

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

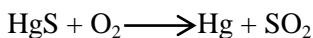
2.1 Merkuri

2.1.1 Sifat merkuri

Merkuri merupakan logam dari golongan IIB pada tabel periodik yang memiliki nomor atom 80, massa atom 200,59 dan volume atom $14,26 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ pada 298 K. Merkuri adalah satu-satunya logam yang berwujud cair dibawah tekanan atmosfer pada temperatur ruang karena merkuri mempunyai titik leleh yang rendah yaitu $-38,87 \text{ }^\circ\text{C}$ serta pada $356,95 \text{ }^\circ\text{C}$ merkuri akan mendidih dan membentuk gas monoatomic. Merkuri memiliki densitas yang tinggi yaitu $13,534 \text{ g cm}^{-3}$, tekanan uap $0,002 \text{ mmHg}$ dan kelarutan dalam air $0,28 \text{ mmol/L}$ pada 25°C . Logam ini tidak larut dalam alkohol, eter, asam hidroklorat, hidrogen iodida maupun hydrogen bromida tetapi larut dalam asam nitrat, asam sulfat panas dan lemak [13,14,15].

2.1.2 Keberadaan merkuri

Merkuri merupakan zat yang terbentuk secara alami dari kerak bumi dan lautan yang dilepaskan sebesar 30.000 sampai 150.000 ton di atmosfer. Unsur merkuri yang terdapat di atmosfer sebagian akan mengendap di air, kemudian diubah oleh mikroorganisme menjadi merkuri organik (etil atau metil merkuri). Sedangkan 2000 sampai 3000 ton merkuri berasal dari aktivitas manusia seperti limbah industri, pembakaran bahan bakar, pertambangan dan lain-lain [1,2]. Kebanyakan merkuri yang ditemukan di alam terdapat dalam bentuk gabungan dengan elemen lainnya. Sebagian besar merkuri diproduksi dengan cara pembakaran merkuri sulfida (HgS) di udara, membentuk gas merkuri yang kemudian akan dikondensasi. Reaksi pembakaran merkuri dari merkuri sulfida adalah sebagai berikut [16]:



2.1.3 Persenyawaan merkuri

Merkuri di alam terdapat dua bentuk, yaitu merkuri anorganik dan merkuri organik. Merkuri anorganik dan merkuri organik ini dapat mengalami transformasi dalam lingkungan, yaitu logam merkuri dapat teroksidasi membentuk merkuri anorganik yang bervalensi dua dan merkuri bervalensi dua ini dapat direduksi menjadi merkuri metalik. Transformasi lain dari merkuri bervalensi dua yaitu proses metilasi membentuk dimetil merkuri melalui proses bakteri anaerobik [17].

Terdapat tiga bentuk dari merkuri anorganik, yaitu Hg^0 , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} . Sekitar 80% elemental atau metalik merkuri (Hg^0) dihasilkan dari amalgam dan diserap tubuh melalui pernafasan. Merkuri(I) (Hg_2^{2+}), biasanya dalam bentuk garam Hg_2Cl_2 sangat susah larut dalam air, tetapi merkuri dalam bentuk ini paling banyak ditemukan pada tubuh dibandingkan unsur merkuri (Hg^0) dan merkuri(II) (Hg^{2+}). Sedangkan bentuk lain dari merkuri anorganik yaitu Hg^{2+} , biasanya membentuk senyawa HgCl_2 yang merupakan merkuri yang paling banyak digunakan dalam kosmetik pencerah kulit. Merkuri (II) ini larut dan stabil dalam keadaan asam, dan asam yang biasa digunakan untuk melarutkan yaitu asam nitrat (HNO_3) [2, 18].

Merkuri di alam yang terbentuk sebagai merkuri organik atau organomerkuri terdiri dari aril merkuri yang mengandung hidrokarbon aromatik seperti fenil merkuri asetat; alkil merkuri yang mengandung hidrokarbon alifatik dan merupakan merkuri yang paling beracun, contohnya metil merkuri dan etil merkuri; serta alkoksialkil merkuri (R-O-Hg) [16].

2.1.4 Toksisitas merkuri

Sebagai unsur non esensial yang sangat beracun, merkuri banyak terdapat pada media lingkungan dan makanan (khususnya ikan) pada tingkat yang dapat mempengaruhi kesehatan manusia dan lingkungan. Semua

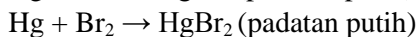
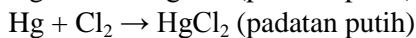
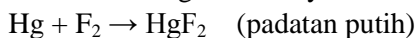
jenis merkuri sangat berbahaya bagi manusia dan lingkungan, khususnya merkuri organik (MeHg dan dimetil merkuri) yang memiliki toksisitas paling tinggi. Jika masuk dalam tubuh, metil merkuri dapat merusak jaringan seluler maupun sub seluler. Merkuri ini akan mengganggu transkripsi DNA dan sintesis protein, termasuk sintesis protein untuk perkembangan otak, sehingga secara keseluruhan akan merusak fungsi tubuh. Tingkat efek merkuri pada manusia juga bergantung pada lama paparan merkuri dan dosis merkuri tersebut [2,14]

Selain merkuri organik, unsur merkuri (Hg^0) juga sangat beracun. unsur merkuri ini biasanya berwujud uap atau gas pada suhu kamar, sehingga dapat dengan mudah terserap oleh tubuh dan menyebabkan kerusakan sistem saraf pusat, sistem imun, fungsi otot dan beberapa kasus menyebabkan dermatitis. Merkuri anorganik yang lain (Hg_2^{2+} dan Hg^{2+}) dalam bentuk garamnya tidak mudah diserap oleh tubuh. Namun ketika masuk dalam tubuh, merkuri ini dapat menyebabkan kerusakan ginjal yang parah [19].

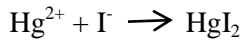
2.1.5 Reaksi merkuri dengan iodida

Ion Merkuri(II) diperoleh dari hasil oksidasi unsur merkuri atau dari disproporsionasi ion merkuri(I). Ion merkuri(II) ini memiliki bilangan koordinasi 2 (linear), 4 (tetrahedral) dan 6 (oktahedral), sehingga mampu membentuk senyawa diagonal diklorida HgCl_2 , tetrahedral tetraamin $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ dan oktahedral heksahidrat $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

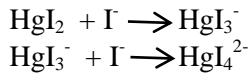
Merkuri dapat bereaksi dengan halida membentuk garam merkuri(II) atau lebih umum disebut merkuri halida. Reaksi merkuri dengan halida yaitu sebagai berikut [20]:



Merkuri(II) jika direaksikan dengan ion iodida akan menghasilkan endapan jingga HgI_2 , sesuai dengan reaksi sebagai berikut [20]:



Namun jika ion iodida yang ditambahkan berlebih, maka endapan jingga yang terbentuk akan larut kembali karena membentuk ion kompleks tidak berwarna tetraiodomerkuri(II), sesuai dengan reaksi berikut [13]:



2.2. Merkuri pada Kosmetik

Merkuri merupakan zat yang dilarang untuk digunakan pada kosmetik karena sifatnya yang berbahaya dan karsinogenik. Kosmetik yang umumnya mengandung merkuri adalah kosmetik pemutih kulit. Merkuri anorganik (merkuri(I) klorida, merkuri(I) oksida atau merkuri(II) klorida) merupakan jenis merkuri yang sering ditemukan pada kosmetik. Zat ini merupakan zat yang sangat beracun dan cara kerjanya dalam kulit yaitu dengan menghambat pembentukan melanin dan menghambat enzim tyronase [7].

Melanin merupakan protein yang dihasilkan oleh sel melanosit dan berfungsi sebagai zat pemberi warna gelap pada kulit. Semakin banyak zat melanin yang dimiliki seseorang, maka warna kulitnya akan semakin gelap. Melanin berfungsi untuk melindungi kulit dari bahaya sinar radiasi UV yang dihasilkan oleh matahari. Sehingga apabila melanin dalam kulit rusak akibat merkuri, maka warna kulit akan menjadi lebih pucat dan kulit menjadi tidak terlindung oleh radiasi UV. Dalam jangka panjang hal ini dapat menyebabkan kanker kulit [3].

Selain dapat menyebabkan kanker kulit, merkuri yang masuk melalui epidermis, kelenjar keringat dan meresap ke kulit dapat menyebabkan gangguan kulit lain, seperti flek,

iritasi, dermatitis dan peradangan kulit. Akumulasi merkuri yang terlalu lama di tubuh atau dosis merkuri yang terlalu tinggi juga dapat menyebabkan kerusakan ginjal, efek *phrotoxic*, proteinuria dan nephritis. Efek jangka panjang dari merkuri menyebabkan gangguan pada sistem saraf pusat bahkan kematian [8].

2.3 Metode Analisis Merkuri

Metode analisis kuantitatif merkuri yang dapat digunakan yaitu metode kolorimetri, ICP (induced coupled plasma), AAS (Atomic Absorbtion spectometry), metode tes kit dan spektrofotometri. Metode yang paling sering digunakan yaitu metode spektrofotometri karena metode ini memiliki tingkat ketelitian yang lebih tinggi, membutuhkan waktu analisis yang tidak lama dan hasil analisis dapat diperoleh secara langsung, tetapi metode ini melibatkan proses ekstraksi tidak dapat digunakan untuk analisis sampel kontinyu [21].

Metode lain untuk penentuan merkuri(II) telah dikembangkan oleh Yow Loo, et. Al [22], yaitu merkuri(II) direaksikan dengan Rhodamin B dan iodida pada kondisi asam membentuk kompleks $[(\text{HgI}_4)^2-][(\text{Rhodamin B})]$. Kompleks ini kemudian distabilkan dengan ekstraksi menggunakan polivinil alcohol dan pelarut benzene lalu diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Namun metode ini hanya dapat mendeteksi merkuri antara 10-120 $\mu\text{g/mL}$ sampel.

Penentuan merkuri menggunakan metode FIA telah dilakukan pada penelitian terdahulu. Peng, et al [23] meneliti metode FIA-spektrofotometri berdasarkan reaksi Hg(II) dengan 5,10,15,20-tetrakis(3-chloro-4-sulfophenyl) porphine dengan adanya 8-hydroxyquinoline dalam suasana buffer asetat pH 6,22. Metode ini memberikan linieritas 0–12.0 $\mu\text{g ml}^{-1}$, dan kecepatan analisis 60 sampel/jam, limit deteksi 0.025 $\mu\text{g ml}^{-1}$, dan tidak diganggu oleh ion logam lain dengan konsentrasi 100 kali Hg^{2+} , tetapi mungkin terdapat beberapa ion yang mengganggu yaitu Zn^{2+} , Cu^{2+} dan Mn^{2+} . Sementara itu, Andac, et al [24] telah berhasil membuat

metode berdasarkan penurunan absorbansi p-nitrobenzoxosulfamate (NBS) at 430 nm sebagai akibat pengompleksan dengan Hg(II). Metode ini memberikan kecepatan analisis 100 sampel/jam, linieritas 1-10 mg ml⁻¹, limit deteksi 0.2 mg ml⁻¹. Namun sebagian besar metode ini membutuhkan pereaksi yang susah didapatkan dan tidak ramah lingkungan.

Penentuan merkuri menggunakan metode *flow injection analysis* (FIA) telah dilakukan pada penelitian sebelumnya [9]. Prinsip metode ini yaitu berdasarkan pengurangan intensitas warna yang terbentuk antara iodium dan amilum jika terdapat merkuri. Hal ini dikarenakan merkuri akan terikat dengan sebagian iodida, sehingga iodida yang tersisa akan dioksidasi menjadi iodium yang akan berikatan dengan amilum membentuk kompleks warna biru yang semakin berkurang intensitas warnanya jika kadar merkuri semakin tinggi. Pada penelitian tersebut dihasilkan kondisi optimum yang meliputi konsentrasi KIO₃ 0,01 M, konsentrasi H₂SO₄ 0,01 M dan indikator amilum 0,1%. Sedangkan kondisi optimum operasional FIA untuk penentuan merkuri, diantaranya adalah panjang mixing coil 100 cm, laju alir 0,5 mL/menit dan volume sampel 250 µL. Namun pada penelitian ini belum dijelaskan mengenai validitas dan selektivitas metode FIA jika terdapat ion asing yang mengganggu pengukuran.

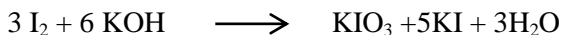
2.4 Iodida

Iodida (I) merupakan senyawa yang mudah teroksidasi jika bereaksi dengan oksidator kuat. Oksidator merupakan senyawa yang akan mengalami penurunan bilangan oksidasi pada atom yang terkandung di dalamnya atau senyawa yang mengalami reaksi reduksi. Sedangkan reduktor merupakan senyawa yang akan mengalami kenaikan bilangan oksidasi pada atom yang terkandung di dalamnya atau senyawa yang mengalami reaksi oksidasi. Dalam volumetri, iodium berfungsi sebagai pereaksi oksidasi (iodimetri) dan ion iodida berfungsi sebagai pereaksi reduksi (iodometri) [25].

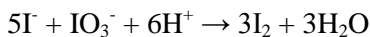
Iodium (I) merupakan atom non logam yang terdapat pada golongan VII A (halogen) di tabel periodik dan memiliki beberapa bilangan oksidasi, yaitu -1, 0, +1, +3,+5, dan +7. Iodium terdapat di alam pada air laut sebagai iodium monovalent dan dapat pula terdapat dalam bentuk senyawa iodat (IO_3^-). Selain itu, iodium dapat berikatan dengan kalium membentuk kalium iodida. Kalium iodida merupakan padatan berwarna putih yang memiliki titik leleh 680°C dan titik didih 1304°C . Senyawa ini mudah larut dalam air dan memiliki kelarutan sebesar 1429 g/L pada 25°C serta memiliki tekanan uap $0,133\text{ kPa}$ pada 767°C [26].

2.5 Oksidator Kalium Iodat

Kalium iodat (KIO_3) merupakan zat yang berwujud padatan, kristal, butiran atau serbuk pada temperatur ruang, tidak berbau, leleh pada temperatur 680°C dan mendidih pada temperatur 1323°C . Senyawa ini larut dalam air, dengan kelarutan $9,16\text{ g/100 mL}$ air pada 25°C dan $32,3\text{ g/100 mL}$ air pada 100°C serta larut dalam asam sulfat tetapi tidak larut dalam alkohol. Kalium iodat merupakan zat pengoksidasi sehingga dapat menimbulkan api jika bereaksi dengan zat yang mudah terbakar atau zat pereduksi [26]. Kalium iodat ini dapat dibuat melalui penambahan iodium panas ke larutan kalium hidroksida, dengan reaksi sebagai berikut [27]:



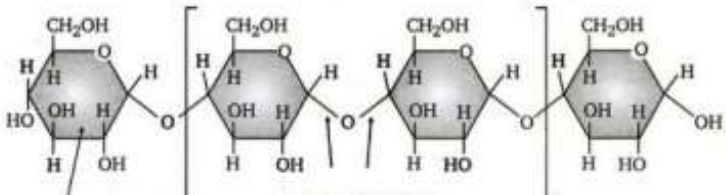
Iodat merupakan salah satu oksidator yang dapat digunakan untuk mengoksidasi iodida menjadi iodium. Iodat dipilih sebagai bahan oksidator, karena iodat termasuk dalam bahan pengoksidasi kuat dan tidak berwarna sehingga tidak mengganggu pembentukan kompleks Iod-amilum. Reaksi oksidasi iodida menggunakan oksidator iodat yaitu sebagai berikut [11]:



Reaksi oksidasi ini harus berlangsung pada kondisi asam, karena pada suasana asam, amilum yang digunakan sebagai indikator akan terhidrolisis, selain itu iodida (I^-) akan diubah menjadi iodium (I_2) dengan adanya oksigen dan reaksi ini melibatkan ion H^+ dari asam. Reaksi oksidasi iodida menjadi iodium tidak boleh terjadi pada kondisi basa karena jika kondisi reaksi terjadi pada suasana pH tinggi (basa kuat), maka iodium akan mengalami reaksi disproporsionasi membentuk hipiodat [28].

2.6 Kompleks I_2 -Amilum

Amilum merupakan karbohidrat yang terdiri dari sejumlah glukosa yang berikatan melalui ikatan glikosidik. Zat ini berwujud amorf berwarna putih, tidak memiliki rasa, tidak larut dalam air tetapi jika ditambahkan air panas akan membentuk koloid suspensi yang transparan. Namun, jika amilum atau pati ini dipanaskan dengan temperatur lebih dari $200\text{ }^\circ\text{C}$ maka akan terdekomposisi menjadi dekstrin dan komponen lain. Pati terdiri dari dua komponen, yaitu amilosa yang larut dalam air 20% dan amilopektin yang tidak larut dalam air 80%. Gabungan kedua komponen ini membentuk $(C_6H_{10}O_5)_n$ [29,30]. Struktur amilum atau pati ditunjukkan pada gambar berikut [30]:



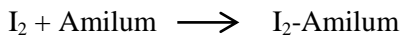
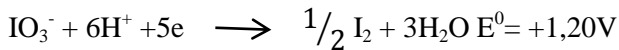
Gambar 2.1 Struktur Amilum [30]

Larutan pati atau amilum ini akan menghasilkan warna biru jika bereaksi dengan larutan iodium. Warna biru ini akan menghilang dengan pemanasan dan warna birunya akan muncul kembali ketika larutan dingin. Warna biru terbentuk jika amilase yang bereaksi dengan iodium, sedangkan jika

amilopektin yang bereaksi dengan iodium akan membentuk warna merah kecoklatan [29].

Iodida dapat membentuk senyawa kompleks berwarna jika bereaksi dengan amilum. Amilum berfungsi sebagai indikator, yang mana pemilihan indikator ini tidak bergantung pada nilai bilangan oksidasi, melainkan berdasarkan pembentukan kompleks dengan iodium. Kompleks I₂-Amilum yang terbentuk akan menghasilkan warna biru cerah. Warna biru ini dapat terbentuk karena ketujuh elektron luar atom Iod dapat mudah bergerak, yang disebabkan fraksi amilosa-amilum memiliki bentuk helikal dan membentuk celah berbentuk saluran. Dalam saluran ini, terdapat suatu rantai iod linear sehingga memungkinkan pergerakan elektron lebih bebas [31].

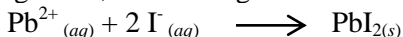
Pembentukan kompleks I₂-Amilum menggunakan oksidator iodat didasarkan pada reaksi oksidasi-reduksi sebagai berikut [28]:



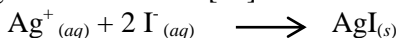
2.7 Ion Pengganggu (Pb²⁺, Ag⁺)

Ion pengganggu merupakan ion yang mampu berikatan dengan reaktan sehingga akan mengganggu pengukuran. Ion pengganggu terdiri dari dua jenis, yaitu ion bermuatan negatif (anion) dan ion bermuatan positif (kation). Selain merkuri, kation logam lain yang sering terdapat dalam kosmetik yaitu ion antimoni, arsen, cobalt, cadmium, nikel, timbal, perak, dan tembaga [7]. Dalam penelitian ini, kation yang dipilih sebagai ion pengganggu untuk uji selektivitas merkuri yaitu Pb²⁺, Ag⁺. Hal ini didasarkan pada kemudahan kation tersebut untuk bereaksi dengan reaktan (iodida atau iodium) membentuk senyawa yang dapat mempengaruhi pengukuran.

Jika dalam sampel terdapat ion Pb^{2+} , maka Pb^{2+} akan berikatan dengan iodida membentuk endapan yang berwarna kuning cerah, sesuai dengan reaksi sebagai berikut [32]:



Perak juga merupakan salah satu ion yang sering terdapat dalam kosmetik. Ion perak ini kemungkinan akan mengganggu pengukuran karena akan terbentuk endapan perak iodida jika perak bereaksi dengan ion iodida, sesuai dengan reaksi berikut [33].



2.8 Flow Injection Analysis (FIA)

FIA merupakan metode analisis otomatis yang aman, lebih murah dan mudah serta lebih terpercaya. Selain itu, pengoperasian metode ini hanya membutuhkan waktu yang singkat dan hasil yang diperoleh memiliki tingkat akurasi yang baik [35].

Prinsip metode *flow injection analysis* (FIA) yaitu pemasukan sampel cair, dispersi sampel yang terkontrol dan waktu pengulangan yang dibutuhkan oleh sistem. Sampel dan reagen akan membentuk satu komponen senyawa yang kemudian akan melewati dan di deteksi oleh detector [36].

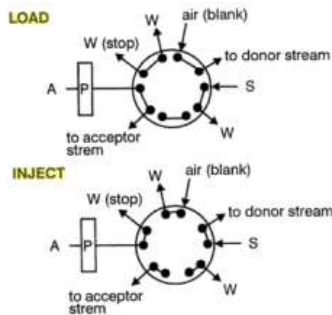
Sistem *flow injection analysis* (FIA) yang paling sederhana terdiri dari pompa yang digunakan untuk mendorong aliran *carrier* melewati pipa kecil; unit injector yang digunakan untuk memasukkan sampel dengan volume tertentu; mikroreaktor yang merupakan daerah sampel terdispersi dan bereaksi dengan komponen dari aliran *carrier* melewati detector dan kemudian hasil dari detector akan direkam oleh *recorder* [37]. Susunan komponen dasar metode FIA dapat dilihat pada gambar dibawah ini [35]:



Gambar 2.2 Susunan Komponen Dasar FIA. S = sampel injection, DET = Detektor [35]

Terdapat dua posisi penginjeksian sampel pada FIA, yaitu posisi *load* dan posisi *injection*. Pada posisi *load*, *injection load* adalah bagian dari aliran yang dilewati sampel dan dipompa melalui pompa transport sampel, kemudian sampel mengalir menuju limbah tanpa melewati detektor. Kutup *injection* umumnya diatur pada posisi *load* dan hal ini berfungsi untuk mengisi *injection loop* dengan sampel selanjutnya yang akan dianalisis. Sedangkan pada posisi *inject*, aliran disusun ulang sehingga menjadi bagian dari aliran reagen. Volume sampel kemudian didorong oleh reagen melalui bagian pereaksi menuju ke detektor [38].

Rangkaian posisi *load* dan *inject* ditunjukkan pada gambar berikut [39]:



Gambar 2.3 Posisi Load dan Inject pada FIA [39]

2.9 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer merupakan detektor yang digunakan sejak awal terciptanya metode *flow injection analysis* (FIA). Setelah dua puluh tahun perkembangan FIA, spektrofotometer merupakan detektor yang paling umum dan paling sering digunakan pada metode FIA ini [39].

Spektrofotometri UV-Vis merupakan salah satu teknik analisis kimia yang paling sering digunakan. Teknik ini melibatkan pengukuran jumlah radiasi sinar ultraviolet atau sinar tampak yang diserap oleh larutan. Spektrofotometer

UV-Vis ini akan menyerap sinar di daerah sinar ultraviolet dengan panjang gelombang 190 - 400 nm dan daerah sinar tampak dengan panjang gelombang 400 - 800 nm [40]

Penyerapan sinar UV dan sinar tampak secara kuantitatif dijelaskan oleh hukum Lambert dan Beer. Menurut hukum Lambert, tiap lapisan medium akan menyerap sinar yang tidak bergantung pada intensitas sinar datang. Sedangkan hukum Beer menyatakan bahwa jumlah sinar yang diserap akan sebanding dengan konsentrasi suatu substansi dan ketebalan bahan atau medium. Kedua hukum ini kemudian membentuk suatu hukum yang disebut hukum Lambert-Beer yang mempunyai rumus matematis [41]:

$$\text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \text{Log}_{10} \left(\frac{I}{T} \right) = A = \epsilon bc$$

I_0 merupakan intensitas sinar datang, I merupakan intensitas sinar yang ditransmisikan, T merupakan transmitansi yang diperoleh dari (I/I_0) , A merupakan absorbansi, ϵ adalah koefisien absorpsi molar, b adalah tebal kuvet (panjang medium yang dilewati sinar, biasanya dalam satuan cm) dan c adalah konsentrasi suatu bahan. Hukum ini hanya berlaku pada sinar monokromatis, sehingga radiasi hanya berasal dari satu panjang gelombang tertentu.

Penyerapan sinar akan spesifik pada panjang gelombang tertentu yang berbeda untuk tiap zat atau substansi. Pada spektrofotometri, larutan berwarna yang terlihat oleh mata (warna komplementer) berbeda dengan warna yang diserap [42]. Pada penelitian ini, warna yang akan diserap merupakan warna biru akibat kompleks iodium-amilum yang memiliki rentang panjang gelombang pada daerah sinar tampak sebesar 610-750 nm.