

PENGARUH KONSENTRASI ASAM DAN DIAMETER *SPOT* REAKSI PADA KEMAMPUAN DETEKSI *TEST KIT* MERKURI(II)

Silvi Avianti Indriana, Hermin Sulistyarti*, Atikah

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas
Brawijaya Jl. Veteran Malang 651452*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: *hermin@ub.ac.id*

ABSTRAK

Test kit merkuri(II) telah berhasil dibuat berbasis pada pembentukan kompleks merkuri(II)-ditizonat yang berwarna oranye. Pada penelitian ini dilakukan optimasi konsentrasi asam yang mempengaruhi kestabilan kompleks merkuri (II) ditizon dan diperoleh konsentrasi optimum 2 M. Pada kondisi asam optimum, *test kit* larutan dapat digunakan untuk mendeteksi merkuri pada kisaran konsentrasi 0-10 ppm. Pengembangan *test kit* berbasis kertas memerlukan optimasi diameter spot reaksi yang melibatkan AKD (*Alkyl Ketene Dimer*) sebagai pembatas diameter *spot* reaksi yang bersifat hidrofobik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa intensitas warna kompleks merkuri (II) ditizon pada kertas meningkat dengan menurunnya diameter *spot* reaksi, dan diperoleh diameter optimum pada 1 cm. Penggunaan diameter optimum menunjukkan perbedaan intensitas warna untuk konsentrasi merkuri (II) pada konsentrasi 0, 10, dan 20 ppm.

Kata kunci : AKD, asam, ditizon, *test kit* merkuri, diameter *spot* reaksi

ABSTRACT

The development of test kit mercury(II) determination has been done based on the formation of orange mercury(II)-dithizonate complex. In this experiment the method has been optimized toward acid concentrations that can affect the stability of mercury(II)-dithizonate complexes with optimum concentration of 2 M. Under optimum concentration of acid, test kit solution can be used to determine mercury concentration in the range of 0-10 ppm. The improvement of test kit to paper based requires optimization of spot reaction diameter involving AKD (*Alkyl Ketene Dimer*) as a limiting hydrophobic spot reaction diameter. The results showed that the colour intensity of mercury(II)-dithizonate complex on the paper increased by decreasing the spot reaction diameter with optimum diameter of 1 cm. When the optimum diameter was applied on the paper based test kit, it can determine mercury(II) with concentrations of 0, 10 and 20 ppm.

Keywords: AKD, acids, dithizone, test kit mercury, spot reaction diameter

PENDAHULUAN

Merkuri (Hg) merupakan bahan beracun yang masih banyak digunakan dalam berbagai aktivitas manusia seperti obat-obatan, cat, kertas, bidang pertanian dan pertambangan emas namun penanganan yang dilakukan masih kurang memadai [1]. Menurut badan POM Indonesia, aktivitas-aktivitas manusia tersebut dapat menghasilkan limbah merkuri hingga 10.000 ton/tahun. Sektor penambangan emas rakyat atau GSM (*Gold Small Scale Mining*) di Indonesia pada umumnya tidak memiliki ijin dan menggunakan metode amalgamasi yang memanfaatkan merkuri dalam jumlah berlebih sebagai zat pemurni emas. Metode tersebut merupakan salah satu sumber limbah merkuri yang paling tinggi [2-4]. Akibat penggunaan merkuri yang

melebihi batas aman tersebut kondisi perairan semakin buruk dan ekosistem laut menjadi rusak serta dapat mengakibatkan kerusakan pada sistem saraf, terganggunya kerja enzim, rusaknya selaput dinding (membran) sel, bronkhitis dan rusaknya paru-paru, bahkan dapat menyebabkan kematian [5]. Oleh karena itu, *monitoring* terhadap kadar merkuri sangat diperlukan untuk mencegah keracunan merkuri dan pencemaran lingkungan.

Beberapa metode standar yang dapat digunakan untuk mendeteksi kandungan merkuri adalah spektrofotometri serapan atom (*Atomic Absorption Spectrometry*), spektrofotometri UV-Visible dan spektrofotometri sinar tampak. Akan tetapi, metode tersebut menggunakan instrumentasi yang mahal dan kurang cocok untuk analisis di lapangan. Metode alternatif yang sesuai untuk digunakan di lapang adalah *test kit*. *Test kit* merupakan alat yang dapat digunakan untuk mendeteksi kadar senyawa berdasarkan pembentukan warna larutan dan mudah dioperasikan [6]. Akan tetapi keberadaan *test kit* di Indonesia saat ini masih harus diimpor, dan harganya relatif mahal serta tidak diketahui pereaksi yang digunakan.

Pada penelitian ini *test kit* merkuri didasarkan pada pembentukan kompleks merkuri(II)- ditizonat, karena ditizon mudah bereaksi dengan merkuri (II) membentuk senyawa kompleks oranye yang stabil dalam kondisi asam [7]. Pada penelitian sebelumnya [8], *test kit* yang telah dibuat berbasis pada pembentukan warna larutan yang telah dioptimasi terhadap panjang gelombang, konsentrasi ditizon dan waktu kestabilan kompleks ($\lambda_{\max} = 493,5 \text{ nm}$; konsentrasi ditizon = 0,003% dan waktu kestabilan kompleks 3-13 menit). Oleh karena itu, pada penelitian ini perlu dilakukan optimasi konsentrasi asam nitrat untuk mengetahui kondisi asam yang sesuai pada pembentukan kompleks merkuri(II)-ditizonat yang stabil. Selain itu, *test kit* berbasis warna larutan melibatkan pengenceran yang menurunkan intensitas warna kompleks sehingga pada penelitian ini, dikembangkan metode *test kit* kertas menggunakan kertas Whatmann 41 (hidrofilik) yang dilapisi AKD agar bersifat hidrofobik sehingga dapat mengikat kompleks merkuri (II) ditizon. Optimasi diameter *spot* reaksi perlu dilakukan karena semakin besar diameter *spot* reaksi akan mempengaruhi intensitas warna kompleks merkuri (II) ditizon akibat terjadinya dispersi dari kompleks yang telah terbentuk. Metode ini diharapkan dapat memberikan intensitas warna yang baik.

METODE PENELITIAN

Bahan dan alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, kertas whatmann neraca analitik, spectronik 20, dan spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1601.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini merupakan bahan kimia pro analisis (p.a) antara lain HgCl_2 , ditizon, ammonium hidroksida, asam klorida, larutan asam nitrat (HNO_3), klorofom (CHCl_3), n-heksana (*Merck*), AKD kecuali akuadem.

Prosedur

Penentuan Konsentrasi Asam Optimum

Larutan merkuri 10 ppm dipipet sebanyak 3,2 mL dandimasukkan ke dalam botol sampel 50 mL, ditambah 16 mL asam nitrat dengan variasi konsentrasi 1,5; 2; 2,5; 3 M dan ditambah 8 mL larutan ditizon 0,003%, dan dikocok. Setelah 8 menit lapisan kloroform yang mengandung kompleks berwarna oranye dari merkuri(II)-ditizonat difoto dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 493,5 nm dengan menggunakan Spectronik 20.

Penentuan Kisaran Konsentrasi Larutan Merkuri

Larutan merkuri dengan variasi konsentrasi 1-10 ppm dan konsentrasi 20-100 ppm dipipet sebanyak 3,2 mL dandimasukkan ke dalam botol sampel 50 mL, ditambah 16 mL asam nitrat dengan konsentrasi optimum dan ditambah 8 mL larutan ditizon 0,003% dan dikocok. Setelah 8 menit lapisan kloroform yang mengandung kompleks berwarna oranye dari merkuri(II)-ditizonat difoto dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 493,5 nm dengan menggunakan Spectronik 20.

Persiapan kertas hidrofobik

AKD dilarutkan dalam n-heksana sehingga diperoleh konsentrasi 6%. Kertas Whatmann yang digunakan untuk test warna diberi pola lingkaran dengan diameter 0,5; 1; 1,5; 2 cm. kemudian lingkaran tersebut disemprot dengan larutan AKD dan dibiarkan kering sehingga lingkaran tersebut menjadi bersifat hidrofobik.

Penentuan Diameter Spot Reaksi Optimum

Larutan ditizon 0,003% diteteskan sebanyak 3 tetes pada kertas whatmann yang telah bersifat hidrofobik dengan diameter 0,5; 1; 1,5; 2 cm. kemudian ditetesi larutan merkuri 10 ppm yang diasamkan menggunakan larutan asam nitrat konsentrasi optimum sebanyak 1 tetes dan dibiarkan kering (10 menit). Warna yang terbentuk pada kertas difoto, diameter *spot* reaksi yang memberikan intensitas warna yang paling tinggi dipilih sebagai diameter optimum dan digunakan untuk percobaan selanjutnya.

Pembuatan Komparator Warna *Test Kit* Merkuri Kertas

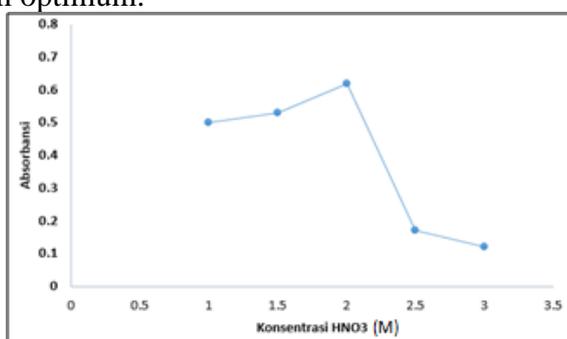
Pembuatan komparator warna *test kit* merkuri kertas dilakukan dengan menggunakan diameter *spot* reaksi optimum, kemudian diterapkan pada konsentrasi

merkuri 1-10 ppm dan konsentrasi 20-100 ppm dalam larutan asam optimum. Kertas hidrofobik dengan diameter *spot* reaksi optimum yang dipersiapkan dengan cara sebelumnya, kemudian ditetaskan larutan ditizon optimum sebanyak 3 tetes, dan ditambahkan 1 tetes larutan merkuri dalam larutan asam konsentrasi optimum. Setelah 10 menit warna yang terbentuk segera difoto.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan konsentrasi asam optimum

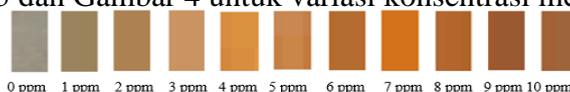
Penentuan konsentrasi asam optimum bertujuan untuk mengetahui kondisi konsentrasi asam yang sesuai untuk membentuk kompleks merkuri(II)-ditizonat yang stabil sebagai dasar untuk mendeteksi kandungan merkuri, sehingga diperoleh sensitivitas dan selektivitas yang tinggi. Gambar 2 menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi asam meningkatkan absorbansi senyawa kompleks merkuri(II)-ditizonat yang terbentuk, dengan absorbansi optimum dicapai pada penambahan konsentrasi asam nitrat 2 M. Sehingga untuk penelitian selanjutnya digunakan asam nitrat 2 M sebagai konsentrasi asam optimum.



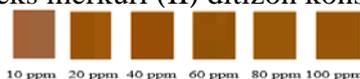
Gambar 2. Kurva optimasi asam

Penentuan kisaran konsentrasi larutan merkuri

Penentuan kisaran konsentrasi larutan merkuri dilakukan untuk mengetahui kisaran konsentrasi yang dapat ditentukan konsentrasinya melalui perubahan intensitas warna kompleks merkuri(II)-ditizonat. Pada penelitian ini dilakukan pada beberapa konsentrasi merkuri menggunakan larutan ditizon optimum sebesar 0,003%, dengan hasil pada Gambar 3, variasi konsentrasi merkuri 1-10 ppm dengan perbedaan 1 ppm, yang dibandingkan dengan hasil pengukuran absorbansi secara spektrofotometri seperti terlihat pada Gambar 5 dan Gambar 4 untuk variasi konsentrasi merkuri 10-100 ppm.

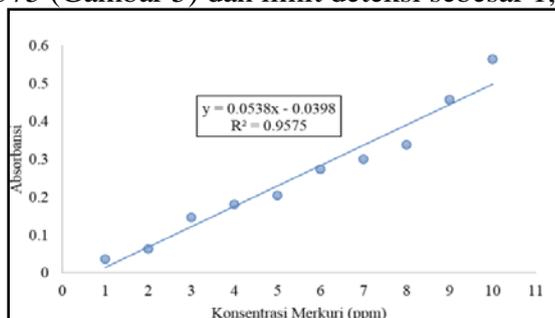


Gambar 3. Kompleks merkuri (II) ditizon konsentrasi 0-10 ppm



Gambar 4. Kompleks merkuri (II) ditizon konsentrasi 20, 40, 60, 80, 100 ppmss

Terrlihat pada Gambar 3 larutan pada kondisi percobaan yang dipilih bisa digunakan untuk menentukan konsentrasi ion merkuri(II) dari konsentrasi 0-10 ppm. Namun, seperti terlihat pada Gambar 4 kondisi tersebut tidak bisa digunakan untuk penentuan konsentrasi ion merkuri(II) yang lebih besar dari 10 ppm. Oleh karena itu, *test kit* ini hanya bisa digunakan pada konsentrasi ion merkuri(II) kisaran 0-10ppm. Pada lokasi penambangan emas rakyat atau berdekatan dengan lokasi penambangan emas rakyat memiliki kadar merkuri > 2 ppm [5], sehingga *test kit* merkuri dapat diaplikasikan untuk mendeteksi kandungan merkuri pada limbah tersebut. Bila larutan kompleks merkuri(II)-ditizonat dengan konsentrasi merkuri(II) 0-10 ppm dibaca absorbansinya secara spektrofotometri sebagai dasar pengukuran secara kuantitatif, terlihat bahwa semakinbesar konsentrasi merkuri (II) maka kompleks merkuri(II)-ditizonat yang terbentuk akan semakin banyak, sehingga nilai absorbansi yang terukur akan semakin meningkat. Hasil pembacaan absorbansi terhadap konsentrasi diperoleh hubungan yang cukup linier dengan persamaan $y = 0,0538x - 0,0398$, koefisien korelasi(R^2) sebesar 0,9575 (Gambar 5) dan limit deteksi sebesar 1,69 ppm.

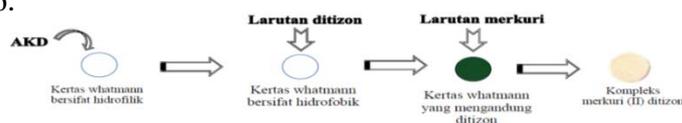


Gambar 5. Kurva hubungan antara konsentrasi merkuri terhadap absorbansi

Penentuan Diameter *Spot* Reaksi Optimum

Penentuan diameter *spot* reaksi optimum dilakukan untuk membuat *test kit* berbasis kertas yang diharapkan dapat lebih mudah digunakan untuk mendeteksi kadar merkuri dengan intensitas warna yang lebih tinggi sehingga dapat digunakan untuk pengukuran konsentrasi merkuri(II) dengan konsentrasi lebih rendah (lebih sensitif). Pada penentuan diameter *spot* reaksi, *spot* reaksi dibatasi dengan larutan AKD untuk mengubah sifat kertas yang awalnya bersifat hidrofilik menjadi hidrofobik sehingga dapat menyerap ditizon dalam kloroform yang bersifat hidrofobik sehingga *spot* reaksi pada kertas berubah warna menjadi hijau kebiruan. *Spot* reaksi yang mengandung ditizon akan mengikat merkuri(II) yang ditandai dengan perubahan warna kertas dari

hijau kebiruan menjadi oranye ketika larutan merkuri dalam asam diteteskan pada kertas sesuai Gambar 6.



Gambar 6. Proses pembuatan test kit merkuri berbasis kertas.

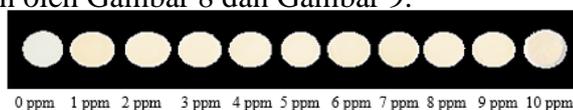
Hasil penelitian menunjukkan bahwa intensitas warna merkuri(II)-ditizonat meningkat dengan menurunnya diameter *spot* reaksi (Gambar 7), dengan intensitas warna paling baik pada diameter *spot* reaksi 1 cm dan waktu yang dibutuhkan untuk membentuk kompleks merkuri(II)-ditizonat adalah 10 menit, dihitung setelah penambahan larutan merkuri dalam asam. Penetesan pada kertas harus perlahan-lahan agar difusi larutan pada kertas tidak terlalu cepat sehingga kompleks yang terbentuk tidak menyebar pada tepi kertas. Oleh karena itu, diameter *spot* reaksi 1 cm digunakan untuk percobaan selanjutnya.



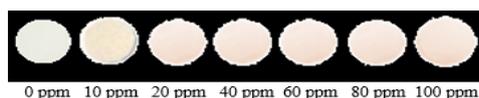
Gambar 7. Pengaruh diameter spot reaksi terhadap intensitas warna kompleks merkuri(II)-ditizonat

Pembuatan Komparator Warna *Test Kit* Merkuri Kertas

Penentuan komparator warna test kit merkuri kertas dilakukan untuk mengetahui intensitas warna yang terbentuk pada setiap konsentrasi larutan merkuri. Komparator warna *test kit* merkuri ini dibuat dengan menggunakan diameter *spot* reaksi optimum (1 cm) dan asam optimum (2M) pada konsentrasi larutan merkuri 0-10 ppm, 10-100 ppm, dengan hasil ditunjukkan oleh Gambar 8 dan Gambar 9.



Gambar 8. Hasil pewarnaan pada kertas whatmann konsentrasi merkuri 1-10 ppm



Gambar 9. Hasil pewarnaan pada kertas whatmann konsentrasi merkuri 10-100 ppm

Pada Gambar 8 menunjukkan bahwa *test kit* kertas yang diusulkan tidak dapat membedakan konsentrasi merkuri dari 0-10 ppm dengan perbedaan 1 ppm. Namun Gambar 9 menunjukkan bahwa terdapat perbedaan intensitas warna pada konsentrasi merkuri 0, 10 dan 20 ppm saja. Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa *test kit* merkuri larutan masih lebih unggul dibandingkan *test kit* kertas. Hal ini dimungkinkan karena jenis kertas yang digunakan belum sesuai sehingga kompleks merkuri(II)-

ditizonat yang terbentuk tidak maksimal akibat pengaruh penyerapan larutan pada kertas.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa konsentrasi asam nitrat optimum adalah 2 M dan diameter *spot* reaksi sebesar 1 cm. Pada *test kit* merkuri berbasis warna larutan dapat digunakan untuk mendeteksi merkuri konsentrasi 0 -10 ppm dan *test kit* merkuri berbasis warna kertas hanya dapat mendeteksi merkuri konsentrasi 0, 10 dan 20 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

1. Fardiaz, S, 1992, *Polusi Air & Udara*, Penerbit Kanisius, Jakarta.
2. Limbong, D., kumampung, J., Rimper, J., Arai, T., and Miyazaki, N., 2002, *Emissions and Environmental Implications of Mercury from Artisanal Gold Mining in North*, Sulawesi.
3. Safrul, H., 2003, *Pencemaran Merkuri dan Strategi Penanganan Penambangan Emas Tanpa Izin (PETI) di Pongkor, Jawa Barat*, tesis, University Indonesia, Jakarta.
4. Subanri, 2008, *Kajian Beban Pencemaran Merkuri (Hg) Terhadap Air Sungai Menyuke dan Gangguan Kesehatan pada Penambang Sebagai Akibat Penambangan Emas Tanpa Izin (Peti) Di Kecamatan Menyuke Kabupaten Landak Kalimantan Barat*, tesis, Program Pasca Sarjana Magister Kesehatan Lingkungan, Universitas Diponegoro, Semarang.
5. Setiabudi, B. T., 2005, *Penyebaran Merkuri Akibat Usaha Pertambangan Emas di Daerah Sangon, Kabupaten Kulon Progo, D.I. Yogyakarta, Yogyakarta*.
6. Anonymous¹, 1994, *Test Kit Definitions and Modifications Guideline*, AOAC Research Institute.
7. Rajesh, N., and Gurulakshmanan, G., 2007, Solid Phase Extraction and Spectrophotometric Determination of Mercury by Adsorption of Its Diphenylthiocarbazone Complex On An Alumina Column, *ScienceDirect*, 69, Pages 391–395, Department of Chemistry, Birla Institute of Technology and Science, India.
8. Rizky, F., Indriana, S., Putra, B., Nashukha, H., dan Gunawan, D., 2012, *PKM-P: Pembuatan Test Kit Untuk Mendeteksi Kandungan Merkuri pada Limbah Penambangan Emas Rakyat*, Universitas Brawijaya, Malang.