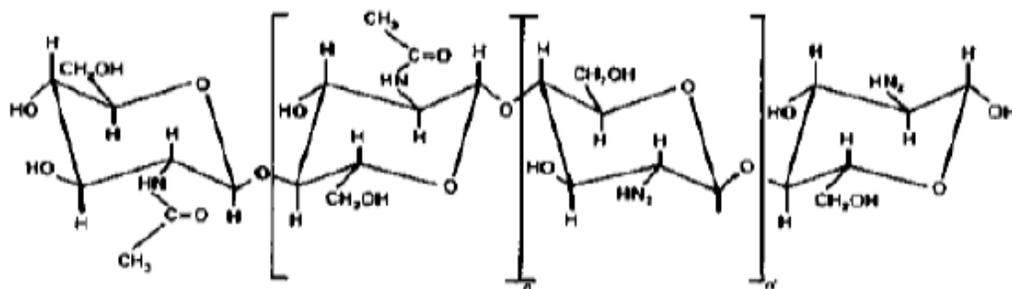
Kitin dan kitosan mempunyai struktur kimia yang sama. Kitin terdiri dari rantai lurus asetil-glukosamin, sedangkan kitosan diperoleh melalui pemutusan gugus asetil ($\text{CH}_3\text{-CO}$). Proses pemutusan ini disebut dengan deasetilasi. Perbedaan

utama antara kitin dengan kitosan adalah kandungan asetil dari polimernya. Kitosan adalah turunan kitin yang paling banyak kegunaannya.

Kitosan memiliki karakteristik kimia diantaranya adalah (Jones, 2004):

1. Memiliki kandungan atom nitrogen yang banyak.
2. Memiliki rapat muatan tinggi pada pH < 6,5.
3. Bersifat kationik polimer, membentuk gel, dan polianion.
4. Dapat membentuk kelat dengan logam.
5. Mempunyai gugus amin dan hidroksil yang reaktif.
6. Pada permukaannya dapat melekat muatan negatif.

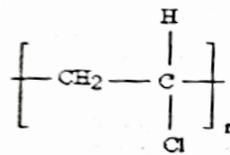
Kitosan yang diperoleh dari hasil deasetilasi kitin berbentuk serbuk putih yang tidak larut dalam air, tetapi dapat larut dan tidak terdegradasi dalam larutan asam asetat dan asam formiat yang encer dengan membentuk larutan viskos pada pH di bawah 6,5. Kitosan mempunyai bobot molekul yang relatif tinggi sekitar $1,2 \times 10^5$ Da, tergantung pada degradasi selama proses deasetilasi, dan mempunyai titik lebur $134,5^\circ\text{C}$. Kitosan tidak beracun dan mudah terbiodegradasi (sofia., dkk, 2010). Kitosan mempunyai struktur sebagai pada gambar 2.3 berikut.



Gambar 2.3 Struktur Kitosan (Kurniasih dan Kartika, 2011).

2.5.2 Polyvinylchloride

Polyvinylchloride (PVC) merupakan suatu polimer yang digunakan sebagai bahan pendukung dalam pembuatan membran. PVC digunakan sebagai bahan pendukung karena memiliki sifat kuat, inert, tidak mudah menguap, berpori-pori kecil, dan tahan terhadap pelarut. PVC yang banyak terdapat diperdagangkan umumnya amorf, ataktik, memiliki segmen kristalin sindiotaktik, dan memiliki temperature transisi gelas (T_g) relatif tinggi yaitu 80°C . Derajat kristalinitas dari PVC dibutuhkan agar membran bersifat *permeable* dan fleksibel, juga menunjukkan stabilitas yang baik terhadap bahan kimia dan air (Kesting,1985). Struktur PVC tercantum pada gambar 2.4 (Anonymous, 2013).



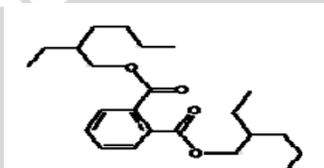
Gambar 2.4 Struktur Polyvinylchloride (PVC)

Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC. PVC memiliki fungsi sebagai matriks polimer (Faridbod *et al*, 2008). Matriks PVC digunakan karena memberikan kekuatan mekanik dan dapat memfasilitasi proses difusi ion analit ke bagian sisi aktif membran (Wang, 2011). PVC juga diketahui merespon terhadap kation seperti Hg^{2+} (Lakshminarayanaiah, 1976).

2.5.3 Dloktilftalat (DOP)

DOP merupakan senyawa organik yang memiliki rumus kimia $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$ dan struktur molekul seperti pada gambar 2.5.

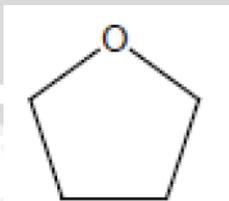
Molekul DOP mempunyai satu cincin aromatis dan dua ikatan ester dengan dua gugus hidrokarbon dengan delapan buah atom karbon (oktil). DOP tidak larut dalam air dan memiliki stabilitas yang baik terhadap ultraviolet, panas serta resistensi terhadap hidrolisis. DOP lazim digunakan sebagai bahan plastizicer dalam industri plastik, khususnya industri PVC. Fungsi DOP sebagai bahan pemlastis untuk memberikan fleksibilitas lebih dalam polimer (Yulindo, 2008).



Gambar 2.5 Struktur Dioktil Ftalat

2.5.4 Tetrahidrofuran (THF)

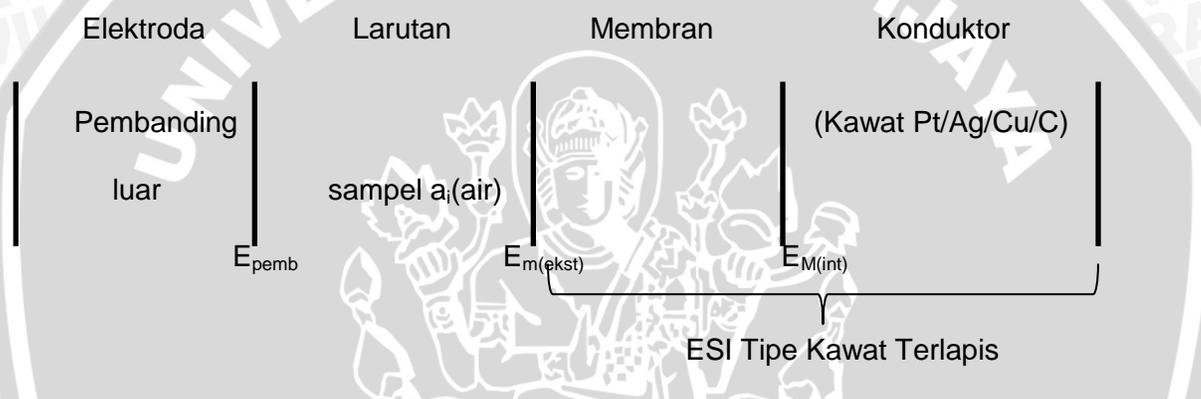
THF merupakan cairan tidak berwarna, bersifat volatil, memiliki aroma mirip eter atau aseton, larut dalam air atau larutan organik, mudah terbakar, dan mengalami dekomposisi karena panas. THF mempunyai titik didih 65°C – 66°C , berat molekul 72,10, dan tetapan dielektrik 7,6. Rumus kimia THF adalah $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ dengan struktur kimia seperti pada gambar 2.6. THF sering digunakan untuk melarutkan karet dan dalam ilmu polimer THF digunakan juga sebagai pelarut untuk PVC. Di bawah ini adalah gambar struktur kimia dri THF (Dannan *et al.*, 2012).



Gambar 2.6 Struktur Kimia THF

2.6 Pengukuran ESI

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 (Bailey, 1976). Adapun skema pengukuran ion menggunakan ESI tipe kawat terlapis dapat dilihat pada gambar 2.7 (IUPAC, 1997).



Gambar 2.7 Skema sel pengukuran ESI tipe kawat terlapis

Perbedaan potensial di sekitar membran merupakan beda potensial pada antarmuka membran-larutan. Potensial membran adalah potensial listrik yang timbul pada antarmuka membran yang memisahkan 2 larutan elektrolit (Lakshminarayah, 1976). Respon potensial ESI terjadi jika ion dapat menembus batas antarmuka dua fasa sehingga akan terjadi kesetimbangan elektrokimia, menyebabkan timbulnya beda potensial yang disebabkan oleh gradien konsentrasi. Beda potensial yang terukur dapat dinyatakan dengan persamaan *Nerst* pada persamaan 2.1

$$E_{sel} = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_i \dots\dots\dots(2.1)$$

Keterangan:

E = beda potensial sel, E° = potensial elektroda standar, a_i = aktivitas ion analit,
 n = muatan ion yang ditentukan, R = tetapan gas ideal ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = suhu
 (K), F = tetapan Faraday ($96,485 \text{ C/mol}$)

Pengukuran pada ESI adalah aktivitas ion, bukan merupakan konsentrasi ion dalam larutan. Aktivitas merupakan konsentrasi efektif ion. Aktivitas ion dipengaruhi oleh koefisien aktivitas ion (γ) dalam larutan. Hal tersebut dapat dirumuskan sesuai dengan persamaan 2.2.

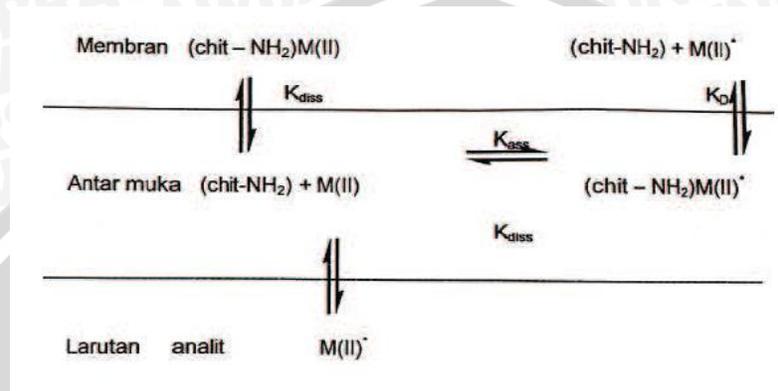
$$\alpha = \gamma [i] \dots\dots\dots (2.2)$$

Pada larutan encer, aktivitas ion biasanya sebanding dengan konsentrasi ion karena koefisien aktivitas ion dalam larutan sama dengan satu, sehingga persamaan *Nerst* di atas (2.1) dapat ditulis menjadi sebagai persamaan 2.3.

$$E_{\text{sel}} = E^{\circ} + 2,303 \frac{RT}{nF} \log [i] \dots\dots\dots (2.3)$$

Pada saat digunakan dalam pengukuran, sisi luar membran ESI mengalami kontak dengan larutan yang mengandung ion yang dianalisis dan bagian dalamnya kontak dengan larutan yang mempunyai aktivitas ion tetap yang mengadakan kontak dengan elektroda pembandng yang sesuai (Laitenan dan Harris, 1975). Pada sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung 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 pertukaran ion larutan analit dengan ion bebas membran, sehingga menyebabkan terjadinya kesetimbangan elektrokimia dan timbul

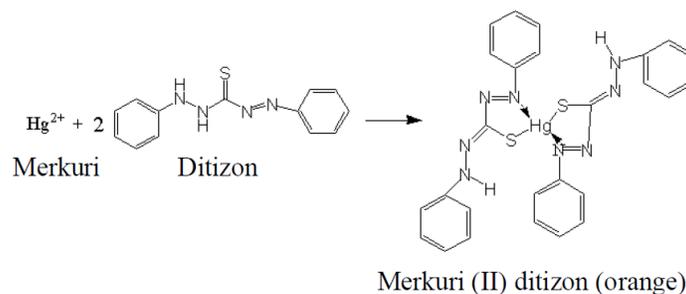
respon potensial elektroda selektif ion. Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran dalam larutan dijelaskan pada gambar 2.8 (Bailey, 1976; Kunusa, 2011)



Gambar 2.8 Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran

1.7 Analisis dengan Metode Spektrofotometri Sinar Tampak Menggunakan Pereaksi Ditizon

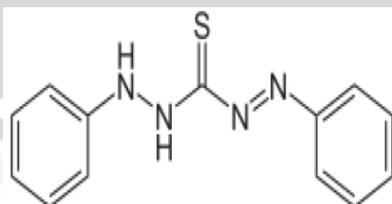
Metode standar yang digunakan untuk mendeteksi kandungan merkuri adalah AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*), spektrofotometri UV, dan spektrofotometri sinar tampak. Pada metode standar spektrofotometri sinar tampak, analisa merkuri didasarkan pada pembentukan kompleks Hg^{2+} - ditizon, Hg^{2+} diekstraksi dengan ditizon dalam pelarut kloroform pada suasana asam. Metode ini bisa digunakan untuk mengukur ion Hg^{2+} dari konsentrasi 0,01-2 $\mu\text{g/L}$ (Grenberg *et.al*, 2012). Reaksi pembentukan kompleks merkuri adalah kompleks Hg^{2+} - ditizon yang berwarna orange yang stabil dalam kondisi asam ditunjukkan seperti pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Reaksi antara ditizon dengan Hg^{2+} (Paci, *et.al*, 2000)

1.7.1 Ditizon

Ditizon (H_2Dz , *diphenylthiocarbazone*, *3-mercpto-1,diphenylformazane*) adalah salah satu reagen organik utama pada spektrofotometri. Ditizon tidak larut dalam larutan air pada $\text{pH} < 7$ dan larut dalam media basa. Ditizon merupakan reagen yang sensitif untuk penentuan Pb, Zn, Cd, Ag, Pd, Hg, Cu, Bi, dan logam lainnya. Ditizon larut membentuk warna hijau dengan karbon tetra klorida (CCl_4), kloroform (CHCl_3), hidrokarbon, dan alkohol. Kompleks ditizon dengan logam Pt, Pd, Ag, Hg dan Cu stabil pada kondisi asam kuat dan lebih stabil dalam pelarut kloroform dibandingkan dalam karbon tetraklorida. Ditizon merupakan salah satu zat pengkelat yang menunjukkan sensitivitas dan selektivitas yang relatif baik terhadap Hg^{2+} dalam medium asam (Paci, *et.al*, 2000). Struktur ditizon ditunjukkan pada gambar 2.10.



Gambar 2.10 Struktur ditizon (Lundblad dan macdonald, 2010)

1.8 Validasi metode analisis

Validasi metoda analisis menurut Harmita, 2004 didefinisikan sebagai suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. Validasi biasanya dilakukan untuk metode analisa yang baru dibuat atau dikembangkan. Menurut *United States Pharmacopeia* (USP), 2007, terdapat 8 parameter dalam validasi metode analisis, yaitu presisi, akurasi, batas deteksi, batas kuantifikasi, spesifisitas, linieritas, rentang, dan ketahanan. Kualitas ESI sebagai alat pengukuran dapat diuji dengan parameter validasi. Parameter yang digunakan untuk validasi ESI adalah ketepatan dan ketelitian.

2.8.1 Ketepatan (Akurasi)

Ketepatan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Ketepatan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Ketepatan hasil analisis sangat tergantung kepada sebaran kesalahan sistematis di dalam keseluruhan tahapan analisis. Oleh karena itu, untuk mencapai kecermatan yang tinggi hanya dapat dilakukan dengan cara mengurangi kesalahan sistematis seperti menggunakan peralatan yang telah dikalibrasi, menggunakan pereaksi dan pelarut yang baik, pengontrolan suhu, dan pelaksanaan yang cermat dan sesuai prosedur. Ketika penentuan batasan uji perolehan kembali belum ditentukan oleh laboratorium yang melakukan pengujian maka batasan awal dapat ditentukan berdasarkan tabel 2.1 di bawah ini (Harmita, 2004).

Tabel 2.1 Nilai persen *recovery*

Analit pada matrik sampel (%)	Recovery yang diterima (%)
100	98-102
>10	98-102
>1	97-103
>0.1	95-105
0.01	90-107
0.001	90-107
0.0001 (1ppm)	80-110
0.00001 (100ppb)	80-110
0.000001 (10ppb)	60-115
0.0000001 (1ppb)	40-120

Akurasi atau ketepatan diketahui dengan menghitung persen (%) kesalahan relatif. Harga % kesalahan relatif yang semakin kecil (<5%) menunjukkan semakin tinggi ketelitian metode hasil pengukuran. Perhitungan nilai akurasi dapat dihitung dengan menggunakan rumus 2.4 dan 2.5.

$$\% \text{ kesalahan relatif} = \frac{|x - x_t|}{x} 100\% \dots\dots\dots 2.4$$

$$\text{Akurasi} = 100\% - \% \text{ kesalahan relatif} \dots\dots\dots 2.5$$

2.8.2 Ketelitian (Presisi)

Ketelitian adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen. Ketelitian diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (koefisien variasi). Ketelitian dapat dinyatakan sebagai keterulangan (*repeatability*).

Keterulangan adalah ketelitian metode jika dilakukan berulang kali oleh analis yang sama pada kondisi sama dan dalam interval waktu yang pendek (Harmita, 2004).

Presisi didapatkan dari hasil pengukuran yang diperoleh dengan menghitung nilai SD (standar deviasi) dan (koefisien variasi). Perhitungan SD dan KV dapat dihitung dengan persamaan 2.6 - 2.8.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \dots\dots\dots 2.6$$

$$KV = \frac{SD}{\bar{x}} \cdot 100\% \dots\dots\dots 2.7$$

$$\text{Presisi} = 100\% - KV \dots\dots\dots 2.8$$

Keterangan: SD = standart deviasi, KV = koefisien variasi, x_i = harga factor *Nerst* ke-i, \bar{x} = nilai rata-rata harga factor *Nernst*, n = jumlah pengulangan.

Hasil dikatakan presisi/teliti jika metode memberikan simpangan baku relatif atau koefisien variasi 2% atau kurang. Akan tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium (Harmita, 2004).

BAB III

KERANGKA KONSEP PENELITIAN DAN HIPOTESIS

Penggunaan merkuri untuk bahan tambahan pada kosmetik sebenarnya telah diatur oleh BPOM pada peraturan BPOM tahun 2011 yang menyebutkan bahwa persyaratan cemaran logam berat merkuri dalam kosmetik tidak lebih dari 1mg/kg atau 1mg/L (1ppm) (BPOM¹). Dijelaskan selanjutnya bahwa kadar maksimal merkuri adalah 0,007% dalam berbagai campuran merkuri atau garam merkuri (BPOM²,2011).

Metode yang umum digunakan untuk penentuan kadar merkuri dalam kosmetik adalah menggunakan spektrofotometri. Metode ini diketahui memiliki akurasi yang tinggi, sensitif untuk konsentrasi kecil, membutuhkan waktu analisis yang singkat, sehingga cocok untuk analisis logam berat yang akurat (Syafnir dan Putri, 2011).

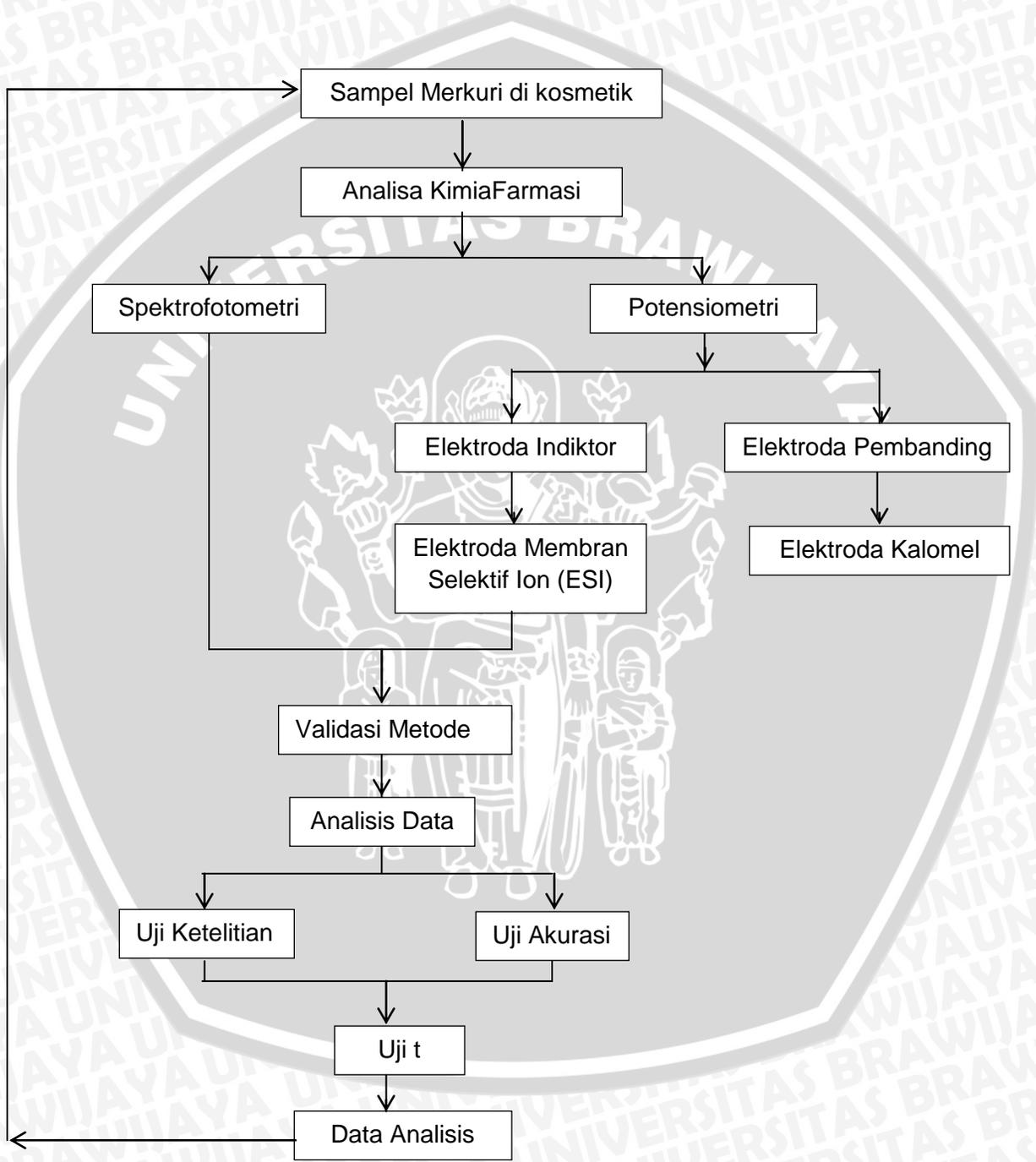
Beberapa tahun terakhir ini, banyak metode baru yang diperkenalkan dan diunakan dalam analisa kimia. Salah satu metode analisa yang cukup luas adalah metoda analisa dengan elektroda selektif ion (ESI). Elektroda selektif ion merupakan bagian yang sangat penting dalam sistem sensor elektrokimia terutama dalam analisis secara potensiometri dan voltametri (Suyanta, 2004).

Dalam penelitian ini akan dilakukan aplikasi penentuan kadar merkuri dalam sampel kosmetik menggunakan metoda ESI berbasis kitosan yang telah dilakukan

optimasi komposisi bahan oleh penelitian Ayuningtyas tahun 2012 dan didapatkan komposisi penyusun membran yang digunakan adalah kitosan : PVC : DOP = 3 : 39 : 58. Pengukuran potensial dengan menggunakan ESI Hg^{2+} memerlukan pH dan temperature optimal. Pada pH alkali konsentrasi ion hidroksida yang sangat tinggi dapat menjadi pengganggu bagi sensor anion. Oleh karena itu, perlu ditentukan kisaran pH optimal agar sensor dapat bekerja tanpa adanya gangguan ion hydrogen. Temperatur optimal juga perlu ditentukan karena dengan perubahan $10^{\circ}C$ pada temperatur sampel dapat mengubah harga faktor Nernst 1 mV/dekade. Selain itu, kenaikan temperatur dapat menyebabkan membran menjadi tidak stabil dan kaku karena terjadi penurunan secara *irreversible* ketebalan membran. pH dan temperatur optimal yang digunakan dalam pengukuran adalah pada pH 6 dan temperatur 20 - $30^{\circ}C$.

Setelah dilakukan pengukuran kadar merkuri dalam sampel menggunakan potensiometer menggunakan metode ESI, dilakukan pengukuran menggunakan metode standar spektrofotometri. Hasil dari pengukuran kedua metode tersebut kemudian dianalisis menggunakan uji t. Uji t dilakukan untuk mengetahui apakah metode potensiometri (ESI) dan metode spektrofotometri memberikan hasil yang tidak beda nyata.

3.1 Kerangka Konsep Penelitian



3.2 Hipotesis

1. Metode elektroda selektif ion berbasis kitosan dapat diaplikasikan untuk pengukuran kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik dan memenuhi parameter – parameter validasi yang telah ditentukan.
2. Hasil dari pengukuran metode potensiometri (ESI) dan metode spektrofotometri memberikan hasil yang tidak beda nyata.



BAB IV

METODE PENELITIAN

4.1 Rancangan Penelitian

Rancangan penelitian yang digunakan adalah penelitian eksperimental yaitu melakukan aplikasi metode potensiometri menggunakan elektroda selektif ion (ESI) merkuri tipe kawat berbasis kitosan dengan elektroda pembanding kalomel untuk pengukuran kadar merkuri dalam sampel kosmetik dan membandingkan hasil pengukuran menggunakan metode spektrofotometri.

4.2 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Farmasi Polinema, Program Studi Farmasi, Fakultas Kedokteran, Universitas Brawijaya, Penelitian dilaksanakan pada bulan Februari – April 2014.

4.3 Alat dan Bahan

4.3.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah potensiometer (merk fisher), spektrofotometer UV-Vis, elektroda pembanding Ag/AgCl, pengaduk magnetic (stirrer), timbangan analitik, botol semprot, botol sampel, bola hisap, dan seperangkat peralatan gelas dan plastik.

4.3.1 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah HgCl_2 , HNO_3 pekat, ditizon 0,003%, HCl pekat dan THF (E-Merck). Bahan-bahan tersebut adalah bahan yang memiliki derajat kemurnian pro analisis (p.a). Sedangkan bahan-bahan yang tidak memiliki derajat kemurnian p.a yang digunakan yaitu kalium iodida 5% (b/v), bubuk kitosan, (Aldrich) dengan derajat asetilasi 65%, polimer PVC (Sigma), pemlatis DOP (Sigma), kabel koaksial RG-58, kawat platina (panjang 5cm, diameter 0,5 mm), plastic polietelen (menggunakan tip mikropipet 1ml), kertas saring *Whatman no. 40*, dan akuades.

4.4 Prosedur Penelitian

4.4.1 Preparasi Larutan

4.4.1.1 Pembuatan Larutan Induk Merkuri

Larutan induk Hg^{2+} konsentrasi 0,2 M dibuat sebanyak 50mL. Padatan HgCl_2 (BM: 271,5) ditimbang sebanyak 2,715 gram, kemudian dilarutkan dengan akuades secara kuantitatif dalam labu ukur 50 mL.

4.4.1.2 Pembuatan Larutan Baku Merkuri

Larutan baku Hg^{2+} dibuat pada kisaran konsentrasi $10^{-1} - 10^{-8}$ M dengan melihat pada tabel 4.1. Larutan $\text{Hg}^{2+} 10^{-1}$ M dibuat dari pengenceran larutan $\text{Hg}^{2+} 0,2$ M, kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 100,0 mL secara kuantitatif dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas. Larutan dikocok sampai homogen.

Tabel 4.1 Pembuatan larutan baku Hg^{2+} 10^{-8} - 10^{-1} M

Volume total larutan (mL)	Konsentrasi Hg^{2+} yang diambil (M)	Volume Hg^{2+} yang diambil (mL)	Konsentrasi Hg^{2+} yang dihasilkan (M)
50,0 mL	0,2	25,0	10^{-1}
50,0 mL	10^{-1}	5,0	10^{-2}
50,0 mL	10^{-2}	5,0	10^{-3}
50,0 mL	10^{-3}	5,0	10^{-4}
50,0 mL	10^{-4}	5,0	10^{-5}
50,0 mL	10^{-5}	5,0	10^{-6}
50,0 mL	10^{-6}	5,0	10^{-7}
50,0 mL	10^{-7}	5,0	10^{-8}

4.4.1.3 Pembuatan Larutan NaOH 0,1 M

Larutan NaOH 0,1 M dibuat dengan cara melarutkan 1 gram padatan NaOH (BM: 40) dengan akuades secara kuantitatif dalam labu ukur 250,0 mL.

4.4.2 Pembuatan ESI Hg^{2+} Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan

4.4.2.1 Preparasi Kitosan Cair pH 5

Kitosan cair dibuat dengan cara melarutkan 1 gram bubuk kitosan ke dalam 40 mL asam asetat 3%. Campuran tersebut diaduk menggunakan pengaduk magnetic selama 24 jam dengan kecepatan sedang sampai homogen. Setelah itu, kitosan cair yang telah jadi ditambahkan NaOH 0,1 M hingga mencapai pH 5 sambil distirer hingga homogen.

4.4.2.2 Pembuatan Membran ESI Hg^{2+} Berbasis Kitosan

Komposisi bahan pembentuk ESI yang digunakan berdasarkan penelitian sebelumnya yaitu dengan campuran kitosan: PVC: DOP dengan perbandingan

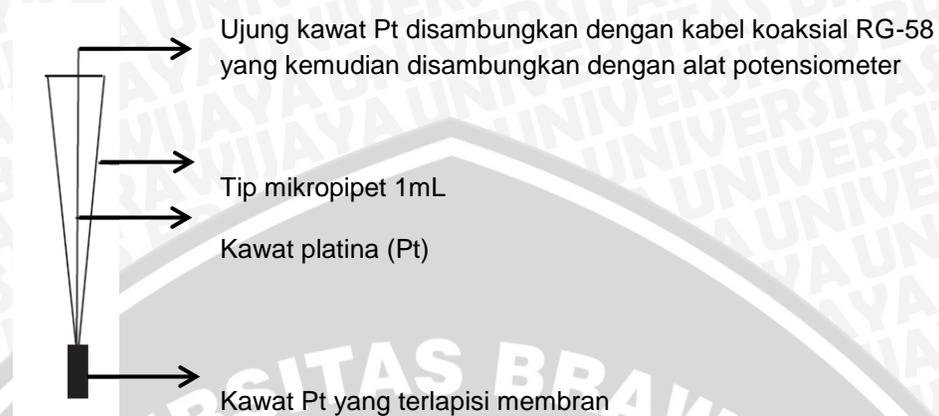
3:39:58 dengan berat total campuran sebesar 1 gram. Langkah pertama dalam proses pembuatan membran adalah mencampurkan PVC, DOP, dan kitosan. Setelah itu, ditambahkan 3 mL pelarut THF. Perbandingan berat komposisi membrane : volume THF = 1 : 3. Selanjutnya, campuran membrane diaduk dengan pengaduk magnetic selama \pm 3 jam sampai diperoleh larutan yang homogen dan tidak terdapat gelembung udara. Pada waktu pengadukan, larutan ditutup dengan kertas paraffin agar pelarut tidak menguap.

4.4.2.3 Pembuatan ESI Hg²⁺ Tipe Kawat Terlapis

Ujung bawah kawat yang terbuka dibersihkan dari kotoran mekanik dan lemak dengan direndam dalam larutan HNO₃ 65% selama 5 menit. Selanjutnya, dibilas dengan akuades dan alcohol 96% sebanyak tiga kali pengulangan. Lalu, dikeringkan pada suhu ruang.

4.4.2.4 Pelapisan Membran ESI Hg²⁺ Tipe Kawat Terlapis

Pelapisan membran dilakukan dengan mencelupkan ujung kawat platina ke dalam larutan membran sampai larutan membran menempel dan melapisi seluruh permukaan kawat platina. Proses pencelupan elektroda tersebut dilakukan beberapa kali sehingga diperoleh membrane yang tipis dan merata. Elektroda yang telah terlapis membran dikeringkan pada suhu ruang (25⁰C) dan dipanaskan dalam oven suhu 50⁰C selama 12 jam agar ketahanan membrane meningkat. Setelah dioven, elektroda didinginkan pada suhu ruang. Gambar konstruksi ESI Hg²⁺ tipe kawat terlapis yang telah terlapis membran dapat dilihat pada gambar 4.1.



Gambar 4.1 Konstruksi ESI Hg²⁺ tipe kawat terlapisi membran kitosan

4.5 Validasi Metode

4.5.1 Preparasi Sampel Kosmetik

Pada penentuan kadar merkuri menggunakan ESI bermembran kitosan ini sampel uji berupa sampel kosmetik ditimbang sebanyak 0,5 gram kemudian dimasukkan ke dalam *beaker glass* 50ml. Ke dalam *beaker glass* ditambahkan campuran H₂O : HCl : HNO₃ (4:3:1) sebanyak 8 ml, kemudian *beaker glass* ditutup dengan kaca arloji dan dipanaskan di atas waterbath selama 30 menit. Setelah itu, didinginkan pada suhu ruangan, kemudian disaring. Endapan dicuci dengan air bebas mineral (dilakukan sebanyak 3 kali) kemudian disaring. Filtrat dikumpulkan dalam labu ukur 50 ml, dikondisikan pH 6 untuk metode ESI dan ditambah air bebas mineral sampai tanda batas.

4.5.2 Pembuatan Kurva Baku Larutan HgCl_2 Metode Potensiometri

Kurva baku digunakan untuk menentukan kadar Hg^{2+} yang terkandung dalam sampel kosmetik. Kurva baku dibuat dari pengukuran potensial larutan HgCl_2 pada rentang konsentrasi $10^{-8} - 10^{-1}$ M, kemudian dibuat kurva hubungan antara $\log [\text{Hg}^{2+}]$ dengan potensial yang terukur.

4.5.3 Uji Kualitatif Sampel Sediaan Kosmetik

Uji kualitatif sampel sediaan kosmetik perlu dilakukan untuk mengetahui apakah sampel yang digunakan positif mengandung merkuri atau tidak. Sampel ditimbang 0,5 gram, kemudian dimasukkan ke dalam plat tetes. Setelah itu sampel ditetesi pereaksi KI 5% sebanyak 5 tetes. Sampel yang teridentifikasi positif mengandung merkuri selanjutnya dapat ditentukan kadarnya secara kuantitatif menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri.

4.5.4 Penentuan Kadar Hg^{2+} dalam Sampel Kosmetik dengan Metode Potensiometri

Larutan sampel yang didapat dari 4.5.1 dimasukkan dalam *beaker glass* sebanyak 20 mL. Kemudian dilakukan pengukuran potensial terhadap sampel tersebut. Potensial yang didapatkan dari pengukuran diekstrapolasikan ke sumbu x pada kurva baku yang telah dibuat sehingga dapat diketahui kadar Hg^{2+} yang terkandung dalam sampel kosmetik.

1.5.5 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Pada penentuan panjang gelombang maksimum kompleks Hg^{2+} - ditizon didapatkan spektra hubungan antara panjang gelombang terhadap absorbansi.

1.5.6 Pembuatan Kurva Baku Merkuri dengan Metode Spektrofotometri Sinar Tampak dengan Pereaksi Ditizon

Larutan baku Hg^{2+} 10^{-4} – 10^{-2} M yang diperoleh dari pengenceran larutan induk HgCl_2 diambil sebanyak 2,4 mL, dicampur dengan larutan HNO_3 2M 12mL, dan larutan ditizon 0,003% 6 mL. Campuran ketiga larutan tersebut dimasukkan ke dalam corong pisah kemudian dikocok selama 1 menit sehingga terjadi pemisahan fase organik dengan anorganik. Fase anorganik kemudian dipisahkan dengan fase organik dan diukur absorbansinya menggunakan instrumen spektrofotometri pada panjang gelombang maksimum, kemudian dibuat kurva baku konsentrasi (sumbu x) vs absorbansi (sumbu y).

4.5.7 Penentuan Kadar Merkuri Menggunakan Metode Spektrofotometri Sinar Tampak dengan Pereaksi Ditizon

Larutan sampel yang di dapat dari 4.5.1 diamati absorbansinya pada panjang gelombang maksimum sesuai hasil dari 4.5.5, kemudian dihitung kadar Hg^{2+} dalam sampel menggunakan persamaan regresi.

1.6 Analisis Data

4.6.1 Uji Presisi dan Akurasi

Nilai rata-rata hasil perhitungan dari pengukuran dapat dihitung dengan persamaan 4.1

$$\bar{x} = \sum_i \frac{x_i}{n} \dots\dots\dots 4.1$$

Keterangan:

\bar{x} = rata-rata nilai

x_i = nilai ke-i

i = pengulangan ke-i

n = jumlah pengulangan

Akurasi atau ketepatan diketahui dengan menghitung persen (%) kesalahan relatif. Harga % kesalahan relatif yang semakin kecil (<5%) menunjukkan semakin tinggi ketelitian metode hasil pengukuran. Perhitungan nilai akurasi dapat dihitung dengan menggunakan rumus 2.4 dan 2.5.

Presisi atau ketelitian adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel (Harmita, 2004). Presisi didapatkan dari hasil pengukuran yang diperoleh dengan menghitung nilai SD (standar deviasi) dan (koefisien variasi).

Perhitungan SD dan KV dapat dihitung dengan persamaan 2.6 – 2.8.

Hasil dikatakan presisi / seksama jika metode memberikan simpangan baku relatif atau koefisien variasi 2% atau kurang. Akan tetapi kriteria ini

sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium (Harmita, 2004).

4.6.2 Uji t

Untuk mengetahui apakah metode potensiometri (ESI) dan metode spektrofotometri memberikan hasil yang tidak beda nyata, dilakukan uji t (keberartian). Untuk menyatakan bahwa kedua metoda memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata, dinyatakan dengan hipotesis nol (H_0). Untuk mengetahui apakah H_0 diterima atau ditolak, maka dilakukan uji t sesuai persamaan 4.2 dan 4.3 berikut (Miller dan Miller, 1991).

$$s^2 = \frac{|(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2|}{n_1 + n_2 - 2} \quad \dots\dots\dots 4.2$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \dots\dots\dots 4.3$$

keterangan : n = jumlah pengulangan, s_1 = standar deviasi metode ke-1, s_2 = standar deviasi metode ke-2, \bar{x}_1 = nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode ke-1, \bar{x}_2 = nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode ke-2, H_0 = Kedua rata-rata yang dihasilkan oleh metode potensiometri (ESI) dan metode spektrofotometri adalah sama.

Kesimpulan: H_0 diterima jika $t_{hitung} < t_{tabel}$

H_0 ditolak jika $t_{hitung} > t_{tabel}$

BAB V

HASIL PENELITIAN DAN ANALISA DATA

5.1 Pembuatan ESI Hg^{2+} Tipe Kawat Terlapis Berbasis Kitosan

5.1.1 Konstruksi ESI Hg^{2+}

ESI Hg^{2+} tipe kawat terlapis yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari plastik polietilen untuk badan elektroda, pada bagian atas terdapat konektor penghubung ke potensiometer sebagai alat pembacaan potensial digital, sedangkan di bagian bawah terdapat kawat platina yang tidak tertutup badan elektroda untuk tempat pelapisan membran. ESI Hg^{2+} tipe kawat terlapis yang digunakan pada penelitian ini ditunjukkan pada gambar 5.1.



Gambar 5.1 ESI Hg^{2+} tipe kawat terlapis



Gambar 5.2 Rangkaian ESI pada proses pengukuran

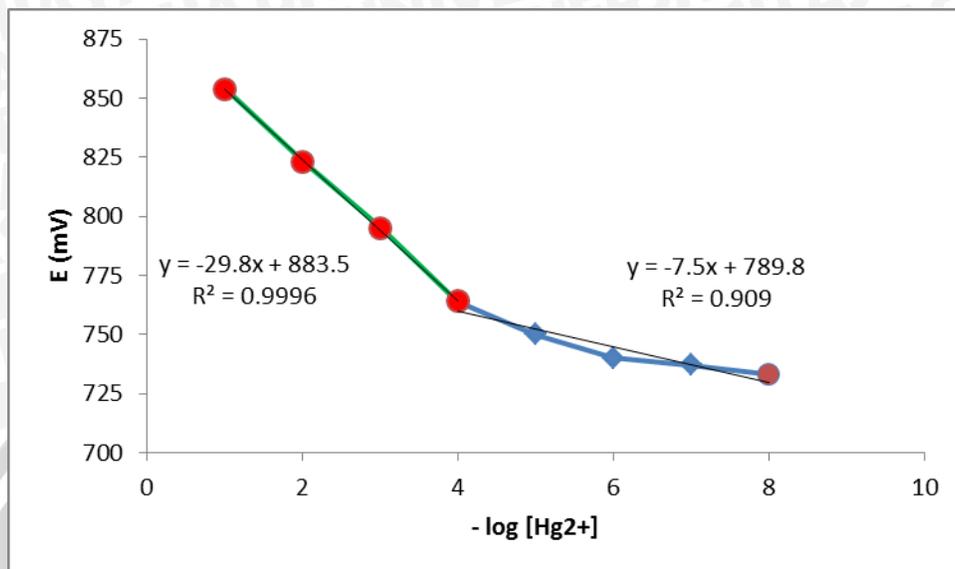
Tahapan penelitian yang dilakukan yaitu preparasi larutan yang meliputi pembuatan larutan induk merkuri 0.2 M dan pembuatan larutan baku merkuri 10^{-8} – 10^{-1} M. Kemudian pembuatan ESI tipe kawat terlapis berbasis kitosan yang meliputi preparasi kitosan cair pH 6 dan pembuatan membran ESI Hg^{2+} berbasis kitosan. Validasi metode analisis dilakukan untuk menguji metode yang digunakan pada penelitian memenuhi persyaratannya. Tahapan validasi metode meliputi preparasi sampel kosmetik, pembuatan kurva baku larutan merkuri, uji kualitatif kandungan merkuri dalam sampel kosmetik, penentuan kadar merkuri dalam sampel kosmetik dengan potensiometri, pembuatan kurva baku merkuri dengan metode spektrofotometri, penentuan kadar merkuri menggunakan metode spektrofotometri. Hasil pengukuran menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri diuji presisi dan akurasinya. Pengukuran nilai potensial ESI Hg^{2+} ditunjukkan pada tabel 5.1.

Tabel 5.1 Nilai potensial larutan baku ESI Hg²⁺

[Hg ²⁺] M	p [Hg] ²⁺	E (mv) ESI Hg ²⁺			
		A	B	C	rerata
10 ⁻⁸	8	733	731	735	733
10 ⁻⁷	7	737	736	738	737
10 ⁻⁶	6	740	742	738	740
10 ⁻⁵	5	750	751	749	750
10 ⁻⁴	4	764	763	765	764
10 ⁻³	3	795	795	795	795
10 ⁻²	2	822	824	823	823
10 ⁻¹	1	854	854	854	854
Faktor Nernst (slope)		-29.7	-30.2	-29.5	-29.8
R		0.99	0.99	0.99	0.99
Batas deteksi	9,77x10 ⁻⁵ M = 26,53 ppm				
Rentang konsentrasi linier	10 ⁻⁴ - 10 ⁻¹				
SD slope	0.4				
% KV	1.34				
% Presisi	98.65				
% Kesalahan relatif	2,7				
% Akurasi	97,3				

Berdasarkan tabel 5.1 pada pengukuran kurva baku merkuri diketahui bahwa kenaikan konsentrasi Hg²⁺ berbanding lurus dengan kenaikan potensial yang dibaca pada potensiometer. Pada pengukuran kurva baku tersebut didapatkan persamaan linier $y = -29.8x + 883.5$ dan $R^2 = 0.9996$ seperti yang ditunjukkan pada gambar 5.3.

Pada grafik 5.1 dapat dilihat ESI Hg²⁺ memiliki respon yang baik terhadap ion merkuri ditunjukkan dengan meningkatnya beda potensial sebanding dengan peningkatan konsentrasi larutan. Pada pengukuran kurva baku larutan merkuri dihasilkan nilai faktor Nernst sebesar -29.8 mV/dekade konsentrasi. Nilai tersebut mendekati nilai faktor Nernst teoritis untuk pengukuran ion Hg²⁺ yaitu sebesar 29.5 ± 5 mV/ dekade konsentrasi.



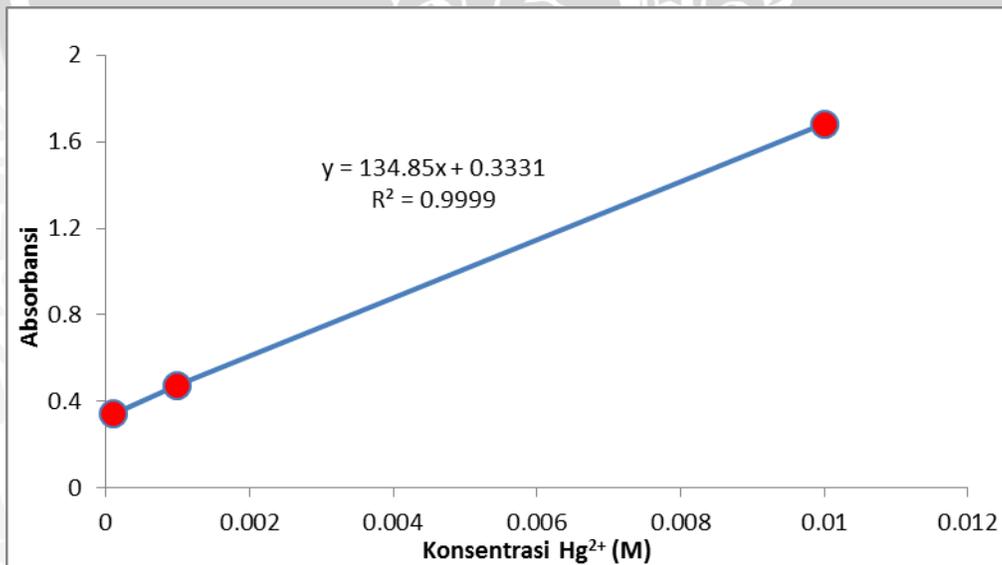
Gambar 5.3 Kurva hubungan antara beda potensial dengan $-\log$ konsentrasi Hg^{2+}

Rentang konsentrasi linier yang dihasilkan yaitu dari konsentrasi 10^{-4} M hingga 10^{-1} M. Pada konsentrasi 10^{-5} M respon ESI Hg^{2+} yang dihasilkan terhadap ion merkuri menunjukkan penurunan nilai potensial yang tidak memenuhi nilai faktor Nernst teoritis. Batas deteksi yang dihasilkan = $9,77 \times 10^{-5}$ M = 26,53 ppm.

Pada penentuan panjang gelombang maksimum, dihasilkan panjang gelombang sebesar 478 nm. Pada panjang gelombang tersebut selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansi larutan baku Hg^{2+} - ditizon dan larutan sampel. Kurva baku diperlukan untuk validasi metode menggunakan metode spektrofotometri menggunakan pereaksi ditizon yang akan membentuk kompleks Hg^{2+} - ditizon yang berwarna kuning kemerahan. Hasil pengukuran nilai absorbansi larutan standar Hg^{2+} - ditizon dapat dilihat pada tabel 5.2.

Tabel 5.2 Nilai absorbansi larutan standar Hg²⁺ - ditizon

[Hg ²⁺] M	[Hg] ²⁺ PPM	Absorbansi			
		A	B	C	rerata
10 ⁻⁸	0,0020059	0,196	0,198	0,200	0,198
10 ⁻⁷	0,020059	0,210	0,208	0,209	0,209
10 ⁻⁶	0,20059	0,229	0,231	0,227	0,229
10 ⁻⁵	2,0059	0,271	0,273	0,275	0,273
10 ⁻⁴	20,059	0,343	0,339	0,341	0,341
10 ⁻³	200,59	0,473	0,474	0,475	0,474
10 ⁻²	2005,9	1,681	1,681	1,681	1,681
10 ⁻¹	20059	1,698	1,696	1,694	1,696
Slope		134,77	134,97	134,81	134,85
Batas deteksi		5,86x10 ⁻⁵ M = 11,75 ppm			
R		0,99	0,99	0,99	0,99
Rentang konsentrasi linier		10 ⁻⁴ - 10 ⁻²			
SD slope		0,105			
% KV		0,08			
% Presisi		99,92			
% Kesalahan relatif		0,24			
% Akurasi		99,76			



Gambar 5.4 Kurva hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi larutan standar Hg²⁺ - ditizon

5.2 Penentuan Kadar Merkuri dalam Sampel

5.2.1 Uji kualitatif

Sampel yang digunakan pada penelitian ini adalah sediaan kosmetik dari tiga merk yang berbeda yang dijual di kota Malang. Sebelum dianalisis secara kuantitatif menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri, sampel diuji secara kualitatif menggunakan pereaksi kalium iodida (KI). Hasil analisis kualitatif terhadap ketiga sampel dapat dilihat pada tabel 5.3. Ketiga sampel membentuk warna merah setelah ditetes dengan pereaksi KI seperti ditunjukkan pada gambar 5.5.

Tabel 5.3 Hasil analisis kualitatif sampel sediaan kosmetik

Sampel	Warna Awal	+ KI 5 %
A	Putih	Merah Kehitaman (tak larut)
B	Orange	Merah Kehitaman (tak larut)
C	Orange	Merah Muda Kehitaman (tak larut)



Gambar 5.5 Hasil uji kualitatif sampel krim wajah

Dari hasil uji kualitatif sampel sediaan kosmetik diketahui ketiga sampel yang digunakan positif mengandung merkuri yang ditunjukkan dengan terbentuknya endapan merah HgI_2 . Ketiga sampel tersebut kemudian dilakukan preparasi sampel dan diukur kadar merkuri secara kuantitatif menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri.

5.2.2 Preparasi Sampel

Sampel yang telah diketahui positif mengandung merkuri menggunakan uji kualitatif, selanjutnya dilakukan preparasi sampel. Proses ini menggunakan cara destruksi basah yaitu dengan menggunakan campuran pelarut $H_2O:HCl:HNO_3$ (4:3:1) sebanyak 8 mL. Campuran sampel dengan pereaksi tersebut kemudian dipanaskan selama 30 menit, kemudian didinginkan pada suhu ruang. Kemudian sampel disaring menggunakan kertas *whatman* no. 40 sehingga didapatkan filtrat dan endapan. Filtrat kemudian dilarutkan menggunakan aquadem di dalam *beaker glass* kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan ditambah aquadem hingga tanda batas. Setelah proses preparasi sampel, ketiga sampel tersebut diuji secara kuantitatif menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri. Hasil penetapan kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri sinar tampak dari 3 kali pengulangan pengukuran dapat dilihat pada tabel 5.4.

Tabel 5.4 Hasil pengukuran sampel sediaan kosmetik menggunakan metode esidometri dan spektrofotometri

Sampel	Metode Potensiometri				Metode Spektrofotometri			Kadar (%)
	Potensial (mV)±SD	Konsentrasi		Kadar (%)	Absorbansi	Konsentrasi		
		(M)	ppm			(M)	ppm	
A	815,33±0,577	0,0052	1036,38	10,34	1,007±0,0075	0,005	995,59	9,93
B	808,67±0,577	0,0031	628,51	6,28	0,78±0,004	0,0033	655,26	6,55
C	797,3±0,577	0,0013	267,46	2,67	0,524±0,004	0,0014	284,17	2,83

5.3 Validasi Metode Analisis

Uji presisi dilakukan untuk mengetahui ketelitian dari sebuah metode analisis. Presisi dari metode yang digunakan pada penelitian ini bisa dilihat pada tabel 5.5 di bawah ini.

Tabel 5.5 Hasil uji presisi pada metode potensiometri

No	Sampel	Potensial (mV)	Konsentrasi (M)
1	A1	815	0.005
2	A2	815	0.005
3	A3	816	0.0055
Rata-rata			0.0051
SD			$2,89 \times 10^{-4}$
% KV			5.67
% presisi			94,33

Tabel 5.6 Hasil uji presisi pada metode spektrofotometri

No	Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (M)
1	A1	1,011	0,005
2	A2	1,011	0,005
3	A3	0,992	0,0049
Rata-rata			0,005
SD			$5,77 \times 10^{-5}$
%KV			1,15
% Presisi			98,85

Uji akurasi dilakukan untuk mengetahui ketepatan dari sebuah metode analisis. Uji akurasi dari metode yang digunakan pada penelitian ini menggunakan metode adisi standar, yaitu menambahkan larutan baku pada sampel. Akurasi dihitung dari perolehan kembali yang didapatkan pada pengukuran dan menghitung kesalahan relatifnya. Perhitungan nilai akurasi pengukuran sampel dengan metode

potensiometri dan spektrofotometri sesuai perhitungan L.B.6.3 dan L.B.6.4 adalah sebesar 98,67 % 99,2 %.

Perbandingan antara pengukuran kadar sampel sediaan kosmetik menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri didapatkan melalui perhitungan uji t yang dapat dilihat pada tabel 5.10.

Tabel 5.7 Tabel perhitungan uji t

Sampel	t_{hitung}	t_{tabel}
A	0,571	4,303
B	2,29	
C	3,24	

Berdasarkan perhitungan pada lampiran L.C.2, diperoleh nilai t_{hitung} untuk sampel A = 0,571, sampel B = 2,29, dan sampel C = 3,24. Nilai t_{hitung} ini dibandingkan dengan t_{tabel} dengan tingkat kepercayaan 95% yaitu 4,303. Dari hasil perbandingan t_{hitung} dan t_{tabel} didapatkan semua sampel menghasilkan nilai $t_{hitung} < t_{tabel}$. Hal ini menunjukkan bahwa metode potensiometri menggunakan ESI berbasis kitosan memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode spektrofotometri sinar tampak.

BAB VI

PEMBAHASAN

Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Ayuningtyas tahun 2013, dihasilkan ESI Hg^{2+} yang dibuat dari kawat platina yang dilapisi membran yang terbuat dari campuran bahan aktif kitosan, polimer *polyvinylchloride*, dan pemlastis dioktilphtalat dalam pelarut tetrahidrofuran dengan perbandingan 1:3 (b/v). Hasil penelitian tersebut menunjukkan perbandingan komposisi optimum membran ESI Hg^{2+} adalah 3% kitosan : 39% PVC : 58% DOP dengan waktu perendaman optimum 40 menit. ESI Hg^{2+} yang dihasilkan memiliki faktor Nernst 29,35 mV/dekade konsentrasi dan $R^2 = 0.923$, rentang konsentrasi linier $10^{-4} - 10^{-1}$ M, batas deteksi $7,99 \times 10^{-8}$ M atau 0,022 ppm, dan waktu respon 200 detik. Menurut Wulandari, 2013, pH optimal ESI Hg^{2+} berada pada pH 6, sedangkan temperatur optimal berada pada suhu 20-30 °C. Komposisi membran, kondisi optimum, karakterisasi, dan pengaruh pH serta temperatur yang digunakan sebelumnya digunakan untuk aplikasi metode potensiometri menggunakan ESI untuk penentuan kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik.

6.1 Aplikasi Metode Potensiometri Menggunakan ESI Berbasis Kitosan Untuk Penentuan Kadar Merkuri dalam Sampel Kosmetik

Elektroda Selektif ion merkuri tipe kawat terlapis berbasis kitosan bisa diaplikasikan untuk menentukan kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik. Pada penelitian ini, sampel yang digunakan adalah sediaan kosmetik yang dijual di

kota malang. Penentuan kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik menggunakan metode potensiometri dengan elektroda selektif ion perlu dibandingkan dengan metode standar yang umum digunakan untuk penentuan kadar merkuri yaitu metode spektrofotometri dengan pereaksi ditizon. Perbandingan dari kedua metode tersebut bertujuan untuk mengetahui apakah kedua metode menghasilkan hasil yang tidak berbeda nyata, yang didapatkan dari perhitungan uji t.

Uji kualitatif dilakukan untuk mengetahui apakah sampel sediaan kosmetik yang akan digunakan positif mengandung merkuri sehingga dapat dianalisis secara kuantitatif menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri. Pada uji kualitatif digunakan pereaksi KI 0,5%. Sampel yang mengandung merkuri akan membentuk endapan merah setelah ditetesi dengan pereaksi KI. Pada penelitian ini, ketiga sampel yang digunakan teridentifikasi positif mengandung merkuri dengan pembentukan warna merah setelah penetesan KI. Reaksi yang terjadi adalah sebagai persamaan 6.1.



Sampel yang telah diketahui positif mengandung merkuri menggunakan uji kualitatif, selanjutnya dilakukan preparasi sampel. Proses ini menggunakan cara destruksi basah yaitu dengan menggunakan campuran pelarut $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (4:3:1) sebanyak 8 mL. Pereaksi campuran tersebut akan mengoksidasi komponen organik dalam sampel menjadi H_2O dan CO_2 yang mudah menguap. Campuran sampel dengan pereaksi tersebut kemudian dipanaskan selama 30 menit, kemudian didinginkan pada suhu ruang. Kemudian sampel disaring menggunakan kertas

whatman no. 40 sehingga didapatkan filtrat dan endapan. Filtrat kemudian dilarutkan menggunakan aquadem di dalam *beaker glass* kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan ditambah aquadem hingga tanda batas. Setelah proses preparasi sampel, ketiga sampel tersebut diuji secara kuantitatif menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri. Hasil penetapan kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik menggunakan metode potensiometri dan spektrofotometri.

Pada penentuan kadar merkuri sampel sediaan kosmetik menggunakan metode potensiometri dengan elektroda selektif ion, didapatkan hasil yaitu sampel A sebesar 0,0052 M atau 1036,38 ppm, sampel B 0,0031 M atau 628,51 ppm, dan sampel C 0,0013 M atau 267,46 ppm. Kadar merkuri dapat dihitung dari masing-masing sampel yang ditimbang sebanyak 0,5 gram yaitu sampel A 10,34 %, sampel B 6,28%, sampel C 2,67 %. Sedangkan penentuan kadar menggunakan metode spektrofotometri sinar tampak dihasilkan kadar sampel A sebesar 0,005 M atau 995,59 ppm, sampel B 0,00327 M atau 655,26 ppm, sampel C 0,00142 M atau 284,17 ppm. Kadar merkuri masing-masing sampel yaitu, sampel A 9,93 %, sampel B 6,55, dan sampel C 2,83%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa kadar sampel sediaan kosmetik yang diukur telah melebihi kadar yang diperbolehkan oleh BPOM yaitu 1 ppm.

6.2 Validasi Metode

Untuk mengetahui apakah suatu metode analisa memenuhi persyaratan untuk penggunaannya, dilakukan validasi metode analisis. Validasi metode analisis menurut Harmita, 2004 didefinisikan sebagai suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan

bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. Parameter yang digunakan pada penelitian ini adalah akurasi dan presisi.

Ketepatan (akurasi) adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Ketepatan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Ketepatan hasil analisis sangat tergantung kepada sebaran kesalahan sistematis di dalam keseluruhan tahapan analisis. Oleh karena itu, untuk mencapai kecermatan yang tinggi hanya dapat dilakukan dengan cara mengurangi kesalahan sistematis seperti menggunakan peralatan yang telah dikalibrasi, menggunakan pereaksi dan pelarut yang sesuai, pengontrolan suhu, dan pelaksanaan yang cermat dan sesuai prosedur. Harga % kesalahan relatif yang semakin kecil (<5%) menunjukkan semakin tinggi ketelitian metode hasil pengukuran.

Hasil pengukuran potensiometri menggunakan ESI dibandingkan dengan metode standar spektrofotometri sinar tampak menggunakan pereaksi ditizon melalui uji t untuk mengetahui apakah kedua metode tersebut menghasilkan hasil yang tidak beda nyata. Hasil perhitungan pada lampiran L.C.2 diketahui t_{hitung} sampel A = 0,571, sampel B = 2,29, sampel C = 3,24. Hasil t_{hitung} yang didapatkan tersebut lalu dibandingkan dengan t_{tabel} dan diketahui nilai t_{tabel} adalah 4,303 pada kepercayaan 95%, sehingga diketahui bahwa $t_{hitung} < t_{tabel}$. Hasil ini menunjukkan bahwa kedua metode pengukuran yaitu potensiometri menggunakan elektroda selektif ion dan spektrofotometri menggunakan pereaksi ditizon tidak menghasilkan hasil yang tidak berbeda nyata. Akurasi dari metode pengukuran potensiometri menggunakan ESI sebesar 98,67 % sedangkan presisinya sebesar 94,33 %.

Sedangkan akurasi dari metode standar spektrofotometri sinar tampak menggunakan pereaksi ditizon yaitu sebesar 99,2 % dan presisinya 98,85 %. Dari hasil uji t dan validasi metode tersebut dapat diketahui bahwa metode potensiometri menghasilkan hasil pengukuran yang tidak beda nyata dan memiliki akurasi serta presisi yang baik dibandingkan dengan metode standar spektrofotometri sinar tampak menggunakan pereaksi ditizon yang umum digunakan untuk menganalisis kadar merkuri. Oleh karena itu, metode potensiometri menggunakan elektroda selektif ion berbasis kitosan ini dapat menjadi metode alternatif untuk pengukuran kadar merkuri pada sampel sediaan kosmetik.



BAB VII

KESIMPULAN DAN SARAN

7.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Hasil uji sampel kosmetik A, B, dan C menggunakan metode ESI menghasilkan kandungan merkuri sebesar 10,34%, 6,28%, dan 2,67%. Sedangkan pada metode spektrofotometri sebesar 9,93%, 6,55%, dan 2,83%.
2. Metode potensiometri menggunakan ESI dan metode standar spektrofotometri sinar tampak menggunakan pereaksi dition memberikan hasil pengukuran yang tidak berbeda nyata berdasarkan uji statistik (uji t) yang ditunjukkan dengan nilai $t_{hitung} < t_{tabel}$ pada tingkat kepercayaan 95% dengan nilai akurasi dan presisi 98,67 % dan 94,33 % pada metode ESI, dan 99,2 % dan 98,85 % pada metode spektrofotometri, sehingga ESI Hg^{2+} dapat digunakan sebagai metode alternatif penentuan kadar merkuri dalam sampel sediaan kosmetik.

7.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai ESI Hg^{2+} tipe kawat terlapis untuk aplikasi yang lebih luas selain pada sampel sediaan kosmetik

DAFTAR PUSTAKA

- Alfian, Z. 2006. *Merkuri: Antara Manfaat dan Efek Penggunannya Bagi Kesehatan Manusia dan Lingkungan*. Universitas Sumatra Utara, Medan. (Online). (<http://library.usu.ac.id/download/e-book/zul%20alfian.pdf>).
- Anonymous. *Polivinilchloride*. http://www.mpcfacylty.net/mark_bishop/addit_ion_polymers.htm. diakses tanggal 5 Januari 2014.
- Atikah. 1994. *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis*. Tesis Pasca Sarjana. ITB. Bandung.
- Ayuningtyas, Imalia Nurrahma. 2012, *Pembuatan dan Optimasi Elektroda Selektif Ion Merkuri Berbasis Kitosan Untuk Mengukur Kadar Merkuri dalam Sediaan Kosmetik*, Skripsi. Tidak Diterbitkan, Fakultas Kedokteran, Universitas Brawijaya.
- Bailey, PL. 1976. *Analysis with ION Selective Electrode*. Heyden and Son Ltd. England.
- BPOM¹. 2011. Peraturan Kepala Badan POM Nomor HK.03.1.23.07.11.6662 Tentang Persyaratan Cemarkan Mikroba dan Logam Berat Dalam Kosmetika. Badan POM. Jakarta.
- BPOM². 2011. Peraturan Kepala Badan POM Nomor HK.03.1.23.08.11.07517 Tentang Persyaratan Teknis Bahan Kosmetika. Badan POM. Jakarta.
- BPOM³. 2004. *Merkuri Dan Bahayanya Bagi Kesehatan*. InfoPOM. Vol. 5, No.4.
- Brian, M. 1997. Ion selective electrodes: measurement considerations. (Online), (<http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/echem/ise.htm>). Tanggal akses: 29 Desember 2013).
- Broussard, LA., Stabler CHA., Winecker RE., dan Miller JDR. 2002. *The Toxicology of Mercury. Laboratory medicine: number 8, volume 33*. Health Sciences Center. New Orleans.
- Dannan, GA., Lai D., Margosches E., dan Strong JB 2012. *Toxiological Review of Tetrahydrofuran*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. (www.epa.gov/iris).
- Faridbod, F., M.R. Ganjali, R. Dinarvand, P.Norouzi. 2008. *Developments in The Field of Conducting and Non Conducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions Over the Past Decade*. *J Sensor*. 8 : 2331-2412
- Gandjar, IG. dan Rohman A. 2009. *Kimia Farmasi Analisis*. Pustaka Pelajar. Yogyakarta.

- Grenberg, A. E., Clesceri, L. S., Eaton, A. D. 1992. *Standard Methods 18th Edition 1992 for The Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. America.
- Hammond, P., B., and Belilers, R., P., 1980. *Metals. In: Toxicology, the basic science of poisons*. Second edition. Macmillan Publishing Co., Inc. New York. Collier Macmillan Canada Ltd. Toronto. Baillère Tindall London, pp. 409-467
- Harmita. 2004. *Petunjuk pelaksanaan validasi metode dan cara perhitungannya*. *Majalah ilmu kefarmasian*, Vol. I, No. 3, Hal 117-135.
- IUPAC, 1997, *General Terms Relevant to Ion-Selective Electrode*, IUPAC Compendium of Chemical Technology, (Online), (<http://www.iupac/Cha08sec321.pdf>, diakses tanggal 5 Januari 2014).
- Jones, D. 2004. *Pharmaceutical Applications of Polymers for Drug Delivery*. Rapra Technology Ltd. Unied Kingdom.
- Kesting, R. E., 1985. *Syntetic Polymer Membranes, A Structural Perspective*, 2nd Ed, John Wiley and Sons. New York
- Khopkar, SM. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. UI Press. Jakarta.
- Kunusa, WR. 2011. *Pembuatan dan Karakterisasi ESI Pb²⁺ Tipe Kawat Terlapis Bermembran Kitosan*. Tesis Tidak diterbitkan. Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang.
- Kurniasih, Mardiyah dan Kartika, Dwi. 2011. *Simttesis dan Karakterisasi Fisika-Kimia Kitosan*. Mardiyah Kurniasih, Dwi Kartika. *Jurnal Inovasi* Vol. 5 No. 1, Januari 2011: 42-48. *Program Studi Kimia, Jurusan MIPA UNSOED Purwokerto*
- Laitinen, H. A., dan W. E. Harris. 1975. *Chemical Analysis 2rd*. Ed. Mc Graw-Hill. Kogakusha.
- Laksmanariyah, N., 1976, *Membrane Electrodes*, Academic Press, London, pp 62-64, 98-, 99, 160, 223-225, 237.
- Lakshminarayanaiah. 1976. *Membrane Electrode*. Academic Press. New York
- Listiyawati, Anita. 2010. *Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Tiosianat Tipe Kawat Terlapis dengan Bahan Aktif Aliquat 336-SCN Berpendukung PVC dan DBP*. Skripsi. Tidak diterbitkan. Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya.
- Lundblad, R. L., and Macdonald, F. M. 2010. *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, Fourth Edition, CRC Press, America.

- Paci, B., Nunzi, J.M., Sertova, N., Petkov, I. 2000. *Picosecond Anisotropy of the Transient Absorption of the Photochromic Mercury Dithizone Complex in Solution*. *ScienceDirect*, Volume 137, Pages 141–144, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Sofia. Bulgaria.
- Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta. Jakarta. Peraturan Menteri Kesehatan No.1175/MENKES/PERNIII/2010.
- Rouessac, F., Rouessac. 2007. *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods an Technique*. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. New York.
- Rumhaini, Findia., 2012, *Penentuan Selektivitas Elektroda Selektif Ion (ESI) Glutamat Tipe Kawat Terlapis dan Aplikasinya untuk Penentuan Kadar Monosodium Glutamat (MSG) dan Makanan*. Skripsi. Tidak diterbitkan. FMIPA, Universitas Brawijaya.
- Siaran Pers Kosmetik Berbahaya. 2013. <http://dinkes.magetankab.go.id>. Diunduh 3 November 2013.
- Sofia ., dkk. 2010. *Karakterisasi Fisiokimia dan Fungsional Kitosan yang Diperoleh dari Limbah Cangkang Udang Windu*. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia* vol.9 No.1 April 2010, 11-18. Program Studi Teknik Kimia, Politeknik Negeri Ujung Pandang
- Syafnir, L. dan Putri AP. 2011. *Pengujian Kandungan Merkuri dalam Sediaan Kosmetik dengan Spektrofotometri Serapan Atom*. *Prosiding SnaPP2011 Sains, Teknologi, dan Kesehatan*. Universitas Islam Bandung.
- Wang, J. 2001. *Analytical Electrochemistry*. Second Edition. A John Wiley & Sons, INC., Publication. New York.
- Widiyani, R. 2013. *BPOM Rilis 17 Produk Kosmetik Berbahaya*. <http://health.kompas.com>. Diunduh 3 November 2013.
- Wood, R.A Nillsondan dan H. Wallin. 1998. *Quality in The Food Analysis Laboratory* The Royal Society of Chemisry Cambrige.
- Wroblewski, W. 2005. *Ion Selective Electrodes*, (Online), (<http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>. tanggal akses : 3 Januari 2014).
- Wulandari, Dian Novita. 2012. *Penentuan pH dan Temperatur Optimal terhadap Elektroda Selektif Ion (ESI) Merkuri Tipe Kawat Terlapis Bermembran Kitosan pada Sediaan Kosmetik*. Skripsi. Tidak Diterbitkan. Fakultas Kedokteran, Universitas Brawijaya
- Wygladacs, K. 2005. *Solid State Sensor*. *Warsaw University of Technology*, Poland (online). (<http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/solid/>. Tanggal akses : 3 Januari 2014).

Yulindo, Yophi. 2008. *Migrasi Dioktil Ftalat dan Etilen Glikol ke Dalam Struktur Poliuretan Dengan Pemanjang Rantai Diamina Aromatik dan Pengaruhnya Terhadap Kinerja Material*. Tesis. Tidak Diterbitkan. Fakultas MIPA, Universitas Indonesia.

Zahir, Farhana., Rizwi, Shamim J., Haq, Soghra K., Khan, Rizwan H., 2005. *Low dose mercury toxicity and human health*. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 20 (2005) 351–360.

Zainiati. 2012. *Sintesis Ionofor Sebagai Bahan Aktif IonSelektif Elektroda (ISE) Untuk Analisis Penentuan Logam Merkuri (Hg) dalam Sampel Kosmetik*. Skripsi. Tidak diterbitkan. Fakultas MIPA, Universitas Negeri Medan.



LAMPIRAN A

PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

L.A.1 Perhitungan larutan Induk merkuri 0,25 M

$$\text{BM HgCl}_2 = 271,5 \text{ g/mol}$$

$$M = \frac{\text{mol}}{L}$$

$$0,2 \text{ M HgCl}_2 = \frac{\text{gram}}{\text{Mr} \cdot L}$$

$$0,2 \text{ M HgCl}_2 = \frac{\text{gram}}{271,5 \cdot L}$$

$$\text{gram HgCl}_2 = 54,3 \frac{\text{gram}}{L}$$

$$\text{gram HgCl}_2 = 2,715 \frac{\text{gram}}{50 \text{ mL}}$$

Untuk membuat larutan induk merkuri 0,2 M sebanyak 50 mL dibutuhkan 2,715 gram HgCl₂.

L.A.2 Perhitungan larutan baku merkuri 10⁻⁸ – 10⁻¹ M

✓ Larutan Hg 10⁻¹ M dari larutan Hg 0,25 M

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 0,2 \text{ M} = 50 \text{ mL} \times 10^{-1} \text{ M}$$

$$V_1 = 25 \text{ mL}$$

Dipipet 25 mL larutan Hg 0,2 M ke dalam labu ukur 50 mL,

ditambahkan akuades sampai tanda batas, sehingga didapatkan larutan

Hg 10⁻¹ M.

✓ Larutan Hg 10⁻² M dari Larutan Hg 10⁻¹ M

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 10^{-1} \text{ M} = 50 \text{ mL} \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$V_1 = 5 \text{ mL}$$

Dipipet 5 mL larutan Hg 10^{-1} M ke dalam labu ukur 50 mL, ditambahkan akuades sampai tanda batas, sehingga didapatkan larutan Hg 10^{-2} M.

✓ Dilakukan prosedur yang sama hingga konsentrasi 10^{-8}

L.A.3 Perhitungan berat bahan komponen membran yang digunakan

Pada komposisi membran, membran dibuat sebanyak 1 gram dengan berat masing-masing komponen seperti perhitungan berikut:

$$\text{Berat kitosan} = \frac{3\%}{100} \times 1 \text{ gram} = 0,03 \text{ gram}$$

$$\text{Berat PVC} = \frac{39\%}{100} \times 1 \text{ gram} = 0,39 \text{ gram}$$

$$\text{Berat DOP} = \frac{58\%}{100} \times 1 \text{ gram} = 0,58 \text{ gram}$$

L.A.4 Perhitungan larutan asam asetat 3% (v/v)

Larutan asam asetat 3% dibuat dari larutan asam asetat glasial 100%.

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 100\% = 100 \text{ mL} \times 3\%$$

$$V_1 = 3 \text{ mL}$$

Dipipet 3 mL larutan asam asetat glasial 100% ke dalam labu ukur 100 mL, ditambahkan akuades sampai tanda batas, sehingga didapatkan larutan asam asetat 3%.

L.A.5 Perhitungan Larutan NaOH 0,1 M

$$\text{BM NaOH} = 40 \text{ g/mol}$$

$$M = \frac{\text{mol}}{L}$$

$$0,1 \text{ M NaOH} = \frac{\text{gram}}{\text{Mr. L}}$$

$$0,1 \text{ M NaOH} = \frac{\text{gram}}{40 \cdot L}$$

$$\text{gram NaOH} = 4 \frac{\text{gram}}{L}$$

$$\text{gram NaOH} = 1 \frac{\text{gram}}{250 \text{ mL}}$$

Untuk membuat larutan NaOH 0,1 M sebanyak 250 mL dibutuhkan 1 gram padatan NaOH.

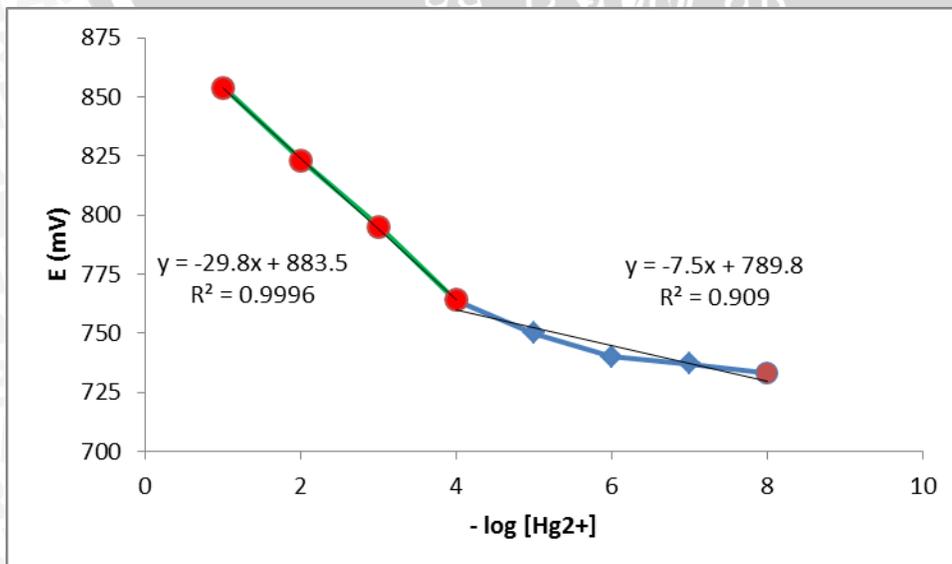
UNIVERSITAS BRAWIJAYA



LAMPIRAN B
DATA HASIL PENELITIAN

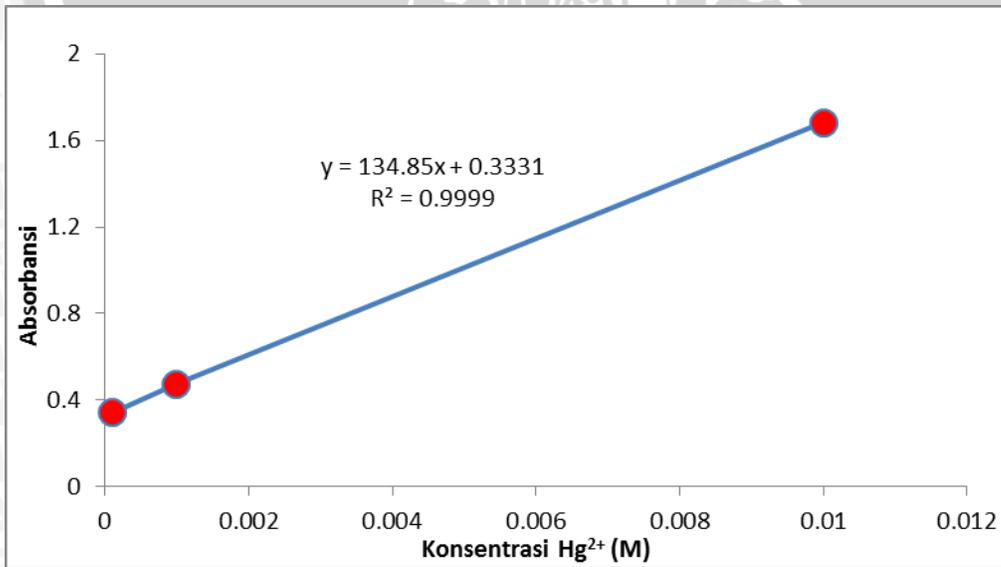
L.B.1 Pembuatan kurva baku merkuri metode potensiometri

[Hg ²⁺] M	p [Hg] ²⁺	E (mv) ESI Hg ²⁺			
		A	B	C	rerata
10 ⁻⁸	8	733	731	735	733
10 ⁻⁷	7	737	736	738	737
10 ⁻⁶	6	740	742	738	740
10 ⁻⁵	5	750	751	749	750
10 ⁻⁴	4	764	763	765	764
10 ⁻³	3	795	795	795	795
10 ⁻²	2	822	824	823	823
10 ⁻¹	1	854	854	854	854
Faktor Nernst (slope)		-29.7	-30.2	-29.5	-29.8
R		0.99	0.99	0.99	0.99
Batas deteksi		9,77x10 ⁻⁵ M = 26,53 ppm			
Rentang konsentrasi linier		10 ⁻⁴ - 10 ⁻¹			
SD slope		0.4			
% KV		1.34			
% Presisi		98.65			
% Kesalahan relatif		2,7			
% Akurasi		97,3			



L.B.2 Pembuatan kurva baku merkuri metode spektrofotometri

[Hg ²⁺] M	[Hg] ²⁺ PPM	Absorbansi			
		A	B	C	rerata
10 ⁻⁸	0,0020059	0,196	0,198	0,200	0,198
10 ⁻⁷	0,020059	0,210	0,208	0,209	0,209
10 ⁻⁶	0,20059	0,229	0,231	0,227	0,229
10 ⁻⁵	2,0059	0,271	0,273	0,275	0,273
10 ⁻⁴	20,059	0,343	0,339	0,341	0,341
10 ⁻³	200,59	0,473	0,474	0,475	0,474
10 ⁻²	2005,9	1,681	1,681	1,681	1,681
10 ⁻¹	20059	1,698	1,696	1,694	1,696
Slope		134,77	134,97	134,81	134,85
R		0,99	0,99	0,99	0,99
Rentang konsentrasi linier		10 ⁻⁴ - 10 ⁻²			
SD slope		0,105			
% KV		0,08			
% Presisi		99,92			
% Kesalahan relatif		0,24			
% Akurasi		99,76			



L.B.3 Uji kualitatif sampel sediaan kosmetik

Sampel	Warna Awal	+ KI 5 %
A	Putih	Merah Kehitaman (tak larut)
B	Orange	Merah Kehitaman (tak larut)
C	Orange	Merah Muda Kehitaman (tak larut)

L.B.4 Penentuan kadar merkuri dalam sampel kosmetik menggunakan metode potensiometri

No	Sampel	Berat Sampel (g)	Potensial (mV)	Konsentrasi (M)	ppm	Kadar Merkuri (%)
1	A1	0,5	815	0,005	1002,95	10
2	A2	0,5	815	0,005	1002,95	10
3	A3	0,5	816	0,0055	1103,25	11.032
Rata-rata		0,5	815,33	0,0052	1036,38	10,34
SD		0	0,577	$2,89 \times 10^{-4}$	57,908	0,596

No	Sampel	Berat Sampel (g)	Potensial (mV)	Konsentrasi (M)	ppm	Kadar Merkuri (%)
1	B1	0,5	809	0,0032	641,88	6,42
2	B2	0,5	808	0,003	601,77	6,01
3	B3	0,5	809	0,0032	641,88	6,42
Rata-rata		0,5	808,67	0,0031	628,51	6,28
SD		0	0,577	$1,15 \times 10^{-4}$	23,16	0,347

No	Sampel	Berat Sampel (g)	Potensial (mV)	Konsentrasi (M)	ppm	Kadar Merkuri (%)
1	C1	0,5	798	0,0014	280,83	2,8
2	C2	0,5	797	0,0013	260,77	2,6
3	C3	0,5	797	0,0013	260,77	2,6
Rata-rata		0,5	797,3	0,0013	267,46	2,67
SD		0	0,577	$5,77 \times 10^{-5}$	11,58	0,11

L.B.5 Penentuan kadar merkuri dalam sampel kosmetik menggunakan metode spektrofotometri

No	Sampel	Berat Sampel (g)	Absorbansi	Konsentrasi (M)	ppm	Kadar Merkuri (%)
1	A1	0,5	1,011	0,005	1002,95	10
2	A2	0,5	1,011	0,005	1002,95	10
3	A3	0,5	0,992	0,0049	982,89	9,8
Rata-rata		0,5	1,007	0,005	995,59	9,93
SD		0	$7,5 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-5}$	11,049	0,11

No	Sampel	Berat Sampel (g)	Absorbansi	Konsentrasi (M)	ppm	Kadar Merkuri (%)
1	B1	0,5	0,782	0,0033	661,947	6,62
2	B2	0,5	0,775	0,0032	641,888	6,41
3	B3	0,5	0,782	0,0033	661,947	6,62
Rata-rata		0,5	0,78	0,00327	655,26	6,55
SD		0	4×10^{-3}	$5,77 \times 10^{-5}$	11,581	0,12

No	Sampel	Berat Sampel (g)	Absorbansi	Konsentrasi (M)	ppm	Kadar Merkuri (%)
1	C1	0,5	0,522	0,0014	280,83	2,8
2	C2	0,5	0,529	0,00145	290,86	2,9
3	C3	0,5	0,522	0,0014	280,83	2,8
Rata-rata		0,5	0,524	0,00142	284,17	2,83
SD		0	$4,04 \times 10^{-3}$	$2,89 \times 10^{-5}$	5,79	0,058

L.B.6 Validasi metode analisis

L.B.6.1 Uji presisi metode potensiometri

No	Sampel	Potensial (mV)	Konsentrasi (M)
1	A1	815	0.005
2	A2	815	0.005
3	A3	816	0.0055
Rata-rata			0.0051
SD			$2,89 \times 10^{-4}$
% KV			5.67
% presisi			94.33

L.B.6.2 Uji presisi metode spektrofotometri

No	Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (M)
1	A1	1,011	0,005
2	A2	1,011	0,005
3	A3	0,992	0,0049
Rata-rata			0,005
SD			$5,77 \times 10^{-5}$
%KV			1,15
% Presisi			98,85

L.B.6.3 Uji akurasi metode potensiometri

Sampel A1 0,005 M 50mL + larutan baku merkuri 0,01 50mL M

Hasil pengukuran = 820 mV = 0,0074 M

$$\text{Kesalahan relatif} = \left| \frac{0,0074 - 0,0075}{0,0075} \right| \times 100 \% = 1,33 \%$$

$$\text{Akurasi} = 100 \% - \text{kesalahan relatif}$$

$$= 100 \% - 1,33 \%$$

$$= 98,67 \%$$

L.B.6.4 Uji akurasi metode spektrofotometri

Sampel A1 0,005 M 50mL + larutan baku merkuri 0,01 50mL M

Hasil pengukuran nilai absorbansi= 1,352 = 0,00756 M

$$\text{Kesalahan relatif} = \left| \frac{0,00756 - 0,0075}{0,0075} \right| \times 100 \% = 0,8 \%$$

$$\begin{aligned} \text{Akurasi} &= 100 \% - \text{kesalahan relatif} \\ &= 100 \% - 0,8 \% \\ &= 99,2 \% \end{aligned}$$

L.B.7 Hasil perbandingan penentuan kadar merkuri dengan metode potensiometri dan spektrofotometri menggunakan uji t dengan tingkat kepercayaan 95%

Sampel	t _{hitung}	t _{tabel}
A	1,176	4,303
B	2,29	
C	3,24	

LAMPIRAN C

ANALISA DATA

L.C.1 Perhitungan standar deviasi (SD), koefisien variasi, dan presisi dan akurasi

$$\begin{aligned} \text{SD} &= \sqrt{\frac{\sum((x_i - \bar{x})^2)}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{(134,77-134,85)^2 + (134,97-134,85)^2 + (134,97-134,85)^2}{3-1}} = 0,105 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%KV &= \frac{\text{SD} \times 100}{x} \\ &= \left[\frac{0,105}{134,58} \right] \times 100\% = 0,07\% \end{aligned}$$

$$\text{Presisi} = 100\% - \%KV = 100\% - 0,07\% = 99,929\%$$

$$\begin{aligned} \text{Kesalahan relatif} &= \left| \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \right| \times 100\% \\ &= \left| \frac{134,77-134,85}{134,85} \right| + \left| \frac{134,97-134,85}{134,85} \right| + \left| \frac{134,97-134,85}{134,85} \right| = 2,4 \times 10^{-3} \times 100\% \\ &= 0,24\% \end{aligned}$$

$$\text{Akurasi} = 100\% - \% \text{ Kesalahan relatif} = 100\% - 0,24\% = 99,76\%$$

L.C.2 Perhitungan uji t

L.C.2.1 Perhitungan uji t untuk pengukuran sampel kosmetik merk "A"

$$\begin{aligned} s^2 &= (n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 = \frac{(3-1)0,000289^2 + (3-1)0,0000577^2}{3+3-2} \\ &= 4,342 \times 10^{-8} \\ s &= 2,084 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} = \frac{|0,0052 - 0,005|}{0,0002084 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = \frac{|0,0002|}{0,00017} = 1,176$$

L.C.2.2 Perhitungan uji t untuk pengukuran sampel kosmetik merk "A"

$$s^2 = (n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 = \frac{(3-1)0,000115^2 + (3-1)0,0000577^2}{3+3-2}$$

$$= 8,277 \times 10^{-9}$$

$$s = 9,098 \times 10^{-5}$$

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} = \frac{|0,0031 - 0,00327|}{0,00009098 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = \frac{|0,00017|}{0,0000743} = 2,29$$

L.C.2.3 Perhitungan uji t untuk pengukuran sampel kosmetik merk "C"

$$s^2 = (n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 = \frac{(3-1)0,0000577^2 + (3-1)0,0000289^2}{3+3-2}$$

$$= 2,082 \times 10^{-9}$$

$$s = 4,56 \times 10^{-5}$$

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} = \frac{|0,0013 - 0,00142|}{0,0000456 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = \frac{0,00012}{0,000037} = 3,24$$