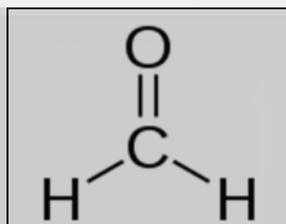


## BAB I

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 1.1. Formalin

Formalin adalah nama dagang formaldehid yang dilarutkan dalam air dengan kadar 36-40%. Formalin biasa mengandung alkohol 10-15% yang berfungsi sebagai stabilator agar formaldehid tidak mengalami polimerisasi (Eka, 2013:61).



Gambar I.1. Struktur Formaldehid

##### 1.1.1. Sifat fisikokimia formalin

Dari Lide (2003), kecuali dinyatakan lain

Rumus molekul :  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Berat molekul : 30,03.

Titik didih :  $19,1\text{ }^\circ\text{C}$  (dalam bentuk gas).

Titik leleh :  $92\text{ }^\circ\text{C}$ .

Kelarutan : Larut dalam air, etanol; tidak larut dalam aseton, benzen dan dietil eter.

Massa jenis : 0,815.

Stabilitas : Larutan formaldehid dengan alkohol stabil, dalam bentuk gas stabil tanpa adanya air, inkompatibel dengan pengoksidasi, alkali, asam, fenol dan urea.

Menurut Departemen Kesehatan RI (1995:605), larutan formalin 37% dapat menjadi larutan yang mudah terbakar jika konsentrasi formaldehid atau methanol ditambahkan dalam jumlah yang banyak, apabila dibiarkan pada suhu dingin larutan formalin berubah menjadi keruh dan membentuk endapan. Larutan formalin pada suhu rendah akan berbentuk paraformaldehid.

#### **1.1.2. Toksisitas formalin**

Formalin dapat mengiritasi jaringan ketika langsung kontak dengan jaringan. Beberapa orang memiliki kesensitifitas terhadap formaldehid, yang paling sering terjadi yaitu dapat mengiritasi mata, hidung dan tenggorokan, dimana terdapat konsentrasi formaldehid diudara sekitar 0,4-3 parts per million (ppm). Sakit keras, muntah-muntah, koma, dan kemungkinan meninggal dapat terjadi jika mengkonsumsi formaldehid dalam jumlah yang banyak, dan juga dapat mengiritasi kulit jika kontak langsung dengan larutan formaldehid (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 1999:23).

Menurut Badan POM (2002), efek formalin pada konsentrasi 0,00-0,5 ppm tidak mengakibatkan efek, pada konsentrasi 0,05-1,5 ppm mengakibatkan neurofisiologi efek, pada konsentrasi 00,1-2,0 ppm dapat mengakibatkan iritasi pada mata, pada konsentrasi 0,10-2,0 ppm dapat mengakibatkan iritasi terhadap saluran

nafas bagian atas, pada konsentrasi 5-3,0 ppm dapat mengakibatkan jalan nafas yang lebih dalam *feel pulmonary*, inflamasi, dan *pneumonia*; pada konsentrasi >100 ppm dapat mengakibatkan kematian (Chotimah, 2013:9).

### 1.1.3. Pemanfaatan dan penyalahgunaan formalin

#### a. Pemanfaatan formalin

Menurut Winarno (2004), formalin merupakan bahan kimia yang biasa dipakai untuk membasmi bakteri atau berfungsi sebagai disinfektan. Zat ini termasuk dalam golongan kelompok disinfektan kuat, dapat membasmi berbagai jenis bakteri pembusuk, penyakit, cendawan atau kapang. Disamping itu, juga dapat mengeraskan jaringan tubuh. Pada jamur yang dapat menyebabkan kerusakan bahan tekstil dapat menggunakan gas formaldehid untuk mencegah kerusakan (Kuswan, 2011:5)

Menurut Badan POM (2002), formalin biasa digunakan sebagai pembunuh kuman, membasmi serangga, bahan pada pembuatan sutra buatan, zat pewarna, cermin kaca, bahan peledak, sebagai bahan untuk pembuatan produk parfum, bahan pengawet produk kosmetika dengan kadar formalin 0,2% kecuali pengeras kuku boleh mengandung hingga 5% formalin (Kepala Badan Pengawasan Obat & Makanan RI No.HK.00.05.4.1745 Lampiran II) tetapi jika penggunaan melebihi 0,05% maka konsentrasi formalin harus ditulis pada label produk, pencegah korosi untuk sumur minyak, bahan untuk insulasi busa, bahan perekat untuk produk kayu lapis (*plywood*), cairan pembalsam (pengawet mayat), serta dalam konsentrasi sangat kecil (< 1%) digunakan sebagai pengawet berbagai barang seperti pembersih rumah tangga, cairan pencuci piring, pelembut, perawat sepatu, sampo mobil, lilin dan

pembersih karpet. Dalam bidang fotografi, formalin umumnya digunakan sebagai pengeras lapisan gelatin (WHO *Environmental Health Criteria*, 1989:22)

b. Penyalahgunaan formalin

Menurut IARC (2006), bahwa formalin diklasifikasikan sebagai senyawa yang bersifat karsinogen. Berdasarkan peraturan Menteri Kesehatan RI No. 722/MenKes/Per/IX/88 formalin dilarang untuk digunakan dalam makanan dan minuman. Pelanggaran penggunaan formalin diatur dalam Undang-undang Pangan No.8 Tahun 1999 tentang perlindungan konsumen. Formalin merupakan bahan tambahan pangan (BTP) yang dilarang penggunaannya dalam makanan menurut Peraturan Menteri Kesehatan (MenKes) No. 1168/MenKes/Per/X/1999 tentang keamanan, mutu dan gizi pangan.

Meskipun Peraturan Menteri Kesehatan sudah menyatakan bahwa formalin merupakan bahan tambahan makanan terlarang, ternyata pada kenyataannya masih banyak para pedagang/produsen makanan yang tetap menggunakan zat berbahaya ini. Menurut Afrianto (2008), formalin digunakan sebagai pengawet makanan, selain itu zat ini juga bisa meningkatkan tekstur kekenyalan produk pangan sehingga tampilannya lebih menarik (walaupun kadang bau khas makanan itu sendiri menjadi berubah karena formalin). Makanan yang rawan dicampur bahan berbahaya ini biasanya seperti bahan makanan basah seperti ikan, mie, tahu hingga jajanan anak di sekolah. Kurangnya tingkat kesadaran masyarakat tentang kesehatan, harga formalin yang sangat murah dipasaran (kepentingan ekonomi) serta kemudahan untuk

memperoleh formalin merupakan faktor-faktor yang menjadi penyebab adanya penyalahgunaan formalin dalam produk makanan (Cahyadi, 2009:279).

#### 1.1.4. Analisis formalin

##### a. Titrasi volumetri

Timbang seksama 3 gram larutan formaldehid, kemudian ditambahkan pada campuran 25 ml hidrogen peroksida encer dan 50 ml natrium hidroksida 1 N. Campuran tersebut dihangatkan diatas penangas air hingga pembuihan berhenti dan titrasi dengan asam klorida 1 N menggunakan indikator larutan fenolftalein (DepKes RI, 1979)

##### b. Spektrofotometri

###### 1) Reaksi asam kromatropat

Peraksi yang digunakan adalah larutan jenuh asam 1,8-dihidroksinaftalen-3,6-disulfonat (0,5% b/v) dalam asam sulfat 72%. 5,0 ml larutan formalin yang dipipet ke dalam labu ukur 10,0 ml dicukupkan volumenya dengan pereaksi tersebut. Dikocok lalu dipanaskan diatas penangas air (100°C) selama 15 menit. Jika bereaksi dengan formalin akan terjadi perubahan warna dari tidak berwarna menjadi ungu kemudian diukur serapannya pada panjang gelombang maksimum (580 nm) (Kuswan, 2011:9).

###### 2) Reaksi *Schryver*

Peraksi ini terdiri dari 2 ml larutan fenilhidrazin hidroklorida 1% (dibuat baru dan disaring), 1 ml larutan kalium ferrisianida (dibuat baru) dan 5 ml asam klorida pekat. Jika bereaksi dengan formalin akan terjadi perubahan

warna, dari tidak berwarna menjadi merah terang kemudian diukur serapannya pada panjang gelombang (518 nm) (Schryver, 1910).

### 3) Reaksi Nash

Pereaksi Nash dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif formalin. Larutan formalin dengan konsentrasi 5 mg/L dipipet sebanyak 5,0 ml ke dalam labu ukur 10,0 ml, kemudian volumenya dicukupkan sampai tanda batas dengan menggunakan Pereaksi Nash (dibuat dari 2 ml asetil aseton, 3 ml asam asetat dan 150 gram ammonium asetat yang diencerkan dengan akuades hingga 1 L), kemudian diapanaskan di atas penangas air ( $40\pm 2^\circ\text{C}$ ) selama 30 menit. Jika bereaksi dengan formalin akan terjadi perubahan warna dari tidak berwarna menjadi kuning. Selanjutnya didiamkan selama 30 menit pada suhu kamar kemudian diukur serapan pada panjang gelombang maksimumnya (412 nm) (Kuswan, 2011:10).

### 4) Reaksi *Henher-Fulton*

Pereaksi dibuat dengan mencampurkan sejumlah asam sulfat dingin dengan aqua brom sama banyak. Campurkan 6 ml asam sulfat dingin dengan 5 ml destilat (dari bahan yang mengandung formaldehid). Masukkan 5 ml campuran ke dalam tabung reaksi, lalu tambahkan perlahan 1 ml susu bebas aldehid dan 0,5 ml pereaksi. Campurkan, warna merah muda menunjukkan adanya kandungan formaldehid (Marliana, 2008:7-8).

## 1.2. Pereaksi *Schryver*

Pereaksi *Schryver* merupakan salah satu pereaksi kimia yang spesifik untuk analisis formaldehid. Pereaksi ini pertama kali diperkenalkan oleh Rimini dengan menggunakan fenilhidrazin hidroklorida sebagai reagen dalam penetapan kadar formaldehid secara kolorimetri (Boyd, 1945). Rimini menyatakan bahwa ketika ke dalam larutan formaldehid ditambahkan fenilhidrazin hidroklorida, setetes ferri klorida dan asam sulfat pekat, maka akan terbentuk warna seperti *fuchsin*. Reaksi ini kemudian dinyatakan tidak pasti karena bila penambahan ferri klorida terlalu sedikit maka warna tidak terbentuk sempurna, sedangkan bila penambahan ferri klorida terlalu banyak maka warna yang terbentuk akan cepat hilang (Kuswan, 2011:11).

Reaksi yang terjadi yaitu kondensasi pada formaldehid dan fenilhidrazin, dengan adanya oksidator maka akan menghasilkan basa lemah. Dengan adanya kelebihan asam kuat maka dengan mudah akan mengalami disosiasi hidrolitik pada pengenceran. Penggantian dari ferri klorida dengan kalium ferrisianida yang ditambah secara berlebih sebagai agen pengoksidasi tidak akan merusak warna, dan dengan menambahkan konsentrasi asam hidroklorida sebagai pengganti asam sulfat untuk memberikan warna pada garamnya, sehingga dapat digunakan untuk analisis kualitatif. Hasil modifikasi ini dinyatakan memiliki sensitivitas 1:1.000.000, sedangkan Rimini menyatakan untuk reaksi asli hanya mampu mendeteksi formaldehid hingga 1:50.000 (Schryver, 1910:227).

Tes modifikasi Pereaksi *Schryver* diatas, yang terdiri dari 2 ml larutan fenilhidrazin hidroklorida 1% (dibuat segar dan disaring), 1 ml kalium ferrisianida

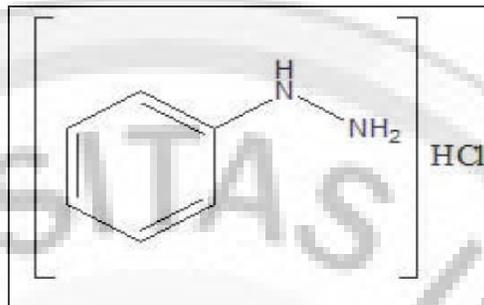
segar 5%, 5 ml asam hidroklorida, akan memberikan warna merah terang jika menunjukkan adanya formaldehid. (Schryver, 1910:227).

Pada metode ini memiliki selektivitas yang baik untuk formaldehid. Reaksi *Schryver* yang diuji hanya pada formaldehid yang memberikan warna merah terang dibandingkan diuji pada aldehid lain seperti asetaldehid, benzaldehid, salisilaldehid, furfuraldehid, paraldehid dan metaldehid yang menghasilkan warna bervariasi dari jingga sampai hijau (Young, E.G. dan C.F. Conway, 1941).

Pereaksi *Schryver* juga dapat diaplikasikan secara luas dalam kehidupan sehari-hari, seperti penetapan kadar formaldehid baik pada jaringan biologis pada daging, makanan dan minuman, maupun sediaan farmasetika pada tablet tanpa terganggu oleh adanya zat-zat tambahan, seperti laktosa, sukrosa (Kuswan, 2011:12).

### 1.2.1. Komponen penyusun Preaksi *Schryver*

#### a. Fenilhidrazin hidroklorida



Gambar I.2. Struktur Fenilhidrazin Hidroklorida

Rumus empiris :  $C_6H_8N_2Cl$ .

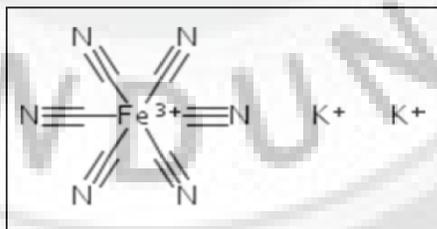
Berat molekul : 144,60 g/mol.

Pemerian : Serbuk atau hablur putih atau kekuning-kuningan. Jarak lebur  $242-246^\circ C$  dengan sedikit menggelap.

Kelarutan : Larut dalam air dan etanol.

(DepKes RI, 1995:1156).

#### b. Kalium ferrisianida



Gambar I.3. Struktur Kalium Ferrisianida

Rumus empiris :  $K_3Fe(Cn)_6$ .

Berat molekul : 329,26 g/mol.

Pemerian : Kristal merah marun.

- pH : 6,0 – 9 pada 329 g/l 25°C.
- Kelarutan : Larut perlahan-lahan dalam 2,5 bagian air dan dalam 1,3 bagian air mendidih, sedikit larut dalam etanol, terurai oleh asam. Larutan kalium ferrisianida dalam air mengalami penguraian secara perlahan-lahan.
- Penyimpanan : Dalam wadah tertutup rapat, ditempat kering dengan suhu rendah dan ruangan berfentilasi baik.
- Reaktivitas : Jika kontak dengan asam dapat melepaskan gas yang sangat beracun.
- Inkompatibel : Asam kuat, agen pengoksidasi kuat, ammonia, asam hidroklorat, sianida.  
(Aldrich Chemical CO. Inc., 1998:1412).

c. Asam klorida



Gambar I.4. Struktur Asam Klorida

- Rumus empiris : HCl.
- Berat molekul : 36,46.
- Pemerian : Cairan tidak berwarna, berasap dengan bau merangsang.
- Kelarutan : Jika diencerkan dengan 2 bagian air, asap hilang.  
(DepKes RI, 1979:53).

### 1.2.2. Alat uji deteksi formalin dengan Pereaksi *Schryver*

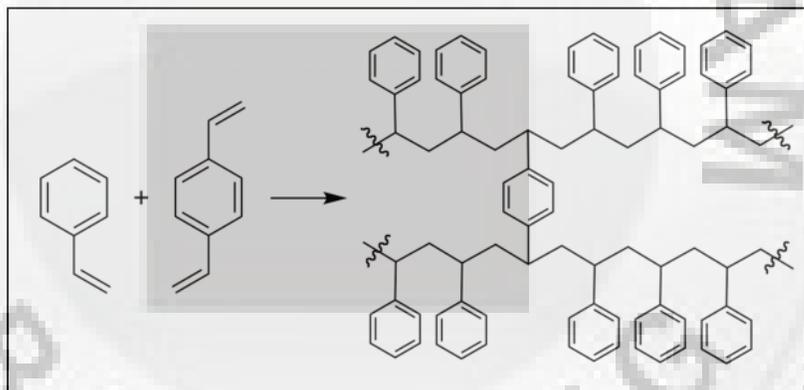
Berdasarkan penelitian sebelumnya (Djauhar, 2014), alat uji deteksi formalin dibuat dengan tujuan untuk mengembangkan Pereaksi *Schryver* menjadi suatu alat uji deteksi pada konsentrasi formalin yang berbeda beda yaitu 0,5% ; 1% ; 1,5% ; 2% dan 2,5%. Alat uji dibuat dengan cara mencampurkan 0,71 ml larutan fenilhidrazin hidroklorida 1% (dibuat baru dan disaring), 1,43 ml larutan kalium ferrisianida 3% (dibuat baru) dan 2,86 ml asam klorida pekat.

Suatu *strip test* merupakan pengembangan dari kit tester ke dalam media kertas. Kit tester itu sendiri sudah merupakan suatu pengembangan dari metode analisis kualitatif menjadi suatu kesatuan pereaksi untuk mempermudah analisis suatu zat. Pengembangan lebih lanjut dari kit tester menjadi *strip test* bertujuan untuk meningkatkan tingkat kemudahan aplikasi deteksi cepat suatu zat serta cara penyimpanan tersebut (Marliana, 2008:16).

### 1.3. Polimer Polistiren Divinilbenzen

Polistiren divinilbenzen (PSDVB) merupakan polimer sintetik yang terdiri dari matriks berupa polistiren dan divinilbenzen sebagai pengikat silangnya. PSDVB memiliki selektivitas/afinitas terhadap jenis kation/anion berbeda, memiliki stabilitas yang tinggi pada kondisi berbagai pH, tahan terhadap suhu tinggi, cukup baik pada tekanan tinggi serta memiliki laju pertukaran yang cepat. Ukuran partikel polimer PSDVB bervariasi mulai dari 2,6 $\mu$  sampai 25,1  $\mu$  (J.Y.He. *et al.*, 2008:3994).

PSDVB juga merupakan salah satu resin polimer berpori besar (*macroporous*) komersial yang banyak digunakan sebagai bahan pendukung pada metode prakonsentrasi maupun *Solvent Impregnated Resin* (SIR). Salah satu merek dagang PSDVB adalah XAD, yang merupakan polimer non ionik yang mempunyai ikatan silang. XAD berbentuk butiran putih yang tidak larut didalam air. Resin ini mempunyai struktur makroretikular, yaitu terdiri dari sebuah fasa rantai polimer dan fasa rantai berpori dengan luas permukaan yang tinggi sehingga dapat berperan sebagai materi pengabsorpsi. XAD banyak jenisnya, tetapi secara umum terdiri dari senyawa polar dan senyawa non polar (Warapsari, 2008:4).



Gambar 1.5. Polistiren Divinilbenzen

Jenis polistiren divinilbenzen yang digunakan pada penelitian ini yaitu Amberlite XAD-4 yang memiliki sifat sangat hidrofobik dan tidak memiliki kapasitas pertukaran ion. Interaksi hidrofobik memungkinkan adanya interaksi  $\pi$ - $\pi$  dengan gugus aromatik dari analit. Selain itu karena sifatnya yang hidrofobik juga menjadikan PSDVB dapat meretensi ion logam renik dengan penambahan suatu ligan sebagai pengkhelat. Ligan yang dapat digunakan adalah ligan inorganik atau ligan

organik. Akan tetapi lebih disarankan penggunaan ligan organik (Kartikasari, 2008:7).

#### 1.4. Metode Impregnasi

Secara umum impregnasi merupakan suatu metode preparasi katalis dengan cara mengabsorpsikan prekursor yang mengandung komponen aktif dalam larutan ke padatan pengemban. Konsep dasar metode impregnasi adalah penggabungan pereaksi ekstraksi pelarut ke dalam polimer berpori sebagai pengembannya (Kabay, 1998:220).

Metode impregnasi terdiri dari tiga tahap, antara lain :

- a. Kontak pendukung dengan larutan dalam jangka waktu tertentu.
- b. Pengeringan pendukung (Polimer yang mengandung larutan).
- c. Aktivasi katalis dengan kalsinasi, reduksi atau perlakuan lain yang sesuai.

(A'yuni, 2012:C-1).

#### 1.5. Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT)

Kromatografi cairan kinerja tinggi atau dalam bahasa inggrisnya dikenal dengan sebutan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) merupakan salah satu teknik pemisahan campuran secara modern. Prinsip kerja KCKT adalah pemisahan komponen analit berdasarkan kepolarannya, artinya komponen pada suatu analit (sampel) akan terpisah berdasarkan sifat kepolaran masing-masing komponen dalam sampel, apakah kepolarannya lebih mirip dengan fasa diam, maka dia akan

tertinggal di fasa diam atau bergerak lebih lambat, ataukah kepolarannya lebih mirip dengan fasa gerak sehingga dia akan bergerak terdistribusi lebih jauh dan lebih cepat (Hendayana, 2006: 69).

Teknik KCKT ini merupakan salah satu teknik kromatografi cair-cair, yang dapat digunakan baik untuk keperluan pemisahan maupun analisis kuantitatif. Analisis kuantitatif dengan teknik KCKT didasarkan pada pengukuran luas/area puncak analit dalam kromatogram, dibandingkan dengan luas/area standar. Pada prakteknya, perbandingan kurang menghasilkan data yang akurat bila hanya melibatkan satu standar. Oleh karena itu, maka perbandingan dilakukan dengan menggunakan teknik kurva kalibrasi (Tim Kimia Analitik Instrumen, 2010:11).

### **1.5.1. Kelebihan dan kekurangan**

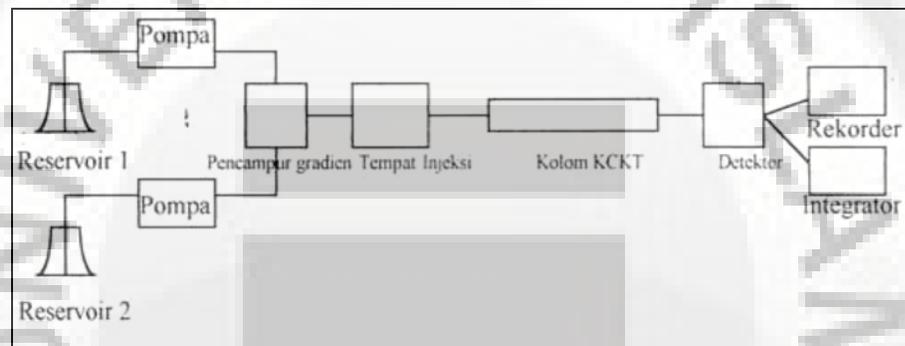
#### **a. Kelebihan**

KCKT memiliki kelebihan antara lain mampu memisahkan molekul-molekul dari suatu campuran, resolusinya baik, mudah melaksanakannya, kecepatan analisis dan kepekaannya tinggi, dapat dihindari terjadinya dekomposisi/kerusakan bahan yang dianalisis, dapat digunakan bermacam-macam detektor, kolom dapat digunakan kembali, mudah melakukan rekovery cuplikan, instrumennya memungkinkan untuk bekerja secara otomatis dan kuantitatif, waktu analisis umumnya singkat, ideal untuk molekul besar dan ion (Putra, 2004 :8).

## b. Kekurangan

Keterbatasan metode KCKT adalah untuk identifikasi senyawa, kecuali jika KCKT dihubungkan dengan spektrometer massa (MS). Keterbatasan lainnya adalah jika sampelnya sangat kompleks, maka resolusi yang baik sulit diperoleh (Putra, 2004 :8).

### 1.5.2. Komponen KCKT



Gambar I.6. Diagram Blok KCKT

## a. Fase gerak

Berupa zat cair yang disebut eluen (pelarut) dalam KCKT, fasa gerak selain bertugas membawa komponen-komponen campuran menuju detektor, juga dapat berinteraksi dengan solut-solut (Harvey, 2000 : 581).

## b. Pompa

Ada 2 tipe pompa yang digunakan, yaitu kinerja konstan (*constant pressure*) dan pemindahan konstan (*constant displacement*) (Putra, 2004).

Beberapa persyaratan sistem pompa KCKT adalah:

- Memberikan tekanan sampai 6000 psi (1bs/ in<sup>2</sup>).
- Bebas dari pulsa.

- Memberikan kecepatan aliran 0,1-10ml/menit.
- Aliran terkontrol dengan reproduibilitas 0,5%.
- Anti karat (Mulja, 1995).

c. Injektor

Ada 3 tipe dasar injektor yang dapat digunakan yaitu:

- *Stop-flow* : Aliran dihentikan, injeksi dilakukan pada kinerja atmosfer, sistem tertutup, dan aliran dilanjutkan lagi. Teknik ini bisa digunakan karena difusi di dalam cairan kecil dan resolusi tidak dipengaruhi.
- *Septum* : Injektor ini dapat digunakan pada kinerja 60-70 atmosfer. Septum ini tidak tahan dengan semua pelarut-pelarut kromatografi cair. Partikel kecil dari septum yang terkoyak (akibat jarum injektor) dapat menyebabkan penyumbatan.
- *Loop Valve* : Tipe Injektor ini umumnya digunakan untuk menginjeksi volume lebih besar dari 10  $\mu\text{L}$  dan dilakukan dengan menggunakan adaptor yang sesuai.

d. Kolom

Berhasil atau gagalnya suatu analisis tergantung pada pemilihan kolom dan kondisi percobaan yang sesuai. Kolom dapat dibagi menjadi 2 kelompok :

- Kolom analitik : diameter dalam 2-6 mm, panjang kolom tergantung pada jenis material pengisi kolom. Untuk kemasan *pellicular*, panjang yang

digunakan adalah 50-100 cm. Untuk kemasan poros mikro partikulat, 10-30 cm, dewasa ini ada yang 5 cm.

- Kolom preparatif : umumnya memiliki diameter 6 mm atau lebih besar dan panjang kolom 25-100 cm (Putra, 2004).

e. Detektor

Suatu detektor dibutuhkan untuk mendeteksi adanya komponen sampel di dalam kolom dan menghitung kadarnya. Beberapa persyaratan detektor adalah sensitivitas yang sangat tinggi, kestabilan dan reproduibilitas yang sangat baik, memberikan respon yang linier terhadap konsentrasi solut, dapat bekerja dari temperatur kamar sampai 400° C, tidak dipengaruhi perubahan temperatur dan kecepatan pelarut pengembang, mudah didapat dan mudah pemakaiannya oleh operator, dapat selektif terhadap macam-macam solut di dalam larutan pengembang, tidak merusak sampel. Detektor KCKT yang umum digunakan adalah detektor UV 254 nm. Detektor-detektor lainnya adalah detektor fluorometer, detektor ionisasi nyala, detektor elektrokimia, detektor spektrometer massa, detektor refraksi indeks, detektor refraksi kimia (Mulja, 1995).