

KAJIAN TEKNIK ANALISIS MERKURI YANG SEDERHANA, SELEKTIF, PREKONSENTRASI, DAN PENENTUANNYA SECARA SPEKTROFOTOMETRI

Susila Kristianingrum

Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY

ABSTRAK

Pencemaran suatu lingkungan oleh ion logam berat selalu menjadikan masalah bagi negara-negara berkembang seperti Indonesia, sehingga sangat penting untuk memonitor keberadaan ion logam berat dalam lingkungan. Salah satu ion logam berat yang berbahaya bagi kesehatan adalah merkuri (Hg). Merkuri merupakan logam berat yang toksik dan dapat diabsorpsi dengan mudah oleh manusia dan organisme lain. Merkuri dalam bentuk unsur ataupun ionnya sudah merupakan racun dalam jumlah yang kecil. Oleh karena itu perlu dilakukan pengkajian terhadap keberadaan spesies merkuri dengan suatu teknik analisis yang tepat, sehingga dapat mendeteksi keberadaan spesies merkuri tersebut. Batas konsentrasi ion merkuri yang diperbolehkan sangat kecil dalam satuan mg mL^{-1} .

Berbagai teknik analisis yang dapat menjangkau analit dalam jumlah yang relatif kecil telah banyak dilaporkan, antara lain adalah ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry), GC-AAS (Gas Chromatography Coupled to Atomic Absorption Spectrometry), CV-AAS (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry), AFS (Atomic Fluorescence Spectrometry), dan ASV (Anodic Stripping Voltammetry). Namun demikian dengan teknik tersebut sangat mahal biaya analisis dan cukup rumit prosesnya, sehingga dewasa ini dikembangkan teknik analisis dengan flotasi-spektrofotometri dan asosiasi ion. Teknik ini lebih sederhana, selektif, prekonsentrasi dan penentuannya secara spektrofotometri.

Kata Kunci: merkuri, selektif, prekonsentrasi, spektrofotometri

PENDAHULUAN

Menurut Vouk (1986) yang dikutip oleh Sinly Evan Putra dan Johan Angga Putra (2004) terdapat 80 jenis logam yang teridentifikasi sebagai logam berat. Berdasarkan sudut pandang toksikologi, logam berat ini dapat dibagi dalam dua jenis. Jenis pertama adalah logam berat esensial, di mana keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Contoh logam berat ini adalah Zn, Cu, Fe, Co, Mn, dan lain sebagainya. Jenis kedua adalah logam berat non esensial atau beracun, di mana keberadaannya dalam tubuh masih belum diketahui manfaatnya atau bahkan dapat bersifat racun, seperti Hg, Cd, Pb, Cr, dan lain-lain. Logam berat ini dapat menimbulkan efek kesehatan bagi manusia tergantung pada bagian mana logam berat tersebut terikat dalam tubuh. Daya racun yang dimiliki akan bekerja sebagai penghalang kerja enzim, sehingga proses metabolisme tubuh terputus. Lebih jauh lagi, logam berat ini akan bertindak sebagai penyebab terjadinya alergi, mutagen, teratogen atau karsinogen bagi manusia. Jalur masuknya dapat melalui kulit, pernapasan dan pencernaan.

Merkuri merupakan logam dengan ikatan metalik terlemah di antara semua logam, dan satu-satunya logam berfase cair pada temperatur kamar. Lemahnya ikatan metalik mengakibatkan tingginya tekanan uap pada temperatur kamar, dan ini sangat berbahaya sebagai racun jika terhisap oleh makhluk hidup. Merkuri banyak digunakan dalam termometer, barometer, panel pengganti listrik, dan lampu pijar raksa. Raksa mempunyai densitas tinggi yaitu $13,6 \text{ g/cm}^3$, dan mampu melarutkan logam-logam lain (<http://www.wissensdrang.com/aufhg.htm>).

Secara sederhana dapat dijelaskan bagaimana merkuri dapat masuk ke dalam tubuh manusia. Merkuri yang masuk ke dalam perairan dengan mudah terikat dengan unsur kimia klor pada air laut. Ikatan dengan ion klor membentuk merkuri anorganik (HgCl) dengan mudah masuk ke dalam plankton dan dapat berpindah ke biota laut lain, lalu mengalami perubahan oleh mikroorganisme menjadi merkuri organik (metil merkuri) dalam sedimen di dasar laut. Sifat metil merkuri yang dapat terakumulasi di dalam tubuh makhluk hidup itulah yang membawa penyakit. Efek yang terlihat pada kasus penyakit Minamata dapat terjadi bila dosis efektif dalam tubuh manusia sudah tercapai

(<http://www.depkes.go.id/index.php?option=articles&task=viewarticle&artid=139&Itemid>).

Berbagai metode alternatif telah banyak digunakan untuk mengurangi konsentrasi logam berat seperti merkuri yang akan dibuang ke perairan, tetapi dalam jangka panjang (lama) perlakuan tersebut dapat merusak lingkungan akibat dari akumulasi yang tidak sebanding dengan masa dari lingkungan tersebut. Metode yang baik tentunya dengan cara penetralan logam berat (merkuri) yang aktif tersebut menjadi senyawa yang kurang aktif dengan menambahkan senyawa-senyawa tertentu, kemudian baru dilepas ke lingkungan perairan. Namun demikian pembuangan logam berat non aktif ini juga menjadi masalah. Hal ini terjadi karena dapat dengan mudah mengalami degradasi oleh lingkungan menjadi senyawa yang dapat mencemari lingkungan. Oleh karena itu dalam makalah ini dikaji teknik analisis dengan flotasi-spektrofotometri dan asosiasi ion. Teknik ini lebih sederhana, selektif, prekonsentrasi dan penentuannya secara spektrofotometri. Meskipun sampai saat ini belum ada satu metode yang benar-benar bagus dengan segala kelebihanannya, karena masing-masing metode itu mempunyai karakteristik sendiri-sendiri dan mempunyai keterbatasan sendiri-sendiri (Willard, Merit, dan Dean; 1974).

PEMBAHASAN

Merkuri dan Toksisitasnya

Merkuri, baik logam maupun metil merkuri (CH_3Hg^+), biasanya masuk tubuh manusia lewat pencernaan, bisa dari ikan, kerang, udang, maupun perairan yang terkontaminasi. Namun bila dalam bentuk logam, biasanya sebagian besar bisa diekskresikan. Sisanya akan menumpuk di ginjal dan system saraf, yang suatu saat akan mengganggu bila akumulasinya makin banyak. Merkuri dalam bentuk logam tidak begitu berbahaya, karena hanya 15% yang terserap tubuh manusia, akan tetapi begitu terpapar ke alam, dalam kondisi tertentu dapat bereaksi dengan metana yang berasal dari dekomposisi senyawa organik membentuk metil merkuri yang bersifat toksis.

Dalam bentuk metil merkuri, sebagian besar akan berakumulasi di otak. Oleh karena penyerapannya besar, dalam waktu singkat dapat menyebabkan berbagai gangguan. Mulai dari rusaknya keseimbangan tubuh, tidak bisa berkonsentrasi, tuli, dan berbagai gangguan lain seperti yang terjadi pada kasus minamata. Merkuri yang terhisap dapat lewat udara berdampak akut atau terakumulasi dan terbawa ke organ-organ tubuh lainnya, menyebabkan bronkitis, hingga rusaknya paru-paru. Pada keracunan merkuri tingkat awal, pasien merasa mulutnya kebal sehingga tidak peka terhadap rasa dan suhu, hidung tidak peka bau, mudah lelah, dan sering sakit kepala. Jika terjadi akumulasi yang lebih dapat berakibat pada degenerasi sel-sel saraf di otak kecil yang menguasai koordinasi saraf, gangguan pada luas pandang, degenerasi pada sarung selaput saraf dan bagian dari otak kecil (Edward, 2008).

Logam berat (Hg dan Pb) dalam air kebanyakan berbentuk ion dan logam tersebut diserap oleh kerang secara langsung melalui air yang melewati

membran insang atau melalui makanan. Selain itu juga dapat melalui kulit dan lapisan mukosa yang selanjutnya diangkut darah dan dapat tertimbun dalam jantung dan ginjal kerang. Akumulasi ini tergantung pada jenis logam berat, jenis biota, lama pemaparan serta kondisi lingkungan seperti pH, suhu, dan salinitas. Semakin besar ukuran biota air, maka akumulasi semakin meningkat. Toksisitas yang ditimbulkan akibat akumulasi dalam jaringan tubuh mengakibatkan keracunan dan kematian bagi biota air yang mengkonsumsinya. Sifat toksik logam Hg dalam bentuk senyawa HgCl₂ dengan konsentrasi 0,027 ppm menyebabkan kematian pada muloska. Urutan toksisitas logam berat dari yang tertinggi sampai terendah adalah Hg²⁺ > Cd²⁺ > Ag⁺ > Ni²⁺ > Pb²⁺ > As²⁺ > Zn²⁺ (Ibnu Dwi Buwono dkk, 2005).

Besarnya kandungan logam berat yang terakumulasi dalam jaringan tubuh hewan air yang masih layak dikonsumsi manusia ditentukan oleh suatu standar. Berdasarkan Keputusan Ditjen POM No. 03725/B/SK/VII/1989 dan FAO/WHO (1976) kadar Hg maksimum pada biota laut yang boleh dikonsumsi sebesar 0,5 ppm dan kadar Pb sebesar 2 ppm, dan tidak boleh melebihi 0,2 mg per 70 kg berat badan per minggu sebagai metil merkuri FAO/WHO (1976).

Menurut US EPA (2001), dalam kondisi tetap terpapar oleh merkuri, kadar dalam rambut (µg/g) rata-rata 250 kali kadar dalam darah (µg/mL) (<http://array.yanuar.googlepages.com/mercury.pdf>).

Metode Analisis Merkuri

Berbagai teknik analisis yang dapat menjangkau analit dalam jumlah yang relatif kecil telah banyak dilaporkan, antara lain adalah ICP-MS, ICP-AES, GC-AAS, CV-AAS, AFS, dan ASV. Namun demikian dengan teknik tersebut sangat mahal biaya analisis dan cukup rumit prosesnya. Berbagai metode analisis tersebut memerlukan instrument yang mahal harganya dan juga biaya operasionalnya. Di samping itu berbagai instrument tersebut hanya dimiliki oleh institusi tertentu, antara lain UGM, PPNY-BATAN, dan LIPI.

Salah satu metode analisis merkuri yang telah banyak dilakukan oleh para peneliti yaitu metode CV-AAS atau disebut juga metode pembentukan uap dingin. Metode CV-AAS ini hanya dapat digunakan khusus untuk atomisasi merkuri. Metode CV-AAS ini mempunyai keunggulan dalam hal selektivitas dan sensitivitas yang cukup baik untuk analisis merkuri total dalam sampel.

Kelemahan metode CV-AAS adalah tidak dapat mendeteksi berbagai jenis merkuri yang ada dalam sampel. Untuk mengatasi hal ini, maka sampel sebelum dianalisis dengan metode CV-AAS terlebih dahulu dilakukan pemisahan, dengan tujuan untuk memisahkan berbagai jenis spesies merkuri yang ada. Pada proses pemisahan ini tentu saja diperlukan suatu pelarut yang benar-benar sesuai atau selektif. Pemilihan pelarut ini harus benar-benar diperhatikan, karena akan menentukan keberhasilan dari analisis. Pelarut yang digunakan biasanya pelarut organik seperti kloroform, karbon tetra klorida, dan n-heksana. Dengan cara ekstraksi diharapkan spesies merkuri organik (khususnya metil merkuri) akan berada dalam fasa organik; sedangkan merkuri anorganik akan berada dalam fasa air, yang selanjutnya dapat dianalisis dengan metode CV-AAS.

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Suheryanto (2001) disimpulkan bahwa dengan metode gabungan ekstraksi dan CV-AAS dapat digunakan untuk analisis spesiasi metil merkuri dan merkuri anorganik di perairan Sungai Musi, dengan kisaran konsentrasi metil merkuri antara 11,00-16,03 ppb, sedangkan konsentrasi merkuri anorganik berkisar antara 22,07-29,55 ppb.

Teknik AAS juga telah digunakan pada penelitian Ibnu Dwi Buwono, dkk (2005). Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan perendaman pada

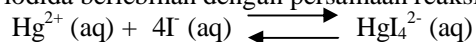
konsentrasi Na₂CaEDTA 0,2% selama 60 menit dapat menurunkan kadar Hg sebesar 99,98%. Khusus untuk memutuskan logam Hg yang terikat dalam kompleks metaloprotein yang bersifat labil, mudah diputuskan dengan setiap perlakuan konsentrasi Na₂CaEDTA (0,2; 0,5; 0,8; dan 1,1%) baik untuk lama perendaman 30 menit maupun 60 menit dengan tingkat rata-rata penurunan kadar Hg berkisar antara 93,94-99,98%.

Kemampuan Na₂CaEDTA sebagai pengikat logam berat disebabkan Na₂CaEDTA tersebut mampu membentuk ikatan kompleks dengan ion logam yang terdapat dalam tubuh kerang. Molekul EDTA mampu mengikat ion logam dengan pembentukan 6 ikatan yaitu 2 untuk atom nitrogen pada gugus amino dan 4 untuk atom oksigen pada gugus karboksil (Winarno, 1995; Furia, 1972).

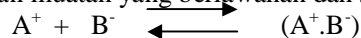
Teknik Analisis Merkuri yang Sederhana, Selektif, Prekonsentrasi dan Penentuannya secara Spektrofotometri.

Spektrofotometer sinar tampak dalam perdagangan dijumpai sebagai spectronic 20. Spectronic 20D adalah suatu instrument untuk analisis yang lebih murah harga maupun biaya operasionalnya dan telah dimiliki oleh berbagai institusi dapat pula digunakan sebagai alat untuk menguji adanya merkuri dalam sampel. Larutan yang mengandung ion merkuri bersifat jernih dan tidak berwarna dalam konsentrasi rendah maupun konsentrasi yang tinggi. Agar dapat dianalisis dengan spektrofotometer sinar tampak, maka perlu ditambahkan pereaksi agar menjadi larutan yang berwarna. Salah satunya adalah dengan membentuknya sebagai senyawa dithizonat (Anonim, 1980: 232).

Pada penelitian Siti Sulastri dan Susila K (2006) dikaji suatu teknik analisis adanya ion raksa dalam larutan secara spektroskopi menggunakan spektrofotometer sinar tampak. Agar dapat dianalisis dengan metode tersebut, maka tentunya raksa dalam larutan dibentuk menjadi senyawa yang berwarna (Franson, H. M.A.,1981). Pada penelitian ini senyawa raksa berwarna yang dibentuk adalah jenis asosiasi ion. Pada penelitian ini dilakukan analisis ion raksa dalam larutan dengan spektrofotometer sinar tampak. Ion raksa dalam larutan akan membentuk ion kompleks tetra iodida jika direaksikan dengan larutan iodida berlebihan dengan persamaan reaksi berikut:



Ion kompleks raksa yang bermuatan negatif ini akan membentuk asosiasi ion jika bereaksi dengan ion yang bermuatan positif. Pembentukan asosiasi ion disebut juga *outer sphere complexation* (Ritcey, 1984:30). Ini merupakan fenomena yang dihasilkan dari daya tarik menarik secara fisis antar spesies dengan muatan yang berlawanan dan secara umum dapat dituliskan:



Sebagai A⁺ maupun B⁻ adalah ion biasa atau dapat juga ion kompleks. Ion kompleks raksa iodida yang bermuatan negatif dapat membentuk asosiasi ion dengan ferroin yang bermuatan positif (Hosseini& Hashemi Moghaddam, 2004:1449). Asosiasi ion yang terjadi bersifat larut dalam suatu pelarut organik dan berwarna orange, sehingga dapat dilakukan analisis menggunakan spektrofotometer sinar tampak. Penelitian ini juga merupakan analisis yang melibatkan proses ekstraksi. Ion raksa dalam larutan diekstraksi setelah diubah menjadi ion kompleks dan dilanjutkan proses pembentukan asosiasi ion.

Teknik ini didasarkan pada flotasi dari asosiasi ion HgI₄²⁻ dan ferroin diantara lapisan air dan n-heptana pada pH 5. Asosiasi ion selanjutnya dipisahkan dan dilarutkan dalam asetonitril dan diukur absorbansinya. Flotasi kuantitatif dari asosiasi ion dapat tercapai jika volume sampel air mengandung Hg(II) divariasi lebih dari 50-800 mL. Keuntungan dari teknik ini adalah pada penentuan Hg(II) bebas dari gangguan hampir semua kation dan anion yang ada dalam sampel lingkungan maupun limbah cair.

Hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Siti Sulastri dan Susila K (2006) menunjukkan bahwa proses pembentukan asosiasi ion dapat diterapkan pada analisis ion merkuri dalam larutan secara spektroskopi sinar tampak. Konsentrasi ion raksa dalam larutan yang dapat terdeteksi sepersepuluh dari yang tidak dibentuk sebagai asosiasi ion pada analisis secara spektroskopi dengan pembentukan asosiasi ion.

Pada dasarnya penentuan unsur runtu merkuri adalah sulit dilakukan. Hal ini disebabkan oleh volatilitas dari senyawa merkuri tersebut. Oleh karena itu perlu dilakukan metode basah dengan perlakuan asam (*acid treatment*). Merkuri juga sering berkontaminasi dengan reagent atau bahan-bahan di laboratorium. Sebaiknya merkuri dipisahkan terlebih dahulu sebelum dianalisis, di antaranya dengan elektrolisis, volatilisasi, dan ekstraksi ditizon. Cara terakhir ini paling sering digunakan. Dalam penentuannya digunakan pembentukan kompleks dengan ditizon atau dengan dinaftiltiokarbazon (Pinta, 1975).

Cara lain penentuan merkuri adalah dengan aksi katalitik ion merkuri pada reaksi dengan kalium ferrosianida dan nitrosobenzena. Intensitas warna violet dari kompleks $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})]^{3-}$ yang terjadi menunjukkan adanya ion merkuri. Konsentrasi 0,2 $\mu\text{g Hg/mL}$ dapat dideteksi dengan teknik ini. Reaksi harus dilakukan pada temperatur tetap. Prosedurnya adalah Sejumlah volume larutan yang mengandung 2-100 $\mu\text{g Hg}$ diberi perlakuan dengan 1 mL larutan segar 0,45% nitrosobenzena. pH larutan diatur 3,5 dengan NaOH atau HCl dan larutan ditempatkan dalam termostat pada 20°C sebelum ditambah 1 mL larutan 2% kalium ferrosianida, juga pada temperatur yang sama. Sesudah 30 menit dibaca absorbansinya pada 528 nm (Pinta, 1975).

Pengukuran konsentrasi total merkuri yang ada di lingkungan perairan tidak dapat membedakan merkuri yang toksik dengan merkuri yang tidak toksik, akan tetapi dengan analisis spesiasi dapat dikualifikasikan keberadaan merkuri dengan tingkat toksisitasnya di lingkungan. Dengan metode spesiasi, senyawa merkuri yang berada di suatu lingkungan perairan dapat diketahui asal, distribusi dan dapat menentukan tingkat toksisitas lingkungan perairan berdasarkan spesies senyawa yang terdeteksi.

PENUTUP

Berbagai teknik analisis yang dapat menjangkau analit dalam jumlah yang relatif kecil telah banyak dilaporkan, antara lain adalah ICP-MS, ICP-AES, GC-AAS, CV-AAS, AFS, dan ASV. Namun demikian dengan teknik tersebut sangat mahal biaya analisis dan cukup rumit prosesnya. Berbagai metode analisis tersebut memerlukan instrument yang mahal harganya dan juga biaya operasionalnya. Berbagai instrument tersebut hanya dimiliki oleh institusi tertentu. Dewasa ini dikembangkan teknik analisis dengan flotasiospektrofotometri dan asosiasi ion. Teknik ini lebih sederhana, selektif, prekonsentrasi dan penentuannya secara spektrofotometri.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, (1980), *Standard Methods for Examination of Water and Waste Water*, 15th Ed, Washington: APHA-AWWA-WPCF.
- Edward. (2008). Pengamatan Kadar Merkuri di Perairan Teluk Kao (Halmahera) dan Perairan Anggai (Pulau Obi) Maluku Utara. *Makara Sains*. Volume 12. No. 2. November 2008. p. 97-98.
- FAO/WHO. (1976). *Mercury, Environmental Health Criteria I*. Geneva: WHO.

Franson, H. M.A., (1981), *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 15th Ed, Washington: APHA-AWWA-WPCF.

Furia, T. (1972). *Food Additives*. New York: CRC Press, Inc.

Hosseini, M.S & Hashemi Moghaddam. (2004), Flotation-Spectrophotometric Determination of Mercury in Water Samples Using Iodide and Ferroin. *Analytical Sciences*. October 2004. Vol.20.p.1449-1452. Tokyo: The Japan Society for Analytical Chemistry.

<http://arry.yanuar.googlepages.com/mercury.pdf>. *Toksistas Merkuri di Sekitar Kita*.

<http://www.depkes.go.id/index.php?option=articles&task=viewarticle&articleid=139&Itemid>

<http://www.wissensdrang.com/aufhlg.htm>.

Ibnu Dwi Buwono, dkk. (2005). Upaya Penurunan Kandungan Logam Hg (Merkuri) dan Pb (Timbal) pada Kerang Hijau (*Mytilus viridis* Linn) dengan Konsentrasi dan Waktu Perendaman Na₂CaEDTA yang Berbeda. *Jurnal Bionatura*. Vol.7. No.3. November 2005. p192-195.

Pinta, M., (1975), *Detection and Determination of Trace Elements*. USA: Ann Arbor Science Publisher, Inc.

Ritcey, G.M., (1984), *Solvent Extraction Principle and Application to Process Metalurgy*. New York: ASW Ashbrook.

Sinly Evan Putra dan Johan Angga Putra (2004). *Bioremoval, Metode Alternatif untuk Menanggulangi Pencemaran Logam Berat*. BPP.IKHMI

Siti Sulastris dan Susila K. (2006). Pembentukan Asosiasi Ion Untuk Analisis Ion Raksa dalam Larutan Secara Spektrofotometri. *Laporan Penelitian*. Yogyakarta: FMIPA UNY.

Suheryanto. (2001). Spesiasi Metil Merkuri dan Merkuri Anorganik di Perairan Sungai Musi dengan Metode Ekstraksi dan CV-AAS. *Jurnal Kimia Lingkungan*. Vol.2. No.2. p. 107-108.

Willard, Merit, and Dean. (1974). *Instrumental Methods of Analysis*. New York: Van Nostran Company.

Winarno, F.G. (1995). *Kimia Pangan dan Gizi*. Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama.