

**KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI)  
SIANIDA KOMBINASI BERMEMBRAN PADAT  
UNTUK PENENTUAN KADAR SIANIDA  
DALAM LIMBAH TAPIOKA**

**SKRIPSI**

Oleh  
**SIGID BUNGA NATHANIA**  
**0710922005**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2009**

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



**KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI)  
SIANIDA KOMBINASI BERMEMBRAN PADAT  
UNTUK PENENTUAN KADAR SIANIDA  
DALAM LIMBAH TAPIOKA**

**SKRIPSI**

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh  
gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Oleh

**SIGID BUNGA NATHANIA**

**0710922005**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2009**

**LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI**

**KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI)  
SIANIDA KOMBINASI BERMEMBRAN PADAT  
UNTUK PENENTUAN KADAR SIANIDA  
DALAM LIMBAH TAPIOKA**

Oleh  
**SIGID BUNGA NATHANIA**  
0710922005

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji  
pada tanggal .....  
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

**Pembimbing I**

**Pembimbing II**

2 **Dr. Hermin Sulistyarti**  
3 **NIP. 131 573 958**

**Akhmad Sabarudin,Dr.Sc**  
**NIP.130 809 316**

**Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia  
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

**Dr. Sasangka Prasetyawan, MS.**  
**NIP. 131 653 134**

## LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Sigid Bunga Nathania  
NIM : 0710922005  
Jurusan : Kimia  
Penulis skripsi berjudul :

**Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Sianida Kombinasi  
Bermembran Padat Untuk Penentuan Kadar Sianida  
Dalam Limbah Tapioka**

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari tugas akhir yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang tercantum di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam tugas akhir ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juli 2009  
Yang menyatakan,

Sigid Bunga Nathania  
NIM. 0710922005

# KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) SIANIDA KOMBINASI BERMEMBRAN PADAT UNTUK PENENTUAN KADAR SIANIDA DALAM LIMBAH TAPIOKA

## ABSTRAK

Sianida yang sangat beracun perlu ditentukan dengan menggunakan ESI yang sensitif. Namun, ESI sianida kombinasi bermembran padat yang tersedia di laboratorium Analitik belum dikarakterisasi. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dikaji mengenai karakterisasi ESI sianida kombinasi bermembran padat sehingga dapat diaplikasikan untuk penentuan sianida dalam limbah tapioka.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengkarakterisasi ESI kombinasi sianida bermembran padat dan mengaplikasikannya pada sampel limbah tapioka. Karakterisasi sifat dasar ESI yang dilakukan meliputi: faktor Nernst, kisaran konsentrasi pengukuran, limit deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian. Selain itu dipelajari juga pengaruh pH dan ion asing yaitu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$  (halida) menggunakan metode larutan tercampur dimana konsentrasi ion asing yang digunakan divariasikan dari 0,1-1000 ppm, sedangkan larutan ion  $\text{CN}^-$  yang digunakan dengan konsentrasi  $10^{-4}$ - $10^{-1}$ M. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI sianida terkombinasi tipe tabung bermembran padat memiliki karakteristik optimum dengan faktor Nernst  $58,53 \pm 1,92$  mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi pengukurannya  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  M (0,26-2600 ppm), limit deteksinya  $7,76 \cdot 10^{-5}$ M (2,02 ppm), waktu respon 60 detik, rentang pH 11-13, dan masih memiliki sifat yang *Nernstian* hingga usia pemakaian lebih dari 2 bulan. Pada konsentrasi larutan  $\text{CN}^-$   $10^{-4}$ M, ion  $\text{I}^-$  dengan konsentrasi mulai 0,1 ppm mengganggu kinerja ESI. Berdasarkan uji t ( $\alpha = 0,05$ ), metode potensiometri menggunakan ESI sianida kombinasi bermembran padat memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode spektrofotometri UV.

Kata kunci : *ESI kombinasi tipe tabung, sianida, membran padat*



# CHARACTERIZATION OF SOLID-STATE CYANIDE COMBINATION ION SELECTIVE ELECTRODE (ISE) FOR DETERMINATION OF CYANIDE IN CASSAVA WASTEWATER

## ABSTRACT

The sensitive and selective ISE is required to determine the highly toxic of cyanide. However, the available cyanide combination electrode is not characterized yet. Therefore, this research are aimed to characterize solid-state cyanide combination ion selective electrode (ISE) and to apply this electrode as an alternative method for the determination of cyanide in cassava wastewater. The characteristics of cyanide ISE, which included Nernst factor, linearity of response, detection limit, response time, life time, pH stability, and selectivity, were investigated. The result showed that the Nernst factor was  $58.53 \pm 1.92$  mV/decade concentrations, the linearity of response was  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  M (0.26–2600 ppm), the detection limit was  $7.76 \cdot 10^{-5}$  M (2.02 ppm), the response time was 60 second, the range of pH was 11-13 and has a *Nernstian* property of life time at least 2 months. The concentration of 0.1 ppm  $I^-$  interfered to the determination of  $10^{-4}$  M  $CN^-$ . Statistical analysis showed that potentiometric method using ISE has a good agreement with UV spectrophotometric method.

Key word : *combination ISE, cyanide, solid-state*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan YME atas segala petunjuk, berkat, dan restu kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan penulisan tugas akhir yang berjudul **Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Sianida Kombinasi Bermembran Padat Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam Limbah Tapioka**. Tugas akhir ini disusun sebagai salah satu syarat kelulusan dan memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Penyusunan skripsi ini tak lepas dari bantuan yang diberikan oleh berbagai pihak. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Hermin Sulistyarti selaku dosen pembimbing I atas bimbingan, pengarahan, dukungan, kesabaran, dan doa yang diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini.
2. Akhmad Sabarudin, Dr.Sc selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan bimbingan, pengarahan, dukungan, kesabaran, dan doa selama penyusunan skripsi ini.
3. Dra. Sriwardhani, M.Si, Dra. Anna R., M. App.Sc, Ir. Bambang Ismuyanto, MS, dan Drs. Suratmo, M.Sc sebagai dosen penguji atas segala masukan dan saran yang diberikan kepada penulis untuk perbaikan naskah skripsi ini.
4. Darjito, S.Si, M.Si selaku dosen pembimbing akademik atas bimbingan dan pengarahan selama masa studi.
5. Keluarga dan teman-teman Kimia semua angkatan, terima kasih atas dukungan, bantuan, dan doa selama menempuh masa studi serta semua pihak yang telah membantu tersusunnya skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa tugas akhir ini masih banyak kekurangan dan jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran guna perbaikan dan penyempurnaan tugas akhir ini sehingga dapat bermanfaat bagi pembaca.

Malang, Juli 2009

Penulis



## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	i
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	ii
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b> .....	iii
<b>ABSTRAK</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	vi
<b>DAFTAR ISI</b> .....	vii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	x
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xii
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xiv
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	3
1.3 Batasan Masalah .....	3
1.4 Tujuan Penelitian .....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Sianida .....	5
2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI) .....	6
2.2.1 Elektroda bermembran padat .....	7
2.2.2 ESI sianida .....	8
2.3 ESI Kombinasi.....	11
2.4 Karakteristik Sifat Dasar ESI.....	12
2.4.1 Faktor Nernst, trayek pengukuran, dan limit deteksi .....	13
2.4.2 Waktu respon .....	13
2.4.3 Usia pemakaian ( <i>life time</i> ) .....	14
2.4.4 Pengaruh pH .....	14
2.4.5 Pengaruh ion asing.....	14
2.5 Metode Potensiometri .....	16
2.6 Penentuan Sianida dengan Metode Potensiometri.....	16
2.7 Hipotesis .....	17

### BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1	Waktu dan Tempat Penelitian.....	18
3.2	Alat dan Bahan Penelitian .....	18
3.2.1	Alat-alat penelitian.....	18
3.2.2	Bahan penelitian .....	18
3.3	Metode Penelitian.....	18
3.4	Prosedur Kerja .....	19
3.4.1	Preparasi larutan .....	19
3.4.1.1	Pembuatan larutan baku induk KCN 1 M dan larutan baku KCN $10^{-6}$ – $10^{-1}$ M....	19
3.4.1.2	Pembuatan larutan NaOH 1 M.....	19
3.4.1.3	Pembuatan larutan KCN $10^{-4}$ – $10^{-1}$ M pH 10-13 .....	19
3.4.1.4	Pembuatan larutan $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 0,0044 M pH 9,2 .....	20
3.4.2	Optimasi waktu perendaman .....	20
3.4.3	Karakterisasi sifat dasar ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	20
3.4.3.1	Faktor Nernst, trayek pengukuran, dan limit deteksi .....	20
3.4.3.2	Waktu respon .....	21
3.4.3.3	Usia pemakaian.....	21
3.4.4	Pengaruh pH .....	21
3.4.5	Pengaruh ion asing.....	22
3.4.6	Aplikasi ESI sianida kombinasi bermembran padat pada sampel limbah tapioka.....	22
3.4.6.1	Preparasi sampel limbah tapioka .....	22
3.4.6.2	Pembuatan kurva baku larutan KCN untuk potensiometri.....	22
3.4.6.3	Penentuan kandungan sianida dalam limbah tapioka dengan metode potensiometri.....	22
3.4.6.4	Penentuan panjang gelombang maksimum kompleks $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ .....	23
3.4.6.5	Pembuatan kurva baku larutan KCN untuk spektrofotometri .....	23
3.4.6.6	Penentuan kandungan sianida dalam limbah tapioka dengan metode spektrofotometri .....	23

3.4.7	Analisa Data .....	23
3.4.7.1	Penentuan ketelitian dan ketepatan.....	23
3.4.7.2	Uji t ( $t_{\text{test}}$ ) dua sampel.....	24
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>		
4.1	Optimasi Waktu Perendaman .....	26
4.2	Uji Karakteristik ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat .....	28
4.2.1	Faktor Nernst, trayek pengukuran, dan limit deteksi.....	28
4.2.2	Waktu respon.....	31
4.2.3	Usia pakai .....	32
4.3	Pengaruh pH dan Ion Asing terhadap Kinerja ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat.....	33
4.3.1	Pengaruh pH.....	33
4.3.2	Pengaruh ion asing.....	34
4.4	Aplikasi ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat terhadap Penentuan Sianida dalam Limbah Tapioka.....	39
4.4.1	Penentuan panjang gelombang maksimum kompleks $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ .....	39
4.4.2	Aplikasi ESI sianida kombinasi bermembran padat untuk penentuan sianida dalam limbah tapioka .....	40
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>		
5.1	Kesimpulan.....	42
5.2	Saran.....	42
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>		43
<b>LAMPIRAN.....</b>		46

## DAFTAR GAMBAR

		Halaman
Gambar 2.1	Distribusi $CN^-$ dan $HCN$ pada pH 1-14 .....	6
Gambar 2.2	Konstruksi ESI bermembran padat .....	8
Gambar 2.3	Konstruksi elektroda gelas kombinasi dengan elektroda pembanding $Ag/AgCl$ .....	12
Gambar 4.1	Kurva pengaruh waktu perendaman terhadap faktor Nernst.....	26
Gambar 4.2	Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	27
Gambar 4.4	Kurva E (mV) terhadap pCN untuk penentuan rentang konsentrasi linier dan limit deteksi ....	29
Gambar 4.5	Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari) .....	32
Gambar 4.6	Pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	34
Gambar 4.7	Hasil penentuan $K_{CN^-, X^-}^{pot}$ dengan adanya pengaruh .... ion asing $Cl^-$ terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	36
Gambar 4.8	Hasil penentuan $K_{CN^-, X^-}^{pot}$ dengan adanya pengaruh ion asing $Br^-$ terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	36
Gambar 4.9	Hasil penentuan $K_{CN^-, X^-}^{pot}$ dengan adanya pengaruh ion asing $I^-$ terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	37
Gambar 4.10	Kurva pengaruh ion asing $Cl^-$ terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	38
Gambar 4.11	Kurva pengaruh ion asing $Br^-$ terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	38
Gambar 4.12	Kurva pengaruh ion asing $I^-$ terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	39
Gambar L.2.8	Kurva baku pengukuran sianida secara potensiometri .....	60
Gambar L.2.9	Kurva baku pengukuran sianida secara	

spektrofotometri UV pada  $\lambda_{\text{maks}}$  267,6 nm..... 61

Gambar L.2.12 Spektra kompleks  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  pada panjang gelombang 250-350 nm..... 64

UNIVERSITAS BRAWIJAYA





## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1 Potensial ESI sianida kombinasi bermembran padat .....	29
Tabel 4.2 Harga potensial, faktor Nernst, $E^{\circ}$ , dan koefisien regresi pada ESI sianida tipe tabung dalam 7 hari pertama pengukuran.....	30
Tabel 4.3 Waktu respon ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	32
Tabel 4.4 Perbandingan hasil pengukuran [CN <sup>-</sup> ] pada limbah tapioka secara potensiometri dan spektrofotometri UV.....	41
Tabel L.2.1 Hasil penentuan waktu perendaman optimum....	51
Tabel L.2.2 Pengaruh waktu perendaman terhadap harga faktor Nernst.....	51
Tabel L.2.3 Persamaan Nernst tiap selang waktu 1 hari selama 7 hari pertama.....	52
Tabel L.2.4 Hasil penentuan waktu respon .....	53
Tabel L.2.5 Hasil penentuan usia pakai.....	55
Tabel L.2.5 Hasil penentuan usia pakai (lanjutan).....	56
Tabel L.2.6 Hasil penentuan pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.....	56
Tabel L.2.7.1 Harga koefisien selektifitas ( $K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ) ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion asing klorida.....	57
Tabel L.2.7.2 Harga koefisien selektifitas ( $K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ) ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion asing bromida.....	57
Tabel L.2.7.3 Harga koefisien selektifitas ( $K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ) ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion asing iodida.....	58
Tabel L.2.7.4 Hasil perhitungan % penyimpangan karena pengaruh ion asing Cl <sup>-</sup> .....	59
Tabel L.2.7.5 Hasil perhitungan % penyimpangan karena pengaruh ion asing Br <sup>-</sup> .....	59



Tabel L.2.7.6 Hasil perhitungan % penyimpangan karena pengaruh ion asing I.....	59
Tabel L.2.8 Hasil pengukuran sianida untuk kurva baku secara potensiometri.....	60
Tabel L.2.9 Hasil pengukuran sianida untuk kurva baku secara spektrofotometri UV pada $\lambda_{\text{maks}}$ 267,6 nm.....	61
Tabel L.2.10 Pengukuran sampel limbah tapioka secara potensiometri (3 kali pengukuran).....	62
Tabel L.2.11 Pengukuran sampel limbah tapioka secara spektrofotometri (3 kali pengukuran).....	63
Tabel L.2.12 Penentuan panjang gelombang maksimum kompleks $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ .....	65
Tabel L.4 Hasil perhitungan distribusi ion sianida ( $\text{CN}^-$ ) dan hidrogen sianida ( $\text{HCN}$ ) pada pH 1-14.....	70



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran		Halaman
Lampiran 1	Perhitungan dan Pembuatan Larutan .....	46
Lampiran 2	Data Hasil penelitian.....	51
Lampiran 3	Analisa Data.....	66
Lampiran 4	Perhitungan distribusi ion sianida (CN <sup>-</sup> ) dan hidrogen sianida (HCN) pada pH 1-14.....	69
Lampiran 5	Gambar Alat.....	71



# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Di Indonesia, selain digunakan sebagai bahan makanan, singkong juga diolah menjadi tepung tapioka atau kanji. Akar umbi singkong mengandung 20 – 30% tepung (*starch*) yang terdapat pada matriks selulosanya dan mengandung sianoglukosida. Limbah cair yang dihasilkan dari proses ini mengandung tepung yang tidak terekstraksi, selulosa, karbohidrat, senyawa-senyawa nitrogen, dan sianoglukosida yang terdiri dari linamarin dan lotaustralin (etil linamarin) (Nanda, *et.al.*, 2009) yang akan melepaskan gas HCN yang berbahaya bagi lingkungan dan bersifat racun sebagai hasil reaksi hidrolisis dengan bantuan enzim linamarase (ASTDR, 2006) pada saat sel tanaman pecah/rusak.

Pembuangan limbah cair tapioka ke sungai, waduk, kolam, saluran drainase, dan lahan sudah dianjurkan untuk dihentikan karena efluen ini memiliki BOD, COD, dan kandungan sianida yang tinggi (Nanda, *et.al.*, 2009). Limbah cair yang tidak diolah merusak pertumbuhan tanaman pangan dan mencemari sumber air tanah di sekitar pabrik. Oleh karena itu, limbah yang akan dibuang ke perairan harus diuji untuk mengetahui tingkat bahayanya bagi lingkungan.

Pada umumnya, metode yang digunakan dalam penentuan sianida antara lain menggunakan metode titrimetri, spektrofotometri, dan potensiometri. Penentuan sianida secara titrimetri memiliki keakuratan yang rendah karena analisisnya didasarkan pada kekeruhan atau pembentukan endapan yang dipengaruhi oleh kesempurnaan pembentukan endapan, terbatasnya indikator yang cocok (Day dan Underwood, 1998). Analisa dengan metode SSA merupakan metode pengukuran sianida secara tidak langsung. Dalam metode ini, sianida direaksikan dengan  $Ag^+$  dan sisa  $Ag^+$  dideteksi dengan SSA. Pembentukan senyawa stabil dalam nyala dan ionisasi atom-atom akan mengurangi intensitas absorpsi menyebabkan analisa menggunakan SSA mempunyai kesalahan yang besar sehingga sensitivitasnya rendah (Hendayana, dkk., 1994).

Analisa secara potensiometri biasanya menggunakan elektroda selektif ion (ESI). ESI merupakan sensor kimia yang merespon secara selektif ion tertentu. ESI memiliki kelebihan yaitu

mempunyai selektivitas dan sensitivitas yang tinggi sehingga pada umumnya tidak memerlukan proses pemisahan terlebih dahulu. Selain itu ESI merupakan salah satu metode potensiometri yang pelaksanaan analisisnya cepat, hanya memerlukan sampel yang sedikit dan peralatan yang sederhana sehingga cocok untuk analisis di lapangan (Lynde, 1997; Nurmawati, 2007). Analisa dengan menggunakan ESI memiliki linieritas yang luas, serta dapat digunakan untuk menganalisa sampel berwarna, larutan kental dengan jumlah partikulat yang tinggi (Shen, 1999). Metode ESI memiliki harga yang relatif murah dan memiliki ketelitian yang tinggi ( $SD < 1\%$ ) (Camman, 1979). Respon potensial yang stabil sering diperoleh dengan cepat dan tegangan mudah dicatat sebagai fungsi waktu sehingga sering digunakan untuk analisa ion-ion seperti fluorida, nitrat, sulfida, dan sianida pada sampel-sampel seperti sumber air minum, aliran proses industri, dan limbah cair (Day dan Underwood, 1998).

Kandungan sianida pada limbah cair tapioka sebesar 10-66 mg/L (Nanda, *et al.*, 2009) memungkinkan ditentukan dengan menggunakan metode ESI karena ESI memiliki limit deteksi rendah dan ketelitian yang tinggi. Sebelum digunakan ESI harus direndam terlebih dulu dalam larutan analit yang disensornya (KCN 0,1 M) yang bertujuan untuk meningkatkan sensitifitas ESI (Freiser, *et al.*, 1972). Kepekaan atau sensitivitas pengukuran menggunakan ESI dapat dilihat dari faktor Nernst yang diperoleh. Harga faktor Nernst dapat dihitung jika terjadi respon potensial. Respon potensial terjadi jika ion analit yang ada dalam larutan menembus batas antarmuka larutan-membran sehingga terjadi beda potensial. Beda potensial ini terukur sebagai potensial sel yang dinyatakan dalam persamaan Nernst. Potensial yang terukur sebanding dengan konsentrasi ion analit yang terukur (Nurmawati, 2007).

Telah diketahui bahwa ESI bermembran cair mempunyai kelemahan jika dibandingkan dengan ESI bermembran padat yakni responnya dapat rusak oleh tekanan hidrostatis, pengadukan, adanya bahan aktif permukaan, serta memerlukan teknik pembuatan dan penanganan khusus agar dapat digunakan untuk pengukuran (Atikah, 1994) sehingga penggunaan ESI bermembran padat lebih disukai.

Kebutuhan tersedianya ESI yang sederhana dan praktis sangat diperlukan. ESI kombinasi dapat menjadi salah satu pilihan yang tepat karena ESI kombinasi merupakan gabungan elektroda

kerja dan elektroda pembanding pada satu badan (Harris, 1995) sehingga tidak membutuhkan elektroda pembanding tambahan dan cocok digunakan untuk sampel dengan jumlah sedikit pada tempat yang kecil.

Di laboratorium Kimia Analitik, tersedia ESI sianida kombinasi bermembran padat tetapi belum dilakukan karakterisasi. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dikaji mengenai karakterisasi ESI sianida kombinasi bermembran padat sehingga dapat diaplikasikan untuk penentuan sianida dalam limbah tapioka. Hasil pengukuran potensial sampel menggunakan ESI akan dibandingkan dengan hasil pengukuran secara spektrofotometri.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dikemukakan di atas, perumusan masalah yang akan dikaji adalah:

1. Bagaimana karakteristik dasar ESI sianida kombinasi bermembran padat untuk mendapatkan sifat yang *Nernstian*?
2. Bagaimana aplikasi ESI sianida kombinasi bermembran padat untuk pengukuran sianida dalam limbah tapioka?

## 1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Evaluasi didasarkan pada sifat *Nernstian*.
2. Variasi waktu perendaman ESI yang digunakan adalah 1, 2, 3, 4, dan 5 menit.
3. Karakteristik dasar ESI yang diuji antara lain : faktor Nernst, rentang konsentrasi linear, limit deteksi, waktu respon, dan usia pakai dengan kisaran konsentrasi larutan baku KCN dalam pengukuran sebesar  $10^{-6}$ –  $10^{-1}$  M.
4. Pengujian terhadap pengaruh pH dilakukan pada rentang pH 10-13 menggunakan larutan NaOH dan ion asing yang digunakan adalah  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$ . Konsentrasi ion  $\text{CN}^-$  yaitu  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  M dan konsentrasi ion asing yang digunakan adalah 0,1, 1, 10, 100, dan 1000 ppm.
5. Sampel yang diuji adalah limbah tapioka di daerah pabrik penggilingan singkong di Desa Talangagung, Kepanjen, Malang.



#### 1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah:

1. Mengkarakterisasi ESI sianida kombinasi bermembran padat untuk mendapatkan sifat yang *Nernstian*.
2. Mengetahui aplikasi ESI sianida kombinasi bermembran padat untuk penentuan sianida dalam limbah tapioka dan hasilnya dibandingkan dengan metode standar secara spektrofotometri UV.

#### 1.5 Manfaat Penelitian

Mengetahui karakter ESI sianida kombinasi bermembran padat sehingga diketahui cara pengukuran sianida dalam limbah tapioka dengan metode ESI secara cepat, teliti, dan akurat.





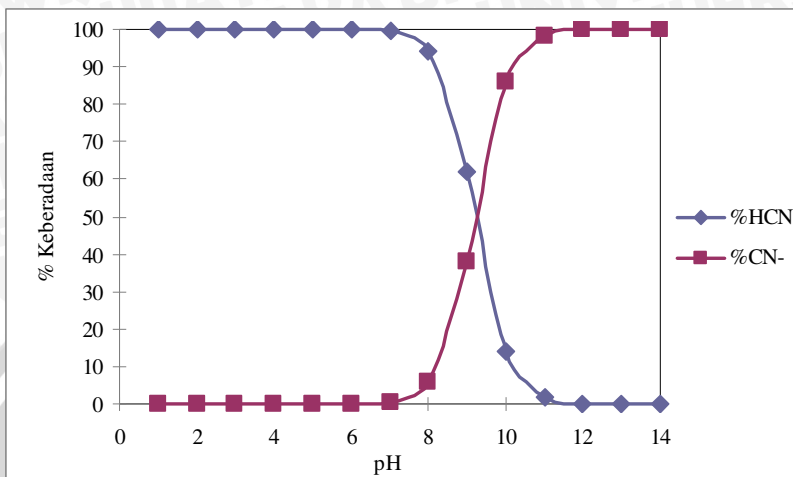
## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Sianida

Sianida adalah senyawa kimia yang mengandung gugus CN dengan ikatan rangkap tiga antara karbon dan nitrogen. Sianida anorganik mengandung ion  $\text{CN}^-$  yang sangat beracun sedangkan sianida organik mengandung gugus CN dengan ikatan tunggal ke atom karbon yang lain yang dikenal sebagai nitril. Dua ion sianida dapat terikat satu dengan yang lain melalui atom karbon yang membentuknya membentuk gas sianogen ( $\text{NC-CN}$ ) (Moran, 1999).

Sianida bebas ( $\text{HCN}$  dan  $\text{CN}^-$ ) dengan konsentrasi sianida 50–200  $\mu\text{g/L}$  sangat berbahaya bagi ikan, dan konsentrasi sianida sebesar 10 $\mu\text{g/L}$  menyebabkan efek buruk bagi ikan. Oleh karena untuk melindungi ekosistem akuatik, ANZECC, Kanada, USA, dan negara uni Eropa menetapkan panduan yang mengizinkan konsentrasi maksimum sianida dalam air laut dan tawar sebesar 5  $\mu\text{g/L}$ . WHO juga menganjurkan konsentrasi maksimum sianida yang dapat diterima untuk air minum adalah sebesar 0,1  $\text{mg/L}$  (Sulistiyarti, 1999).

Distribusi ion sianida ( $\text{CN}^-$ ) dan hidrogen sianida ( $\text{HCN}$ ) pada pH 1-14 ditentukan dengan menggunakan konstanta ionisasi sianida ( $K_a$ ) pada suhu 25°C yaitu  $6,17 \cdot 10^{-10}$ . Gambar 2.1 menunjukkan keberadaan  $\text{HCN}$  sebesar 99-100% dominan pada larutan yang bersifat asam dan netral (pH<9). Hal ini dikarenakan bertambahnya jumlah  $\text{H}^+$  pada larutan sehingga reaksi akan bergeser ke kanan saat kesetimbangan. Saat pH 9, keberadaan  $\text{HCN}$  mulai menurun menjadi 61,84% dan pada saat pH di atas 9, keberadaan  $\text{CN}^-$  akan lebih dominan yaitu sebesar 86-100% yang dikarenakan adanya penambahan  $\text{OH}^-$  yang akan mengikat  $\text{H}^+$  pada larutan sehingga jumlah  $\text{H}^+$  akan berkurang dan reaksi akan bergeser ke kiri saat kesetimbangan (Sulistiyarti, 1999).



**Gambar 2.1 Distribusi  $\text{CN}^-$  dan HCN pada pH 1-14**

## 2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektroda selektif ion (ESI) adalah suatu alat ukur yang digunakan untuk analisis kuantitatif ion tertentu dengan menggunakan sensor elektrokimia dimana potensial akan berubah secara reversibel terhadap keaktifan dari ion yang ditentukan (Buchari, 1990). Perbedaan aktivitas ion tertentu pada kedua sisi membran akan menimbulkan perbedaan potensial listrik pada permukaan membran (Harris, 1995).

ESI terdiri dari membran sebagai komponen penting yang dapat memisahkan dua larutan yang mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan oleh membran tersebut (Mulder, 1996).

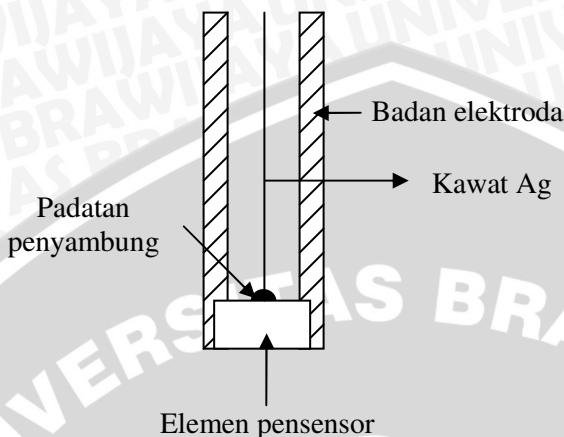
Berdasarkan membran yang digunakan sebagai sensor elektrokimia, ESI dapat dibagi menjadi elektroda gelas (contohnya elektroda pH), elektroda bermembran cair, elektroda bermembran padat, elektroda gas, dan elektroda enzim (Laksminarayanaiah, 1976). Membran yang digunakan dalam sel elektrokimia dan berfungsi sebagai sensor ion tertentu disebut membran selektif ion (Mulder, 1996).

## 2.2.1 Elektroda bermembran padat

Semua elektroda bermembran padat mempunyai badan elektroda yang tegak, berbahan polimer seperti *Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer* (ABS), dengan membran yang terikat pada ujungnya (Evans, 1991). ESI membran padat menggunakan bahan padat sebagai membrannya. Bahan yang digunakan dapat berupa kristal tunggal, pelet polikristal atau campuran kristal (Laksminarayanaiah, 1976) dimana zat aktifnya bergabung dengan matriks pendukung yang inert seperti silikon atau polietilen (Shen, 1999).

Dalam prakteknya, ESI bermembran padat digunakan pada larutan tak jenuh, jadi dalam hal ini membran secara perlahan akan melarut sebagai akibat perbedaan konsentrasi ion-ion pada antarmuka dan larutan analit. Sensor untuk deteksi ion-ion  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , dan  $\text{CN}^-$  dapat dibentuk dari membran padat (Anonymous<sup>b</sup>, 2009) yang biasanya terdiri dari garam yang sukar larut (seperti  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ , dan  $\text{AgSCN}$ ) yang dimasukkan ke dalam sebuah hablur garam yang sukar larut juga untuk membatasi pergerakan ion lain selain yang disensornya (Rivai, 1995).

Umumnya garam-garam yang digunakan adalah perak halida ( $\text{AgX}$ ) atau perak sulfida ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) dan elektrodanya dapat selektif baik terhadap kation ( $\text{Ag}^+$ ) atau anion ( $\text{X}^-$  atau  $\text{S}^{2-}$ ) (Evans, 1991). Contohnya, bahan membran  $\text{AgI}$  dalam  $\text{Ag}_2\text{S}$  bersifat selektif terhadap ion  $\text{CN}^-$  yang diganggu dengan adanya ion  $\text{S}^{2-}$  dan  $\text{I}^-$  (Rivai, 1995).  $\text{AgI}$  yang ditambahkan ke dalam  $\text{Ag}_2\text{S}$  berfungsi untuk memperkecil disolvasi membran  $\text{AgI}$  karena pengaruh konsentrasi sianida yang tinggi (Bailey, 1976). Elektroda bermembran kristalin ini mendapatkan selektivitasnya dengan membatasi pergerakan semua ion kecuali ion yang disensornya. Gambar 2.2 merupakan konstruksi ESI bermembran padat (Fritz dan Schenk, 1979).



**Gambar 2.2 Konstruksi ESI bermembran padat**

Elemen sensornya merupakan konduktor padatan, baik kristal tunggal maupun pelet yang terbuat dari bahan kristalin. Beberapa elektroda memiliki elektroda pembanding dalam dan larutan pembanding dalam, tetapi jenis elektroda yang lain hanya memiliki kontak listrik sederhana pada permukaan dalam dari membran (Fritz dan Schenk, 1979).

### 2.2.2 ESI sianida

Semua elektroda selektif ion halida dapat digunakan secara tidak langsung untuk mengukur konsentrasi sianida dengan mendeteksi ion halida yang berada pada permukaan membran elektroda. Elektroda selektif ion sianida umumnya terbuat dari AgI dikarenakan elektroda perak iodida memberikan selektivitas yang tinggi (hanya mengukur ion iodida dan sianida) dalam larutan yang mengandung banyak ion-ion. Reaksi yang terjadi seperti pada persamaan 2.1 (Sulistyarti, 1999):



Permasalahan utama jika menggunakan elektroda sianida yaitu membrannya ikut melarut dan kecepatannya sangat cepat di dalam larutan sianida yang lebih pekat dari  $10^{-3}$  M. Bahkan dalam larutan yang lebih encer, penggosokan (*polishing*) secara berkala diperlukan untuk mendapatkan lagi permukaan perak halida yang baru dan mempertahankan kinerja elektroda yang optimum. Potensial

dari elektroda sianida sangat dipengaruhi oleh kecepatan alir sampel saat menembus membran, oleh karena itu, kecepatan pengadukan harus dijaga tetap konstan antara standar dan sampel (Bailey, 1976).

Saat ESI digunakan dalam pengukuran, sisi luar dari membran ESI mengadakan kontak dengan larutan yang mengandung ion yang dianalisis, bagian dalamnya kontak dengan larutan yang mempunyai aktifitas ion tetap yang mengadakan kontak dengan elektroda pembanding yang sesuai (Yulianingsih, 2007). Pada sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran–larutan. (Bailey, 1976). Respon potensial ESI terjadi jika ion dapat menembus batas antarmuka dua fasa sehingga akan terjadi kesetimbangan elektrokimia dan menyebabkan timbulnya beda potensial. (Pradani, 2009).

Sebuah elektroda yang memiliki membran yang mengandung perak halida ( $AgX$ ) dalam matriks perak sulfida akan merespon secara selektif terhadap ion halida ( $X$ ). Garam perak halida ini kelarutannya harus lebih besar daripada perak sulfida (Fritz dan Schenk, 1979). Karena  $AgI$  kelarutannya lebih besar daripada  $Ag_2S$ , aktivitas  $Ag^+$  dalam membran ditentukan oleh aktivitas  $I^-$  dalam larutan sampel melalui  $K_{sp, AgI}$  (Fritz dan Schenk, 1979):

$$K_{sp, AgI} = a_{Ag^+} a_{I^-}$$

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{sp, AgI}}{a_{I^-}} \quad (2.2)$$

Potensial dari matriks  $Ag_2S$  bergantung secara langsung pada  $a_{Ag^+}$ , dan secara tidak langsung bergantung pada  $a_{I^-}$ . Aktivitas  $Ag^+$  ditentukan oleh  $a_{Ag^+}$  (Fritz dan Schenk, 1979):

$$K_{sp, Ag_2S} = (a_{Ag^+})^2 a_{S^{2-}}$$

$$a_{Ag^+} = \left( \frac{K_{sp, Ag_2S}}{a_{S^{2-}}} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Dengan menggabungkan persamaan (2.2) dan (2.3), dan disubstitusikan ke persamaan Nernst untuk sistem konduksi ion



perak menghasilkan persamaan (2.4) untuk menentukan potensial elektroda (Fritz dan Schenk, 1979):

$$E_{\text{sel}} = \text{konstanta} - \frac{2,3RT}{F} \log a_{I^-} \quad (2.4)$$

dimana  $E_{\text{sel}}$  = potensial sel

$a_{I^-}$  = aktivitas ion iodida

$R$  = tetapan gas ideal ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$  = suhu (K)

$F$  = tetapan Faraday ( $96.485 \text{ Cmol}^{-1}$ )

Persamaan Nernst memprediksikan hubungan linier antara potensial membran yang terukur ( $E$ ) dan log aktivitas ion utama ( $\log(a_i)$ ) (Shen, 1999). Aktivitas ion merupakan konsentrasi efektif ion dan dipengaruhi oleh total kekuatan ion dalam larutan ( $\gamma$ ) (Pradani, 2009).

$$a = \gamma \cdot [i] \quad (2.5)$$

Pada larutan encer (lebih kecil dari  $10^{-4} \text{ M}$ ), aktivitas ion biasanya sebanding dengan konsentrasi ion karena total kekuatan ion dalam larutan sama dengan satu (Pradani, 2009). Dengan menambahkan suatu elektrolit inert konsentrasi tinggi, biasa disebut *Ionic Strength Adjustment Buffer* (ISAB) baik ke dalam larutan standar dan sampel, koefisien aktivitas akan tetap konstan sehingga persamaan (2.4) di atas dapat ditulis menjadi (Shen, 1999).

$$E_{\text{sel}} = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log [i] \quad (2.6)$$

Dimana :  $E^0$  = potensial elektroda standar

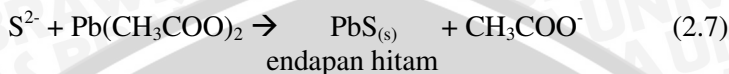
$n$  = muatan ion yang ditentukan

$i$  = ion analit yang ditentukan

Sampel diberi perlakuan untuk menanggulangi adanya gangguan dari sulfida, senyawa pengoksidasi, dan aldehid, serta harus disimpan dalam keadaan dingin dan gelap untuk mencegah terjadinya foto-dekomposisi. Sulfida dalam larutan analit dihilangkan dengan cara menambahkan timbal (II) asetat membentuk endapan timbal (II) sulfida (persamaan 2.7) yang diikuti penyaringan. Penyaringan dilakukan dengan segera karena perolehan kembali sianida mencapai 99,5%, sedangkan jika penyaringan dilakukan setelah 30 menit, perolehan kembali sianida hanya 66,5%. Adanya



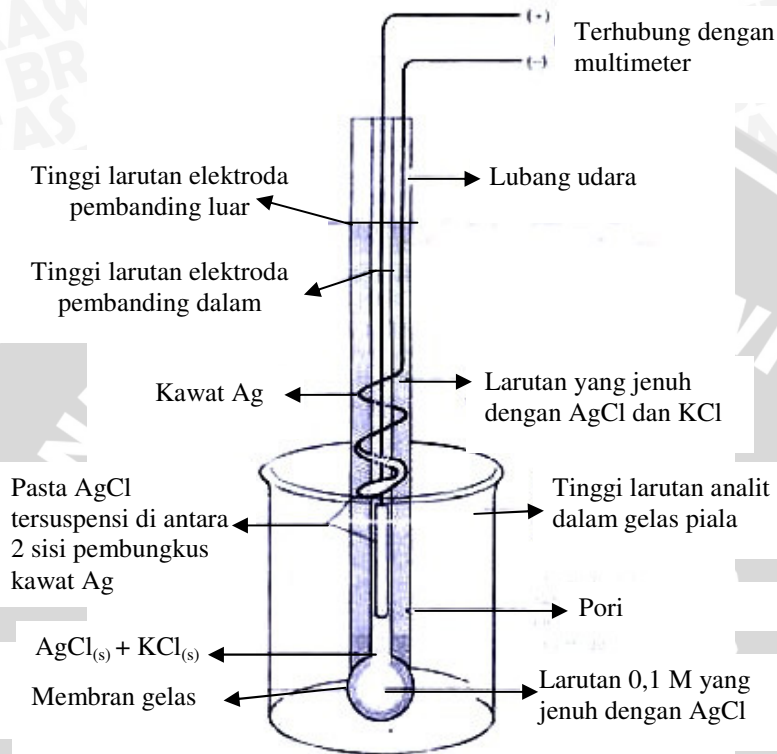
ion  $S^{2-}$  akan bereaksi dengan  $AgI$  pada membran padat ESI dan membentuk  $Ag_2S$  (persamaan 2.8) (Sulistiyarti, 1999).



### 2.3 ESI Kombinasi

ESI kombinasi merupakan gabungan elektroda kerja dengan elektroda pembanding pada satu badan (Harris, 1995). ESI jenis ini mudah digunakan, cocok digunakan pada tempat yang kecil, dan tidak membutuhkan elektroda pembanding tambahan. ESI kombinasi merupakan suatu elektroda yang akurat dan cepat yang tidak membutuhkan elektroda pembanding luar (Anonymous<sup>a</sup>, 2009).

Salah satu contoh ESI kombinasi adalah ESI kombinasi gelas untuk pengukuran pH larutan (Gambar 2.3) yang terdiri atas elektroda gelas sebagai elektroda kerja dan elektroda pembanding  $Ag/AgCl$ . Membran gelas akan tercelup dalam larutan dengan pH yang tidak diketahui begitu juga dengan pori yang terdapat pada elektroda akan tercelup di bawah permukaan larutan. Pori berfungsi sebagai jembatan garam untuk menyeimbangkan jumlah ion-ion dalam larutan. Elektroda pembanding  $Ag/AgCl$  memiliki larutan pembanding dalam yang berfungsi untuk menjaga stabilitas potensial antarmuka bagian dalam sehingga potensial yang dihasilkan tetap pada berbagai potensial yang dihasilkan oleh elektroda kerja. Kedua elektroda akan mengukur potensial pada permukaan membran gelas. Beda potensial yang terukur antara kedua elektroda akan menimbulkan respon potensial pada ESI (Harris, 1995).



**Gambar 2.3** Konstruksi elektroda gelas kombinasi dengan elektroda pembanding Ag/AgCl

#### 2.4 Karakteristik Sifat Dasar ESI

Pada umumnya kualitas kinerja ESI ditentukan oleh beberapa faktor antara lain harga faktor Nernst dan trayek pengukuran, limit deteksi, waktu respon, usia pemakaian (*life time*), pengaruh pH, dan gangguan ion lain (selektivitas) (Monk dan Paul, 2001). Pada umumnya, hasil pengukuran tidak selalu memberikan harga faktor Nernst yang sesuai dengan nilai teoritis. Hal itu dapat disebabkan adanya pengaruh dari temperatur, pH dan ion pengganggu (Lynde, 2007).

### 2.4.1 Faktor Nernst, trayek pengukuran, dan limit deteksi

Dalam pengukuran potensial elektroda menggunakan ESI yang tercelup dalam larutan anion, biasanya dibuat kurva hubungan antara potensial yang terukur (E) terhadap logaritma aktivitas ion yang ada dalam larutan. Seringkali faktor Nernst disebut pula sebagai kepekaan atau sensitivitas pengukuran (Fardiyah, 2003).

Harga bilangan Nernst teoritis adalah  $2,303 RT/nF$ . Jika nilai  $R = 8,314 \text{ J/mol}$ ,  $F = 96.500 \text{ C}$  pada temperatur  $298 \text{ K}$  dan  $n=1$  maka harga bilangan Nernst adalah  $0,0592 \text{ V/dekade konsentrasi}$ . Bilangan Nernst elektrode yang semakin mendekati nilai bilangan Nernst teoritis maka kepekaan elektrode akan semakin tinggi (Bailey, 1983).

Trayek pengukuran suatu ESI merupakan daerah konsentrasi pada kurva potensial E (mV) terhadap  $-\log$  konsentrasi yang masih menunjukkan garis linier sehingga masih memenuhi persamaan Nernst (Atikah, 1994; Wroblewski, 2005).

Limit deteksi merupakan batas konsentrasi terendah dari respon *Nernstian* ESI. Limit deteksi suatu pengukuran bergantung pada sifat-sifat elektrode dan kondisi pengukuran. Untuk ESI bermembran padat, limit deteksi bergantung pada  $K_{sp}$  membran. Kondisi pengukuran seperti suhu dan adanya ion-ion pengganggu juga mempengaruhi limit deteksi (Shen, 1999).

### 2.4.2 Waktu respon

Waktu respon elektrode merupakan waktu yang diperlukan elektrode untuk merespon suatu ion, mulai awal dicelupkan dalam larutan hingga diperoleh potensial sel tetap (Evans, 1991) dimana potensial ini dihasilkan dari difusi ion ke dalam membran dan menghasilkan beberapa reaksi permukaan, adsorpsi ion, dan pertukaran ion (Shen, 1999). Semakin cepat suatu elektrode memberikan potensial yang konstan, semakin baik elektrode tersebut. Waktu respon dipengaruhi oleh konsentrasi (aktivitas ion) dan pengadukan yang berfungsi untuk mempercepat proses kesetimbangan (Fardiyah, 2003), arah perubahan aktivitas, suhu, dan karakteristik membran itu sendiri (Shen, 1999).

### 2.4.3 Usia pemakaian (*life time*)

Usia pemakaian ESI menunjukkan berapa lama suatu elektroda masih layak untuk digunakan, yaitu pengukuran yang menghasilkan harga faktor Nernst dari ESI tidak jauh menyimpang dari harga teoritis dan dengan harga koefisien korelasi mendekati harga satu. Potensial diukur pada selang waktu tertentu (hari). Usia pemakaian ESI dipengaruhi oleh suhu, sifat-sifat kimia (pH dan pelarut organik) serta stabilitas mekanik (Fardiyah, 2003). Sifat mekanik membran, dimana sifat mekanik ini dipengaruhi oleh kelenturan membran, daya tahan membran terhadap senyawa organik, zat oksidator, dan pH larutan yang diukur (Atikah, 1994).

### 2.4.4 Pengaruh pH

Sianida harus diukur pada pH basa. Ion sianida merupakan bentuk sianida bebas stabil yang dominan di atas pH sekitar 9-9,5. Sianida dalam larutan tetap ada dalam bentuk ionnya ketika larutan bersifat basa sehingga dapat terjadi pertukaran ion antara ion sianida dalam larutan dengan ion halida yang ada pada antarmuka membran. Apabila pH kurang dari 9 jumlah ion sianida yang berubah menjadi HCN akan meningkat. Prosentase HCN akan terus meningkat jika pH semakin menurun, sampai pada pH 7 sekitar 99.5 % sianida berada dalam bentuk HCN. Seluruh sianida terlarut berubah menjadi HCN pada pH di bawah 7, sehingga sianida bebas dalam air selalu berada dalam bentuk HCN pada pH sekitar 6,5-8,5. (Moran, 1999).

### 2.4.5 Pengaruh ion asing

ESI tidak ada yang hanya merespon ion utama yang ditentukan, namun dapat merespon terhadap ion-ion lain yang terdapat pada cuplikan. Selektifitas dari ESI ditunjukkan dengan harga koefisien selektifitas ( $K$ ) yang ditentukan dengan menggunakan persamaan Nicolsky-Eisemann (Bailey, 1976). Jika  $K_{A,B}^{pot} > 1$ , ESI lebih selektif terhadap ion pengganggu daripada ion utama sedangkan jika  $K_{A,B}^{pot} < 1$ , ESI lebih selektif terhadap ion utama daripada ion pengganggu (Umezawa, *et.al.*, 2000).

Dalam larutan pada umumnya tidak hanya terdapat ion utama saja, melainkan terdapat adanya beberapa ion pengganggu. Potensial ESI dengan adanya ion pengganggu dapat diukur dengan



menggunakan persamaan Nicolsky-Eisemann (2.9). Semakin kecil harga  $K_{ij}$ , semakin baik selektifitas elektroda tersebut (Shen, 1999).

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log(a_i + K_{ij} a_j^{n/x}) \quad (2.9)$$

- dimana E = potensial standar elektroda  
 $E^0$  = konstanta  
 $a_i, a_j$  = aktivitas ion utama dan ion pengganggu  
 $K_{ij}$  = koefisien selektifitas ion utama terhadap ion pengganggu  
 $n, x$  = muatan ion utama dan ion pengganggu  
 $i$  = ion utama  
 $j$  = ion pengganggu

Ada dua cara untuk menentukan harga koefisien selektifitas yaitu metode larutan terpisah dan metode larutan tercampur. Pada metode larutan terpisah, potensial elektroda diukur dalam larutan yang mengandung ion utama  $i$  tanpa adanya ion pengganggu  $j$ , kemudian dalam larutan yang mengandung ion pengganggu  $j$  tanpa adanya ion utama  $i$  (Atikah, 1994). Metode ini kurang baik digunakan karena pengukuran potensial dilakukan pada kondisi yang berbeda, sehingga nilai koefisien selektifitas yang diperoleh kurang baik. Sedangkan pada metoda larutan tercampur, pengukuran potensial elektroda dilakukan dalam larutan yang mengandung ion utama dengan keaktifan tetap dan ion pengganggu dengan keaktifan bervariasi. Jika potensial elektroda dalam larutan yang mengandung ion utama sebesar  $E_1$  dan potensial elektroda dalam larutan yang mengandung ion utama yang ditambah ion pengganggu sebesar  $E_2$ , koefisien selektivitasnya dapat dihitung dengan persamaan 2.10 dan 2.11 sehingga diperoleh persamaan 2.13 (Fardiyah, 2003).

$$E_1 = K - 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_i \quad (2.10)$$

$$E_2 = K - 2,303 \frac{RT}{nF} \log[a_i + \sum K_{i,j}^{pot} a_j^{n/x}] \quad (2.11)$$

Dengan mengganti nilai  $2,303 \frac{RT}{nF} = S$ , persamaan koefisien selektifitas yang diperoleh sebagai persamaan (2.13).

$$E_2 - E_1 = 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_i + \sum K_{i,j}^{pot} \cdot a_j^{n/x}}{a_i} \quad (2.12)$$

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{(10^{\Delta E/S} - 1) a_i}{a_j^{n/x}} \quad (2.13)$$

## 2.5 Metode Potensiometri

Potensiometri merupakan metode analitik yang berdasarkan pada pengukuran potensial larutan analit sebagai penentu konsentrasi analit. Potensial suatu elektroda tidak dapat diukur tersendiri tetapi dengan menggabungkan elektroda indikator dengan elektroda pembanding yang mempunyai nilai tetap selama pengukuran (Rivai, 1995).

Perangkat yang digunakan pada pengukuran potensiometri secara langsung antara lain elektroda selektif ion (ESI), elektroda pembanding, dan alat pengukur potensial berupa sebuah pH/milivolt meter yang dapat mendeteksi 0,2 mV atau lebih (Wang, 2001).

Metode potensiometri menggunakan elektroda indikator khusus melibatkan pengukuran terhadap aktivitas (berhubungan dengan konsentrasi) ion yang akan ditentukan. Konsentrasi atau aktivitas ion yang terukur dapat sedikit berbeda dengan jumlah total ion yang sama dalam larutan (Fritz dan Schenk, 1979).

## 2.6 Penentuan Sianida dengan Metode Spektrofotometri

Spektrofotometri merupakan metode analisis yang didasarkan pada absorpsi radiasi elektromagnetik. Instrumen yang digunakan disebut spektrofotometer yang terdiri dari dua instrumen yaitu spektrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer merupakan alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau senyawa yang diabsorpsi. Bila energi radiasi dari panjang gelombang dilewatkan melalui larutan sampel pada sel gelas atau kuarsa, sebagian energi radiasi akan diserap oleh bahan kimia dalam sampel dan yang lain diteruskan. Perbandingan energi radiasi dan sinar yang dilewatkan terhadap yang diteruskan diukur dengan detektor fotolistrik (Skoog and Leary, 1992).

Analisis kuantitatif ini didasarkan pada hukum Lambert Beer yang menyatakan hubungan antara serapan, tebal cuplikan, dan



konsentrasi yang dinyatakan sebagai berikut (Silverstein, *et al.*, 1986):

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c = \log I_0/I_t = \log 1/T = -\log T$$

Dimana :  $I_0$  = intensitas cahaya yang masuk

$I_t$  = intensitas cahaya yang ditransmisikan

$T$  = Transmittansi

$\epsilon$  = absorptivitas molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ )

$b$  = tebal kuvet (cm)

$c$  = konsentrasi (M)

$A$  = absorbansi (A)

Prinsip penentuan kadar sianida dengan metoda spektrofotometer UV adalah pembentukan kompleks  $Ni(CN)_4^{2-}$  yang selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang maksimum 267 nm (Greenberg, *et al.*, 1981).

## 2.7 Hipotesis

1. Waktu perendaman, pH, dan ion asing berpengaruh terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat.
2. ESI sianida kombinasi bermembran padat dapat digunakan untuk penentuan sianida dalam limbah tapioka.

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

#### **3.1 Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik, Jurusan Kimia, FMIPA UB Malang dari bulan Februari hingga Mei 2009.

#### **3.2 Alat dan Bahan Penelitian**

##### **3.2.1 Alat-alat penelitian**

Peralatan yang digunakan antara lain seperangkat alat gelas, neraca analitik (Adventurer OHAUS), potensiometer model 955 (Fisher Scientific), elektroda sianida model 05713-09 (Orion), motor listrik Ikamag RH Janke & Kunkel (Ika Labortechnik), magnet pengaduk, spektrofotometer UV-VIS model UV-1601 (Shimadzu), kertas Whatman no.1, statif, desikator, botol sampel, dan botol semprot.

##### **3.2.2 Bahan penelitian**

Bahan-bahan kimia dalam derajat pro analis diantaranya KCN, NaOH, NaCl, NaBr, KI, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl, kecuali larutan NH<sub>4</sub>OH (bj=0,91 kg/L, 25%), larutan Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 0,004 M, dan akuades. Sampel yang digunakan adalah limbah tapioka.

#### **3.3 Metode Penelitian**

Penentuan sianida dalam air sungai yang didasarkan pada prinsip potensiometri ini dilakukan dengan beberapa tahapan penelitian antara lain :

- a. Preparasi larutan
  - Pembuatan larutan baku induk KCN 1 M dan larutan baku KCN 10<sup>-1</sup>– 10<sup>-6</sup> M
  - Pembuatan larutan NaOH 1 M
  - Pembuatan larutan KCN 10<sup>-1</sup>– 10<sup>-4</sup> M pH 10 – 13
  - Pembuatan larutan Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 0,0044 M pH 9,2
- b. Optimasi waktu perendaman

- c. Karakterisasi sifat dasar ESI sianida kombinasi bermembran padat
  - Faktor Nernst dan trayek pengukuran
  - Limit deteksi
  - Waktu respon
  - Usia pemakaian
- d. Kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat
  - Pengaruh pH
  - Koefisien selektivitas
- e. Aplikasi ESI sianida kombinasi bermembran padat melalui pengukuran potensial ESI sianida pada sampel limbah tapioka

### **3.4 Prosedur Kerja**

#### **3.4.1 Preparasi larutan**

##### *3.4.1.1 Pembuatan larutan baku induk KCN 1 M dan larutan baku KCN $10^{-6}$ – $10^{-1}$ M*

Padatan KCN dipanaskan dalam oven pada suhu  $105^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam, dimasukkan ke dalam desikator selama 30 menit, ditimbang dengan teliti 6,512 gram, dan dilarutkan dengan sedikit larutan NaOH 0,01 M pada labu ukur 100 mL. Larutan baku KCN dengan konsentrasi yang lebih kecil dibuat dari pengenceran larutan induk dengan menggunakan larutan NaOH 0,01 M.

##### *3.4.1.2 Pembuatan larutan NaOH 1 M*

Padatan NaOH ditimbang sebanyak 4 gram, dilarutkan dengan sedikit akuades, dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas.

##### *3.4.1.3 Pembuatan larutan KCN $10^{-4}$ – $10^{-1}$ M pH 10 – 13*

Larutan KCN 1,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  M masing-masing dipipet sebanyak 2,5 mL dan larutan NaOH 1,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  M masing-masing dipipet sebanyak 2,5 mL dengan pipet mikro 5000  $\mu\text{L}$  ke dalam labu ukur 25 mL yang berbeda, ditambah akuades sampai tanda batas sehingga dihasilkan larutan KCN  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  M dengan pH 10-13.

#### 3.4.1.4 Pembuatan larutan $Ni(NH_3)_6^{2+}$ 0,0044 M pH 9,2

Padatan  $NH_4Cl$  ditimbang dengan teliti sebanyak 1,070 gram, dilarutkan dengan sedikit akuades, dan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam gelas kimia 250 mL. Larutan  $NH_4OH$  dipipet sebanyak 1,42 mL dengan pipet mikro 1000  $\mu L$  dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL yang sudah berisi larutan  $NH_4Cl$  sehingga didapatkan larutan buffer amonia. pH larutan diatur dengan menambahkan larutan  $NH_4OH$  (jika pH terlalu asam) dan larutan  $HCl$  (jika pH terlalu basa) sampai pH 9,2 dengan pH meter. Padatan  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  ditimbang sebanyak 0,095 gram, dilarutkan dengan sedikit akuades, dan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam gelas kimia 250 mL yang sudah berisi larutan buffer amonia. Akuades ditambahkan ke dalam gelas kimia 250 mL yang sudah berisi larutan  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  sampai volume total hampir 100 mL. Diukur dan diatur kembali pH larutan sampai pH larutan 9,2 dengan pH meter. Larutan  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambah akuades sampai tanda batas.

#### 3.4.2 Optimasi waktu perendaman

ESI direndam dalam larutan KCN 0,1 M dengan variasi waktu selama 1, 2, 3, 4, dan 5 menit. Pengaruh waktu perendaman dalam larutan KCN 0,1 M dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu optimum untuk memprakondisikan ESI. Sederet larutan KCN dengan konsentrasi  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , dan  $10^{-1}$  M disiapkan dan dilakukan pengukuran potensial dengan variasi waktu perendaman 1, 2, 3, 4, dan 5 menit. Harga faktor Nernst terhadap waktu perendaman yang mendekati teoritis 59,2 mV/dekade konsentrasi merupakan waktu perendaman yang optimum untuk ESI sianida yang digunakan.

#### 3.4.3 Karakterisasi sifat dasar ESI sianida kombinasi bermembran padat

##### 3.4.3.1 Faktor Nernst, trayek pengukuran, dan limit deteksi

Sederet larutan KCN dengan konsentrasi  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , dan  $10^{-1}$  M disiapkan dan dilakukan pengukuran potensial dengan ESI sianida. Grafik hubungan antara E (mV) terhadap  $-\log [CN^-]$  dibuat dari data potensial yang didapatkan. Grafik yang berupa

garis lurus menunjukkan daerah pengukuran atau rentang konsentrasi linier dan slope yang dihasilkan merupakan harga faktor Nernst. Limit deteksi ESI didapatkan dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dan garis melengkung dari kurva. Selanjutnya perpotongan kedua garis singgung tersebut ditarik garis ke bawah yang tegak lurus terhadap sumbu x sehingga dapat diketahui konsentrasi limit deteksi dari ESI. Harga faktor Nernst menentukan apakah ESI tersebut mengikuti persamaan Nernst dengan harga faktor Nernst 59,2 mV/dekade konsentrasi.

#### *3.4.3.2 Waktu respon*

Sederet larutan KCN dengan konsentrasi  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , dan  $10^{-1}$  M diukur potensialnya pada selang waktu 15 detik selama 3 menit hingga menunjukkan potensial yang konstan. Uji ini dilakukan untuk mengetahui waktu yang diperlukan ESI hingga didapatkan harga potensial yang konstan. Semakin cepat waktu yang diperlukan ESI untuk mencapai harga potensial yang konstan menunjukkan semakin baik kualitas ESI.

#### *3.4.3.3 Usia pemakaian*

Sederet larutan KCN dengan konsentrasi  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , dan  $10^{-1}$  M diukur potensialnya pada selang waktu 7 hari selama 80 hari. Uji ini dilakukan untuk mengetahui seberapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur aktivitas sianida yang ditunjukkan dengan seberapa jauh harga faktor Nernst menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV/dekade konsentrasi. ESI tidak dapat digunakan ketika harga faktor Nernst menyimpang jauh dari faktor Nernst teoritis.

#### **3.4.4 Pengaruh pH**

Larutan KCN pada rentang konsentrasi linier yang telah ditentukan sebelumnya yaitu pada  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  M pada pH 10–13 diukur potensialnya. Adanya penyimpangan harga faktor Nernst menunjukkan adanya pengaruh pH terhadap kinerja ESI.



### 3.4.5 Pengaruh ion asing

Penentuan koefisien selektivitas menggunakan larutan tercampur yang dilakukan dengan mengukur potensial larutan KCN yang mengandung ion utama ( $\text{CN}^-$ ) pada konsentrasi  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  M yang dicampur dengan larutan NaCl, NaBr, dan KI yang mengandung ion asing ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$ ) dengan variasi konsentrasi 0,1, 1, 10, 100, dan 1000 ppm, ditambah 1 mL larutan NaOH 1 M, dan ditambah larutan NaOH 0,01 M sampai volume total 25 mL. Koefisien selektivitas ditentukan berdasarkan persamaan Nicolski-Eisemann.

### 3.4.6 Aplikasi ESI sianida kombinasi bermembran padat pada sampel limbah tapioka

#### 3.4.6.1 Preparasi sampel limbah tapioka

Sulfida dihilangkan dengan penambahan 10 mg timbal (II) asetat/100mL sampel dan diikuti dengan penyaringan.

#### 3.4.6.2 Pembuatan kurva baku larutan KCN untuk potensiometri

Larutan KCN pada rentang konsentrasi linier yang telah ditentukan sebelumnya yaitu pada  $10^{-4}$  –  $10^{-1}$  M diukur potensialnya dan dibuat kurva hubungan antara E (mV) terhadap  $-\log [\text{CN}^-]$ .

#### 3.4.6.3 Penentuan kandungan sianida dalam limbah tapioka dengan metode potensiometri

Larutan sampel yang didapatkan dari 3.4.6.1 dipipet sebanyak 5 mL dengan pipet mikro 5000  $\mu\text{L}$  ke dalam botol sampel, ditambah 1 mL larutan NaOH 1 M dengan menggunakan pipet mikro 1000  $\mu\text{L}$ , ditambah larutan NaOH 0,01 M sampai volume total 10 mL, dan dilakukan pengukuran potensial terhadap sampel tersebut. Potensial yang didapatkan diinterpolasikan pada kurva baku yang telah dibuat sehingga dapat diketahui kandungan sianida yang terkandung dalam sampel limbah tapioka.

#### 3.4.6.4 Penentuan panjang gelombang maksimum kompleks $Ni(CN)_4^{2-}$

Larutan KCN dengan konsentrasi 10 ppm dipipet sebanyak 5 mL dengan pipet mikro 5000  $\mu\text{L}$ , dimasukkan dalam botol sampel, ditambah 5 ml larutan  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  0,0044 M sebagai pengompleks dengan menggunakan pipet mikro 5000  $\mu\text{L}$ , dan dikocok rata sehingga didapatkan larutan  $Ni(CN)_4^{2-}$ . Larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 250-350 nm dengan spektrofotometer UV-VIS.

#### 3.4.6.5 Pembuatan kurva baku larutan KCN untuk spektrofotometri

Larutan KCN dengan konsentrasi 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, dan 20 ppm dipipet sebanyak 5 mL dengan pipet mikro 5000  $\mu\text{L}$ , dimasukkan ke dalam botol sampel, ditambah dengan 5 ml larutan  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  0,0044 M sebagai pengompleks dengan menggunakan pipet mikro 5000  $\mu\text{L}$ , dan dikocok rata sehingga didapatkan larutan  $Ni(CN)_4^{2-}$ . Larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum yaitu 267,6 nm dengan spektrofotometer UV-VIS.

#### 3.4.6.6 Penentuan kandungan sianida dalam limbah tapioka dengan metode spektrofotometri

Larutan sampel yang didapatkan dari 3.4.6.1 dipipet sebanyak 5 mL dengan pipet mikro 5000  $\mu\text{L}$ , dimasukkan ke dalam botol sampel, ditambah dengan 5 ml larutan  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  0,004 M sebagai pengompleks dengan menggunakan pipet mikro 5000  $\mu\text{L}$ , dan dikocok rata sehingga didapatkan larutan  $Ni(CN)_4^{2-}$ . Larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum yaitu 267,6 nm dengan spektrofotometer UV-VIS.

### 3.4.7 Analisa data

#### 3.4.7.1 Penentuan ketelitian dan ketepatan

Ketelitian (presisi) merupakan kesesuaian antara data hasil pengulangan dari suatu jumlah yang diukur (Clesceri, *et.al.*1989). Untuk menentukan ketelitian dapat dihitung dari persamaan 3.1 – 3.4.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3.1)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.2)$$

$$\% KV = \frac{SD \times 100}{\bar{x}} \quad (3.3)$$

$$\% \text{ ketelitian} = 100\% - \%KV \quad (3.4)$$

Ketepatan (akurasi) dapat didefinisikan sebagai kedekatan hasil pengukuran dengan nilai yang sebenarnya dari suatu jumlah yang diukur (Clesceri, *et.al.*, 1989). Untuk mengetahui ketepatan, hasil analisis menggunakan ESI dibandingkan dengan metode standar dimana  $CN^-$  direaksikan dengan nikel amoniakal membentuk kompleks  $Ni(CN)_4^{2-}$  yang diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang maksimum 267 nm (Greenberg, *et al.*, 1981). Ketepatan dapat ditentukan dengan cara:

$$\% \text{ kesalahan} = \frac{\bar{x} - x_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3.5)$$

$$\% \text{ ketepatan} = 100\% - \% \text{kesalahan} \quad (3.6)$$

Keterangan :

n = jumlah sampel

SD = standar deviasi

$x_i$  = data pengukuran sampel ke i

$\bar{x}$  = rata-rata data pengukuran sampel

KV = koefisien variansi

#### 3.4.7.2 Uji t ( $t_{test}$ ) dua sampel

Uji t dua sampel merupakan uji komparatif untuk menguji signifikansi hasil penelitian yang berupa perbandingan keadaan dari dua rata-rata sampel yaitu dengan membandingkan apakah kedua data (variabel) sama atau berbeda. Rumus uji t dua sampel dinyatakan sebagai persamaan 3.7 (Riduwan, 2003).

$$t_{hitung} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2} - 2.r \cdot \left(\frac{S_1}{\sqrt{n_1}}\right) + \left(\frac{S_2}{\sqrt{n_2}}\right)}} \quad (3.7)$$

Dimana : r : koefisien korelasi  $x_1$  dengan  $x_2$

- $n_1$  dan  $n_2$  : jumlah sampel
- $\bar{x}_1$  : rata-rata sampel ke-1
- $\bar{x}_2$  : rata-rata sampel ke-2
- $S_1$  : Standar deviasi sampel ke-1
- $S_2$  : Standar deviasi sampel ke-2
- $S_1^2$  : Varians sampel ke-1
- $S_2^2$  : Varians sampel ke-1

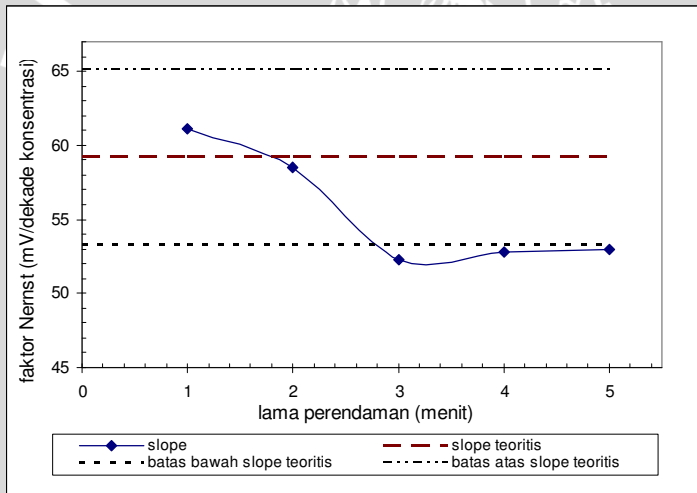
Nilai  $t_{hitung}$  dibandingkan dengan  $t_{tabel}$  dengan ketentuan taraf signifikansi 0,05 ( $\alpha=0,05$ ) dan derajat bebas (db) sebesar  $n_1+n_2 - 2$  dimana  $\alpha$  dan db diinterpolasikan ke dalam tabel uji t.



## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Optimasi waktu perendaman

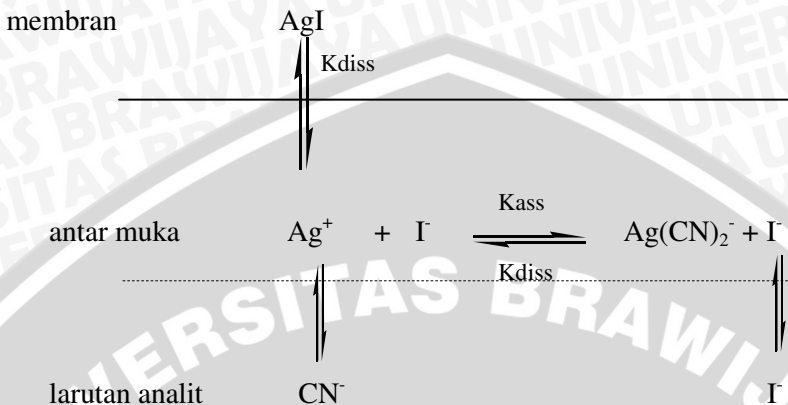
Waktu perendaman merupakan salah satu faktor yang berpengaruh terhadap kualitas ESI yang ditunjukkan oleh harga faktor Nernst. Sebelum digunakan, ESI harus direndam terlebih dulu dalam larutan KCN 0,1 M. Perlakuan ini bertujuan untuk menjenuhkan membran dengan ion sianida dan meningkatkan sensitifitas ESI, dan memfasilitasi terjadinya reaksi disosiasi. Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst dapat dilihat dalam Gambar 4.1.



**Gambar 4.1 Kurva pengaruh waktu perendaman terhadap harga faktor Nernst**

Dari Gambar 4.1 didapatkan waktu perendaman optimum adalah 2 menit dengan faktor Nernst sebesar  $58,53 \pm 1,92$  mV/dekade konsentrasi. Waktu perendaman akan mempengaruhi kinerja ESI karena pada saat ESI direndam akan terjadi proses disosiasi bahan aktif membran (untuk elektroda sianida adalah AgI) yang secara ditunjukkan pada Gambar 4.2.





**Gambar 4.2 Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI sianida kombinasi bermembran padat**

Proses disosiasi akan menentukan terjadinya pertukaran ion antara ion iodida pada antarmuka membran dengan ion sianida pada larutan dan membentuk  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Ion iodida yang terlepas pada antarmuka akan bermigrasi ke dalam larutan analit. Sampai terjadi kesetimbangan. Saat kesetimbangan :

$$a_{\text{I}^-, \text{antarmuka}} \neq a_{\text{I}^-, \text{larutan analit}}$$

Hal ini menyebabkan timbulnya potensial difusi yang dipengaruhi oleh besarnya perbedaan konsentrasi atau aktivitas ion  $\text{I}^-$  dalam antarmuka dan larutan analit. Potensial sel yang terukur dinyatakan dengan persamaan (2.4). Karena  $a_{\text{I}^-, \text{antarmuka}}$  adalah konstan, potensial yang timbul akan sebanding dengan  $a_{\text{I}^-, \text{larutan analit}}$  dimana  $a_{\text{I}^-, \text{larutan analit}}$  sebanding dengan  $a_{\text{CN}^-}$  pada larutan analit sehingga potensial elektroda yang timbul dinyatakan dengan persamaan 4.1.

$$E_{\text{sel}} = E^\circ - \frac{2,3RT}{F} \log a_{\text{CN}^-} \quad (4.1)$$

Jika waktu perendaman terlalu singkat, proses disosiasi belum tercapai, pertukaran ion tidak berada dalam kesetimbangan sehingga jumlah ion iodida pada antarmuka dan larutan analit belum mencapai kesetimbangan. Hal ini menyebabkan beda potensial yang ditimbulkan terlalu besar dan menghasilkan faktor Nernst yang terlalu tinggi. Pada saat perendaman 2 menit, telah terjadi disosiasi

secara sempurna dan jumlah ion iodida pada antarmuka dan larutan analit mencapai kesetimbangan sehingga menghasilkan ESI dengan faktor Nernst mendekati nilai teoritis, sesuai dengan reaksi pertukaran ion pada Gambar 4.2. Apabila waktu perendaman lebih dari 2 menit, faktor Nernst yang dihasilkan di bawah batas yang diperbolehkan. Hal ini dikarenakan membran terlalu jenuh dengan KCN 0,1M dan membran mengalami disolvasi sehingga mempengaruhi kinerja ESI. Oleh karena itu, pengukuran sianida dengan konsentrasi di atas  $10^{-3}$  M harus dilakukan dengan segera dan hanya dalam waktu singkat. Jadi, waktu perendaman optimum untuk ESI sianida kombinasi bermembran padat adalah 2 menit.

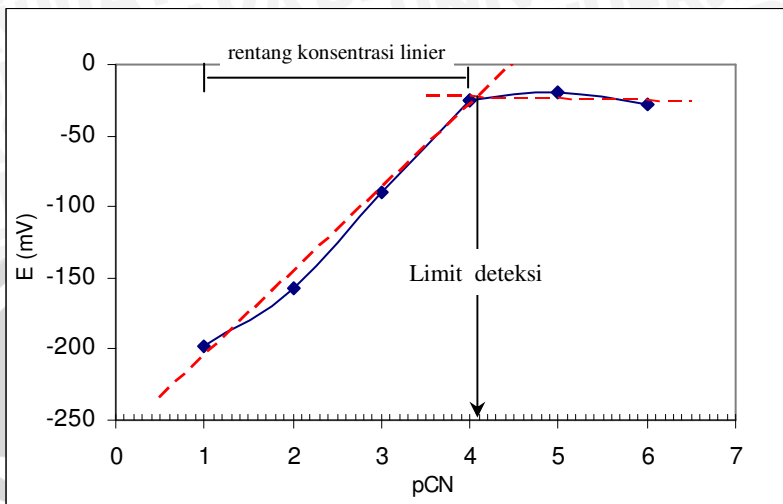
## **4.2 Uji Karakteristik ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat**

Kualitas kinerja ESI ditentukan oleh beberapa faktor meliputi faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, limit deteksi, waktu respon dan usia pakai, ditentukan dengan cara mengkarakterisasi ESI sianida yang digunakan.

### **4.2.1 Faktor Nernst, trayek pengukuran, dan limit deteksi**

ESI dikatakan memiliki kualitas yang baik jika ESI tersebut memiliki harga faktor Nernst mendekati teoritis yaitu  $59,2 \pm 5,92$  mV/dekade konsentrasi, memiliki limit deteksi yang rendah, dan memiliki rentang konsentrasi linier yang lebar. Faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, dan limit deteksi dari ESI sianida kombinasi tipe tabung bermembran padat ditunjukkan pada Gambar 4.4 dan Tabel 4.1.

Berdasarkan Tabel 4.1 dapat diketahui bahwa ESI yang digunakan memiliki harga faktor Nernst yang masih berada dalam rentangan harga faktor Nernst yang diperbolehkan yaitu sebesar 58,53 mV/dekade konsentrasi. Hal ini menunjukkan bahwa ESI sianida tipe tabung yang digunakan memiliki kualitas yang baik ditinjau dari harga faktor Nernst-nya, memiliki trayek pengukuran (rentang konsentrasi linier) yang cukup lebar, yaitu antara  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  M (2,6 – 2600 ppm). Lebarnya rentang konsentrasi menunjukkan bahwa kapasitas penukar ion dari ESI yang digunakan besar.



**Gambar 4.4** Kurva E (mV) terhadap pCN untuk penentuan rentang konsentrasi linier dan limit deteksi

**Tabel 4.1** Potensial ESI sianida kombinasi bermembran padat

[CN] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida kombinasi bermembran padat			
		1	2	3	rata-rata
$1.10^{-1}$	1	-196	-199	-199	$-198 \pm 1,73$
$1.10^{-2}$	2	-155	-157	-156	$-157 \pm 1,00$
$1.10^{-3}$	3	-77	-94	-98	$-89,67 \pm 11,15$
$1.10^{-4}$	4	-20	-26	-30	$-25,33 \pm 5,03$
Faktor Nernst		60,6	58,2	56,8	$58,53 \pm 1,92$
$E^{\circ}$		-263,5	-264,5	-263,5	-263,83
Koefisien regresi		0,9875	0,989	0,9874	0,9897
Rentang kons. Linier		$10^{-4}$ - $10^{-1}$ M atau 2,6–2600 ppm			
Limit deteksi		$7,76.10^{-5}$ M atau 2,02 ppm			
S.D. slope		1,92			
% S.D. slope relatif		1,94			

Limit deteksi suatu ESI sianida merupakan konsentrasi terendah dari ion sianida yang dapat memberikan sinyal untuk terdeteksi secara signifikan terhadap perubahan konsentrasi. Limit deteksi pada ESI yang digunakan adalah  $7,76 \cdot 10^{-5}$  M (2,02 ppm) sehingga ESI ini dapat digunakan untuk pengukuran sianida pada konsentrasi yang cukup kecil. Penentuan limit deteksi didasarkan pada perpotongan antara titik-titik linier yang mengikuti persamaan Nernst dan titik-titik non-linier lainnya. Cara menentukan limit deteksi dan rentang konsentrasi linier ditunjukkan pada Gambar 4.3. ESI yang digunakan bersifat *reproducible* yang ditunjukkan oleh harga RSD slope < 5%.

**Tabel 4.2 Harga potensial, faktor Nernst,  $E^{\circ}$ , dan koefisien regresi pada ESI sianida dalam 7 hari pertama pengukuran**

	E (mV) ESI sianida kombinasi bermembran padat pada hari ke						
	1	2	3	4	5	6	7
slope	58,53	55,43	56,97	54,13	59,7	56,03	57,3
$E^{\circ}$	-263,83	-271,5	-260,7	-266,5	-281,3	-277,83	-262,17
$R^2$	0,9897	0,9882	0,9951	0,9804	0,9848	0,9885	0,9812

Potensial elektroda standar ( $E^{\circ}$ ) dari ESI yang diukur memiliki harga yang berbeda tiap kali pengukuran. Harga  $E^{\circ}$  akan berpengaruh terhadap persamaan Nernst. Untuk mengetahui kestabilan harga  $E^{\circ}$ , perlu dilakukan pengukuran potensial selama 7 hari karena pada 7 hari pertama kinerja ESI masih belum stabil, yang dilakukan mulai dari hari pertama ESI digunakan sampai hari ke-7 yang kemudian akan didapatkan persamaan Nernst untuk 7 hari pertama, disajikan pada Tabel 4.2. Data selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran L.2.5.

Dari Tabel 4.2 dapat ditentukan persamaan Nernst terhadap fungsi waktu dari perhitungan yang dapat dilihat pada Lampiran L.2.3 dan menghasilkan persamaan 4.2.

$$E^{\circ} = (-263,83 + 2,31t) \text{ mV/hari} \quad (4.2)$$

Selain itu, dari Tabel 4.3 dan persamaan 4.1 diketahui bahwa selama pengukuran dalam rentang waktu 7 hari harga faktor Nernst yang didapatkan masih berada dalam rentang harga faktor Nernst yang diperbolehkan. Perubahan potensial disebabkan oleh perubahan sensitivitas karena membran elektroda terlalu jenuh dengan larutan KCN dengan konsentrasi tinggi sehingga terdisolvasi mengakibatkan  $E^{\circ}$  yang dihasilkan juga berbeda.

#### 4.2.2 Waktu respon

Waktu respon merupakan waktu yang dibutuhkan untuk tercapainya kesetimbangan antara ion sianida dalam larutan dengan membran pada setiap pengukuran larutan sianida hingga masing-masing larutan sianida menunjukkan harga potensial sel yang konstan. Kesetimbangan ini terjadi pada antarmuka larutan dengan membran, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2. Dalam proses reaksi tersebut terjadi pertukaran antara ion sianida dalam larutan dengan ion iodida yang berada pada antarmuka membran padat sampai jumlah ion iodida pada antarmuka sama dengan ion iodida dalam larutan analit. Pada saat pertukaran ion mencapai kesetimbangan maka harga potensial yang dihasilkan akan konstan.

Penentuan waktu respon dilakukan dengan membuat kurva hubungan antara waktu pengukuran terhadap potensial sel (Esel), yang ditunjukkan selengkapnya pada Lampiran L.2.4. Berdasarkan Tabel 4.3 didapatkan waktu respon pada ESI sianida pada rentang konsentrasi liniernya yaitu antara  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  M adalah sebesar 60 detik. Hal ini menunjukkan bahwa ESI yang digunakan memiliki waktu respon yang cepat yaitu 60 detik.

Tabel 4.3 juga menunjukkan bahwa, waktu respon sangat dipengaruhi oleh konsentrasi larutan. Semakin pekat konsentrasi larutan, waktu responnya akan semakin cepat. Hal ini disebabkan karena adanya ion sianida yang lebih banyak dalam larutan yang lebih tinggi konsentrasinya sehingga akan mengakibatkan waktu tercapainya kesetimbangan akan makin cepat.

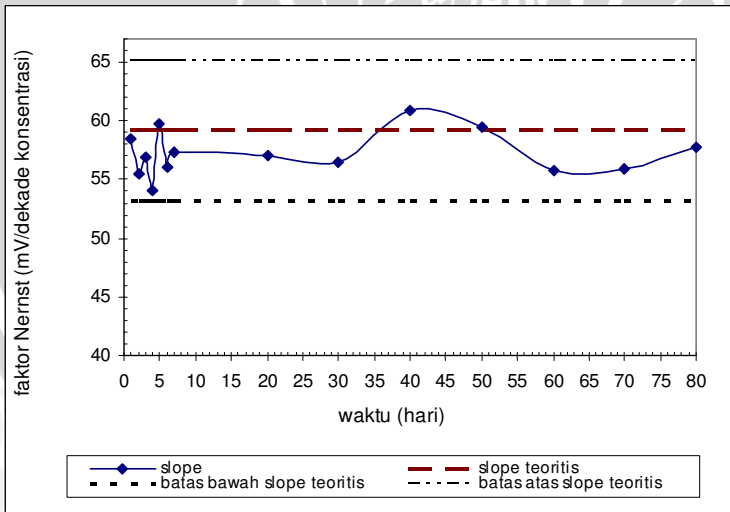


**Tabel 4.3 Waktu respon ESI sianida kombinasi bermembran padat**

[CN <sup>-</sup> ] (M)	p[CN <sup>-</sup> ]	Waktu respon (detik)
1.10 <sup>-6</sup>	6	75
1.10 <sup>-5</sup>	5	60
1.10 <sup>-4</sup>	4	60
1.10 <sup>-3</sup>	3	60
1.10 <sup>-2</sup>	2	30
1.10 <sup>-1</sup>	1	30

### 4.2.3 Usia pakai

Usia pakai suatu ESI diuji dengan cara mengukur potensial ESI sianida kombinasi menggunakan larutan KCN pada selang waktu tertentu (dalam penelitian ini selama 80 hari) untuk melihat reproduibilitas elektroda sehingga akan didapatkan harga faktor Nernst terhadap waktu. Hasil penentuan hubungan antara harga faktor Nernst terhadap waktu (hari) disajikan pada Gambar 4.5.



**Gambar 4.5 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari)**

Usia pakai suatu ESI perlu ditentukan untuk mengetahui seberapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur adanya ion sianida dalam larutan. Hal tersebut dapat dilihat dari harga faktor Nernst yang dihasilkan, semakin jauh harga faktor Nernst menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis, kualitas kinerja ESI semakin berkurang dan tidak bisa digunakan untuk mendeteksi adanya ion sianida.

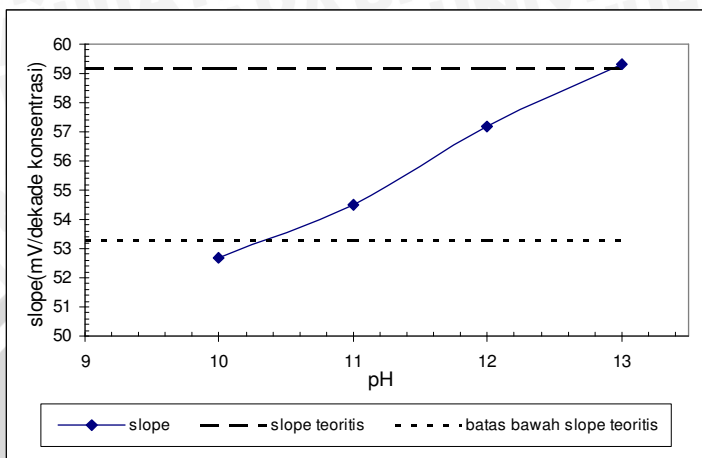
Hasil penelitian menunjukkan bahwa hingga pada hari ke 80 kinerja ESI tidak menunjukkan perubahan yang signifikan dari harga faktor Nernstnya dan masih memenuhi harga faktor Nernst yang dapat ditoleransi yaitu  $59,2 \pm 5,92$  mV/dekade konsentrasi.

### **4.3 Pengaruh pH dan Ion Asing terhadap Kinerja ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat**

#### **4.3.1 Pengaruh pH**

Pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat dapat dilihat dengan melakukan pengukuran potensial pada pH antara 10–13. Hal ini disebabkan karena pada saat pH 7 atau  $\text{pH} < 7$  maka ion sianida akan terlarut dalam bentuk HCN. Oleh karena itu, pengukuran dilakukan pada  $\text{pH} > 9$  karena sianida akan stabil dalam bentuk ionnya sehingga ion sianida dapat direspon oleh ESI.

Pengujian untuk melihat pengaruh pH dilakukan dengan penambahan larutan NaOH sehingga dihasilkan larutan dengan pH 10–13. Hasil pengujian ini ditunjukkan pada Gambar 4.6. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.2.6. Dari Gambar 4.6 dapat dilihat bahwa makin basa pH yang dikondisikan maka harga faktor Nernst makin mendekati teoritis, dan rentang pH untuk pengukuran sianida menggunakan ESI bermembran padat ini pada daerah pH 11–13. Semakin basa pH larutan maka ion sianida dalam larutan akan semakin stabil. Hal ini akan menyebabkan ion sianida dalam larutan akan direspon seluruhnya oleh ESI dan berpengaruh terhadap harga faktor Nernst yang dihasilkan.



**Gambar 4.6 Pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat**

Sianida harus diukur pada pH basa karena sianida dalam larutan tetap ada dalam bentuk ionnya ketika larutan bersifat basa ( $\text{pH} > 9$ ) sehingga dapat terjadi pertukaran ion antara ion sianida dalam larutan dengan ion iodida yang ada pada antarmuka membran yang ditunjukkan oleh Gambar 4.2

### 4.3.2 Pengaruh ion asing

Selain ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$ , sulfida sangat mempengaruhi kinerja ESI sianida kombinasi. Adanya ion  $\text{S}^{2-}$  akan bereaksi dengan  $\text{AgI}$  pada membran padat ESI dan membentuk  $\text{Ag}_2\text{S}$  (reaksi 2.8) karena  $K_{sp} \text{Ag}_2\text{S}$  ( $6,3 \cdot 10^{-50}$ ) lebih kecil dari  $K_{sp} \text{AgI}$  ( $8,3 \cdot 10^{-17}$ ). Jika hal ini berlangsung terus menerus, membran padat pada ESI akan terkorosi sehingga kinerja ESI menurun dan rusak. Oleh karena itu, sulfida dalam larutan analit harus dihilangkan dengan cara menambahkan timbal (II) asetat membentuk endapan timbal (II) sulfida yang diikuti penyaringan. Penyaringan dilakukan dengan segera karena perolehan kembali sianida mencapai 99,5%, sedangkan jika penyaringan dilakukan setelah 30 menit, perolehan kembali sianida hanya 66,5% (Sulistiyarti, 1999).

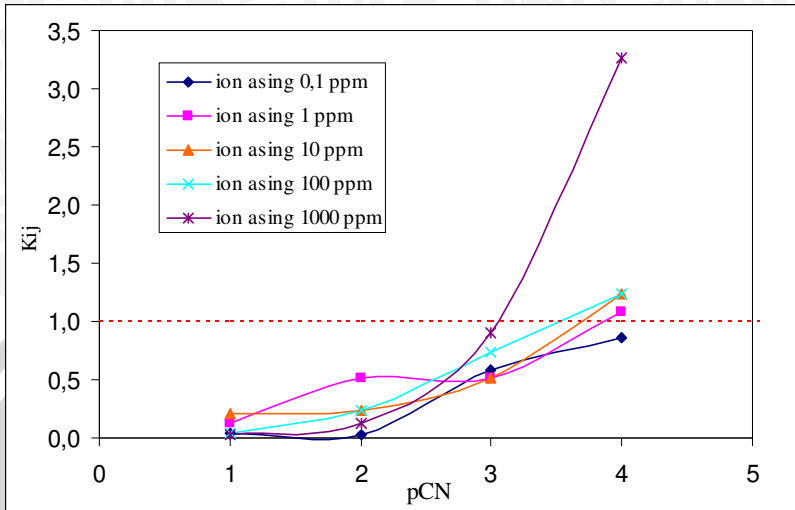
Pengaruh ion asing dalam analisa sianida menggunakan ESI diketahui dengan menentukan harga koefisien selektifitas. Metode yang digunakan adalah metode larutan tercampur dimana

pengukuran potensial dilakukan pada larutan ion utama yaitu  $\text{CN}^-$  dengan konsentrasi  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ , dan  $10^{-4}$  M yang tercampur dengan ion asing yaitu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$  dengan variasi konsentrasi 0,1, 1, 10, 100, dan 1000 ppm. Setelah didapatkan data potensial dari masing-masing larutan yang diukur, harga koefisien selektifitas ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$  terhadap ion  $\text{CN}^-$  dihitung berdasarkan persamaan 4.3.

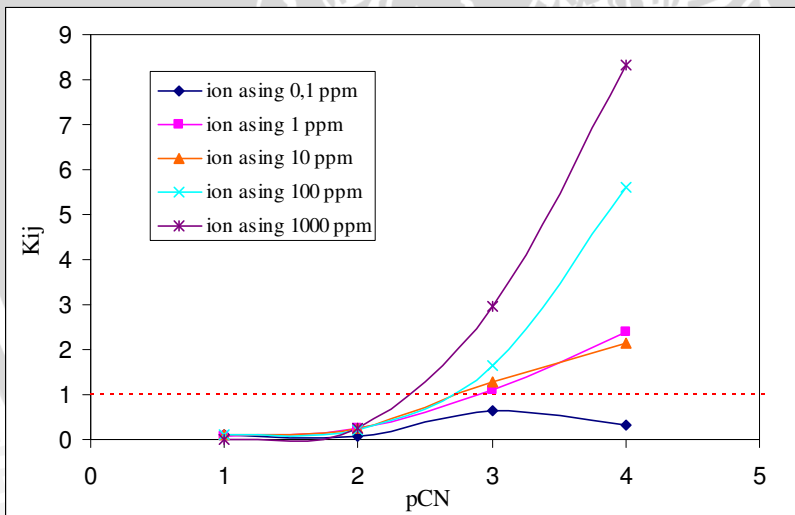
$$K_{\text{CN}^-, \text{X}^-}^{\text{pot}} = 10^{\left(\frac{\Delta E}{\text{slope}}\right)} - 1 \quad (4.3)$$

Hasil dari penentuan harga koefisien selektifitas ditunjukkan pada Gambar 4.7 – 4.12. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.2.7.

Ion asing dinyatakan sebagai pengganggu jika harga koefisien selektifitas yang dihasilkan ( $K_{A,B}^{\text{pot}}$ )  $> 1$  dan tidak mengganggu jika  $K_{A,B}^{\text{pot}} < 1$  (Wroblewsky, 2008). Semakin besar harga  $K_{A,B}^{\text{pot}}$ , semakin besar pula gangguan ion asing terhadap kinerja ESI. Gambar 4.7 – 4.9 menunjukkan bahwa konsentrasi ion asing berpengaruh pada harga koefisien selektifitas. Semakin besar konsentrasi ion asing, semakin besar harga koefisien selektifitas, semakin besar gangguan ion asing terhadap kinerja ESI. Ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$  merupakan ion pengganggu dimana ion  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{Br}^-$  dengan konsentrasi  $\geq 1$  ppm dan ion  $\text{I}^-$  dengan konsentrasi  $\geq 0,1$  ppm mulai mempengaruhi kinerja ESI saat pengukuran sianida pada konsentrasi  $10^{-4}$  M. Hal ini ditunjukkan dengan harga koefisien selektifitas ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$  terhadap ion  $\text{CN}^-$  memiliki harga lebih dari 1 (di atas garis batas merah).

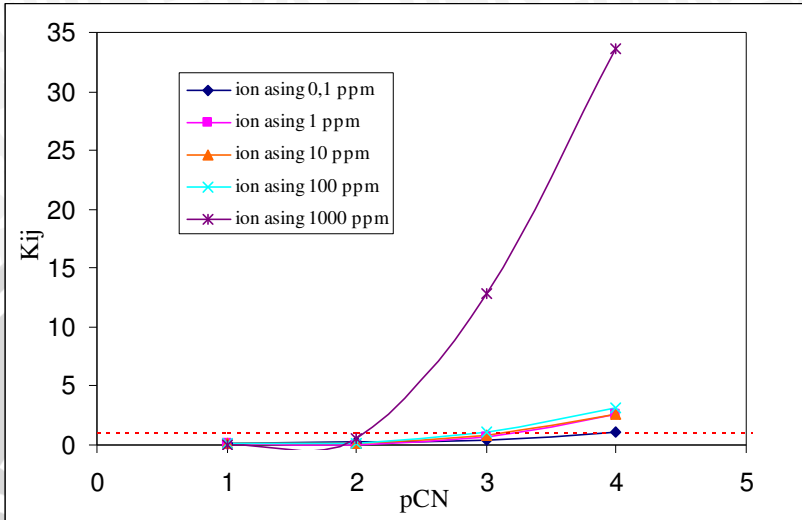


**Gambar 4.7** Hasil penentuan  $K_{CN^-, X^-}^{pot}$  dengan adanya pengaruh ion asing  $Cl^-$  terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat



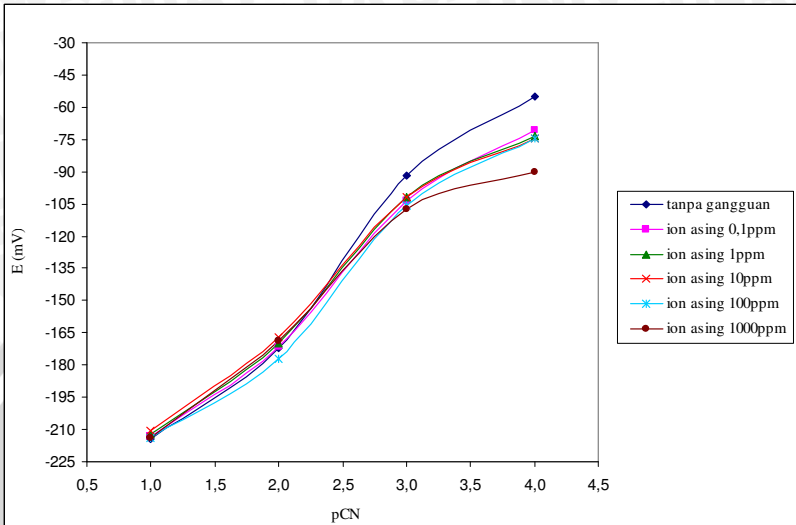
**Gambar 4.8** Hasil penentuan  $K_{CN^-, X^-}^{pot}$  dengan adanya pengaruh ion asing  $Br^-$  terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat



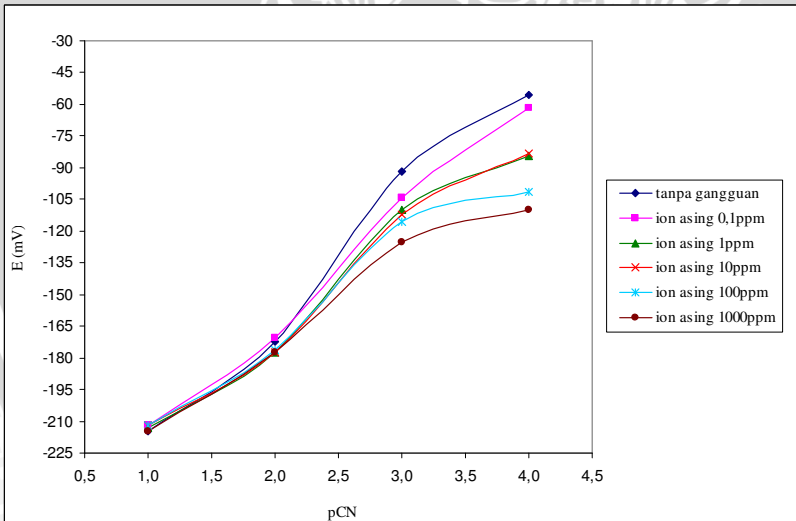


**Gambar 4.9 Hasil penentuan  $K_{CN^-,X^-}^{pot}$  dengan adanya pengaruh ion asing I terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat**

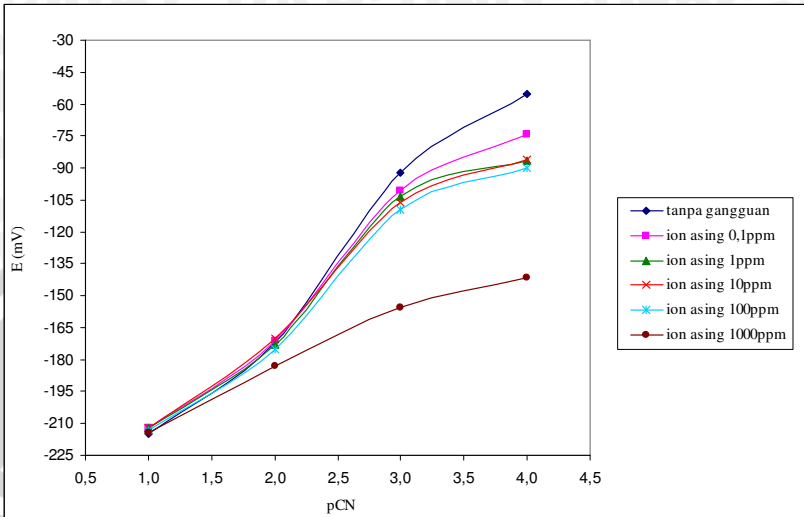
Ditinjau dari potensial yang terukur, Gambar 4.10 – 4.12 menunjukkan bahwa larutan sianida dengan konsentrasi kecil (konsentrasi  $10^{-4}$  M) akan mudah terganggu oleh ion asing. Semakin besar konsentrasi ion asing dalam larutan ion sianida, semakin besar juga pengaruhnya terhadap pengukuran sianida yang ditandai dengan semakin negatifnya potensial yang terukur. Adanya ion halida pada larutan analit akan mempengaruhi pertukaran ion pada antarmuka membran-larutan dimana ion halida akan berkompetisi dengan  $CN^-$  untuk dapat terdeteksi oleh ESI. Ion I sangat berpengaruh pada pengukuran sianida, hal ini dikarenakan adanya tambahan ion I akan membantu tercapainya kesetimbangan konsentrasi I pada antarmuka dan larutan analit sehingga konsentrasi sianida yang terukur akan lebih tinggi dari konsentrasi sianida sebenarnya.



**Gambar 4.10 Kurva pengaruh ion asing Cl<sup>-</sup> terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat**



**Gambar 4.11 Kurva pengaruh ion asing Br<sup>-</sup> terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat**



**Gambar 4.12 Kurva pengaruh ion asing  $I^-$  terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat**

Berdasarkan data pada Tabel L.2.7 dan dilihat dari harga  $K_{sp}$  untuk  $AgI$ ,  $AgBr$ , dan  $AgCl$  ( $8,3 \cdot 10^{-17}$ ,  $5,2 \cdot 10^{-13}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-10}$ ) dimana semakin besar  $K_{sp}$ , semakin kecil pengaruhnya terhadap kinerja ESI sehingga dapat disimpulkan bahwa urutan selektifitas ESI sianida terhadap ion asing adalah  $I^- > Br^- > Cl^-$ .

#### 4.4 Aplikasi ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat Terhadap Penentuan Sianida dalam Limbah Tapioka

##### 4.4.1 Penentuan panjang gelombang maksimum kompleks $Ni(CN)_4^{2-}$

Penentuan panjang gelombang maksimum kompleks  $Ni(CN)_4^{2-}$  ditentukan terlebih dahulu sebelum dilakukan pengukuran sianida dalam limbah tapioka dimana pada panjang gelombang maksimum absorbansi kompleks  $Ni(CN)_4^{2-}$  akan maksimum. Panjang gelombang yang diperoleh digunakan untuk pengukuran selanjutnya karena pada panjang gelombang maksimum, absorbansi yang diperoleh akan memiliki ketepatan yang tinggi dan kesalahan pengukuran yang kecil apabila dibandingkan dengan panjang gelombang yang lain. Penentuan panjang gelombang maksimum kompleks  $Ni(CN)_4^{2-}$  diperoleh dengan melakukan pengukuran pada berbagai panjang

gelombang yaitu 250-350 nm dengan spektrofotometer UV-VIS yang terlihat pada Tabel L.2.12 dan spektranya dapat dilihat pada Gambar L.2.12.

Gambar L.2.12 menunjukkan bahwa panjang gelombang maksimum yang diperoleh 267,6 nm dan 285 nm. Panjang gelombang maksimum yang digunakan pada pengukuran selanjutnya adalah 267,6 nm karena pada panjang gelombang ini kepekaan pengukuran tinggi (absorbansi paling tinggi) dan perubahan absorbansi per satuan konsentrasi paling tinggi sehingga pengukuran pada panjang gelombang maksimum ini akan memberikan kesalahan yang terkecil.

#### **4.4.2 Aplikasi ESI sianida kombinasi bermembran padat untuk penentuan sianida dalam limbah tapioka**

Untuk mengetahui aplikasi ESI sianida kombinasi bermembran padat yang ada, ESI tersebut digunakan untuk pengukuran kadar sianida dalam sampel limbah tapioka yang merupakan salah satu sampel alam yang banyak mengandung sianida. Penentuan kadar sianida dengan metode potensiometri menggunakan ESI sianida kombinasi ini masih perlu dibandingkan dengan metode standar secara spektrofotometri UV. Hal ini dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode tersebut memberikan hasil yang tidak berbeda nyata, yang dapat diperoleh melalui uji t yang perhitungannya ditunjukkan pada Lampiran L.3.2. Selain itu, penentuan ketelitian dan ketepatan juga dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode memiliki ketelitian dan ketepatan yang sama.

Dari pengukuran sampel limbah tapioka menggunakan metode spektrofotometri UV dan potensiometri maka didapatkan data pada Tabel 4.4. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.2.8. – L.2.11. Dari hasil perhitungan, kedua metode memiliki ketepatan yang sama tetapi tidak memiliki ketelitian yang sama. Metode potensiometri menggunakan ESI sianida kombinasi tipe tabung memiliki ketepatan 95,17 % dan ketelitian 91,33 % sedangkan metode spektrofotometri memiliki ketelitian dan ketepatan >95 %. Hal ini dikarenakan potensial yang terukur pada metode potensiometri didasarkan pada kesetimbangan jumlah ion iodida pada antarmuka dan larutan analit. Untuk mencapai kesetimbangan ini dibutuhkan waktu yang relatif lama karena AgI pada membran melarut secara perlahan sampai terjadi kesetimbangan.

Semakin besar konsentrasi sianida dalam larutan sampel, semakin cepat terjadi disosiasi AgI membentuk  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , semakin cepat pula distribusi ion iodida pada antarmuka untuk berpindah ke dalam larutan sampel.

**Tabel 4.4 Perbandingan hasil pengukuran  $[\text{CN}^-]$  pada limbah tapioka secara potensiometri dan spektrofotometri UV**

Uraian	Potensiometri	Spektrofotometri UV
$[\text{CN}^-]$ terukur	$17,53 \pm 1,52$	$18,42 \pm 0,79$
% Ketepatan	95,17	100
% Ketelitian	91,33	95,72

Berdasarkan perhitungan pada L.3.2, diperoleh  $t_{\text{hitung}}$  sebesar 0,90 yang dibandingkan dengan  $t_{\text{tabel}}$  pada  $\alpha=0,05$  dan derajat bebas=2 yaitu 2,920. Dari hasil perbandingan diketahui bahwa bahwa  $t_{\text{hitung}} < t_{\text{tabel}}$  yang menunjukkan bahwa metode potensiometri memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode standar spektrofotometri UV. Hal tersebut membuktikan bahwa metode potensiometri dapat digunakan sebagai metode alternatif selain metode standar spektrofotometri UV.



## BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa:

1. ESI sianida kombinasi bermembran padat dengan waktu perendaman optimum 2 menit memiliki karakteristik, yaitu bersifat *Nernstian* dengan harga faktor Nernst  $58,53 \pm 1,92$  mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  M (2,6–2600 ppm), limit deteksi pada  $7,76 \cdot 10^{-5}$  M (2,02 ppm), waktu respon 60 detik, rentang pH 11-13, dan usia pemakaian ESI yang masih *Nernstian* hingga hari ke 80. Ion asing yang diuji yaitu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , dan  $\text{I}^-$  semuanya mengganggu pengukuran.
2. ESI sianida kombinasi bermembran padat dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk menentukan kadar sianida pada limbah tapioka menggantikan metode standar spektrofotometri UV. Kadar sianida pada sampel limbah tapioka dengan metode potensiometri adalah 17,53 ppm, sedangkan dengan metode spektrofotometri UV sebesar 18,42 ppm.

### 5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya, perlu dilakukan optimasi pengaruh suhu ESI sianida kombinasi bermembran padat dengan sehingga didapatkan ESI yang memiliki rentang konsentrasi yang lebih lebar, limit deteksi yang lebih rendah, dan lebih teliti.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anonymous<sup>a</sup>. 2009. Cole-Parmer Combination Ion Selective Electrodes. <http://www.coleparmer.ca/Catalog/productview.asp?sku=2750217>. tanggal akses : 28 Februari 2009.
- Anonymous<sup>b</sup>. 2009. Ion-selective Electrodes, <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/>, tanggal akses : 28 Februari 2009.
- Astuti, M.D., 2008. Pengaruh Ion Asing, Temperatur dan pH Terhadap Kinerja Elektroda Selektif Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentuan Nitrat Dalam Buah Tomat (*Solanum lycopersicum L.*). Skripsi. Universitas Brawijaya, Malang, hal 25-26.
- Atikah. 1994. Pembuatan dan Karakterisasi elektroda selektif Nitrat Tipe Kawat Terlapis. Tesis Pasca Sarjana. ITB. Bandung.
- ATSDR. 2006. Cyanogenic Glycosides In Cassava Chips. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp8-c7.pdf>. tanggal akses 18 September 2008.
- Bailey, P.L., 1976. Analysis With Ion Selective Electrodes. Heyden and Son Ltd., Britain. pp 35-36, 55-57.
- Bailey, P.L., 1983. Analysis With Ion Selective Electrode. Heyden & Sons Ltd., London, hal 20-24.
- Day, R.A., dan Underwood, A.L., 1998. Analisis Kimia Kuantitatif. Penerbit Erlangga. Jakarta, hal. 308,309.
- Evans, A., 1991. Potentiometric and Ion Selective Electrodes. John Willey & Sons. New York. p. 51.
- Fardiyah, Q., 2003. Aplikasi Elektroda Selektif Ion Nitrat Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentuan Secara Tak Langsung Gas NO. Tesis Pasca Sarjana. ITB. Bandung.
- Freiser, H., H. James, G. Carmarck. 1972. Coated wire ion selective electrodes. *Anal. Chem.* 44(4):856-857.
- Fritz, J.S. dan Schenk, G.H., 1979. Quantitative Analytical Chemistry, Fourth Edition. Allyn and Bacon, Inc., USA. pp. 339 – 340.
- Greenberg, A.E., Joseph, J.C., and David, J., 1981. Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater. 15<sup>th</sup> Ed. American Public Health Association. Washington. pp. 367-375.
- Harris, D.C., 1995. Quantitative Chemical Analysis. 4<sup>th</sup> ed.. H.Freeman and Company. New York.

- Hendayana, S., Kadarohman, A., Sumarna, A., Supriatna, A., 1994. Kimia Analitik Instrumen. Edisi Kesatu. IKIP Semarang Press. Semarang.
- Laksminarayanaiah, N., 1976. Membrane Electroda. Academic Press. London.
- Lynde, S. A., 1997. Environmental Sampling and Monitoring Primer. <http://cwr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/ise/ise.htm>. tanggal akses : 12 Oktober 2007.
- Monk dan Paul, M.S., 2001. Fundamentals of Electroanalytical Chemistry. John Willey & Sons, Chichester.
- Moran, R.E., 1999. Cyanide in Mining : Some Observations On The Chemistry. Toxicity and Analysis of Mining – Related Water. Hydrogeology. Geochemistry Golden. Colorado. USA. pp. 7-12.
- Mulder, M., 1996. Basic Principles of Membrane Technology. Klnwer Academic Publisher. Dordrecht.
- Nanda, S.K., Jyuthi, A.N., Balagopalan, C., 2009. Cassava Waste Treatment and Residue Management in India. [http://www.ciat.cgiar.org/asia\\_cassava/workshop\\_pdf/Paper7\\_3\\_S\\_K\\_Nanda\\_Cassava\\_waste\\_treatment\\_and\\_residue\\_management.pdf](http://www.ciat.cgiar.org/asia_cassava/workshop_pdf/Paper7_3_S_K_Nanda_Cassava_waste_treatment_and_residue_management.pdf). tanggal akses : 22 Maret 2009.
- Pradani, D.R., 2009. Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Sianida Tipe Kawat Terlapis Dengan Konduktor Elektronik Ag/AgCl Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam Gadung (*Dioscorea hispida Dennus*). Skripsi., Universitas Brawijaya. Malang, hal 12.
- Rivai, H., 1995. Asas Pemeriksaan Kimia. UI Press. Jakarta. hal. 378 – 379.
- Shen, H., 1999. Application of Ion-Selective Electrodes in Flow Injection Analysis and Electrode Arrays In Ion Chromatography. Thesis. La Trobe University. Australia. pp.1,3,4,8,10-14.
- Silverstein, R.M., Basller, G.C., Morrill, T.C., 1986. Penyidikan Spektrofotometrik Senyawa Organik. Edisi Keempat. Alih Bahasa oleh A.J. Hartomo dan Anny Victor Purbo. Penerbit Erlangga. Jakarta. hal. 305-325.
- Skoog, D.A., and Leary, J.J., 1992. Principle of Instrument Analysis. 4<sup>th</sup> ed., Sounder College Publishing. Philadelphia. pp. 151-163.

- Sulistiyarti, H., 1999. Methods Development For The Determination Of Cyanide In Environmental Samples. Thesis. La Trobe University. Victoria.
- Umezawa, Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., Amemiya, S., 2000. Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion Selective Electrode. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72. No. 10. pp. 1851–2082.
- Wang, J., 2001. Analytical Electrochemistry. 2<sup>nd</sup> ed.. John Willey & Sons inc., New York.
- Wroblewski, W. 2005. Ion Selective Electrodes. <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>. tanggal akses 25 Agustus 2008
- Yulianingsih, S., 2007. Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Sulfida Berbasis Ag/Ag<sub>2</sub>S. Skripsi. Universitas Brawijaya. Malang. hal 10,13,47.



## LAMPIRAN

### Lampiran 1

#### PERHITUNGAN DAN PEMBUATAN LARUTAN

##### L.1.1 Perhitungan dan Pembuatan Larutan KCN 1 M sebanyak 100mL

- mol KCN =  $M \times V$   
=  $1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$   
=  $0,1 \text{ mol}$
- massa KCN =  $\text{mol} \times M_r$   
=  $0,1 \text{ mol} \times 65,12 \text{ g/mol}$   
=  $6,512 \text{ g}$

Jadi berat KCN yang ditimbang sebesar 6,512 g dilarutkan dengan sedikit larutan NaOH 0,01 M dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan larutan NaOH 0,01 M hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN  $10^{-1}$  M dari KCN 1 M maka :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1M &= 25 \text{ mL} \times 10^{-1} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KCN 1 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ , dan  $10^{-6}$  M dilakukan cara yang sama dengan pembuatan larutan KCN  $10^{-1}$  M.

[CN <sup>-</sup> ] yang dipipet (M)	Volume yang dipipet (mL)	[CN <sup>-</sup> ] yang dihasilkan (M)
$10^{-1}$	2,5	$10^{-2}$
$10^{-2}$	2,5	$10^{-3}$
$10^{-3}$	2,5	$10^{-4}$
$10^{-4}$	2,5	$10^{-5}$
$10^{-5}$	2,5	$10^{-6}$



### L.1.2 Perhitungan dan Pembuatan Larutan NaOH 1 M sebanyak 100 mL

- mol NaOH =  $M \times V$   
=  $1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$   
=  $0,1 \text{ mol}$
- massa NaOH =  $\text{mol} \times M_r$   
=  $0,1 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol}$   
=  $4 \text{ g}$

Jadi berat NaOH yang ditimbang sebesar 4 g, kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

### L.1.3 Perhitungan dan Pembuatan Larutan NaOH $10^{-3}$ , $10^{-2}$ , $10^{-1}$ M sebanyak 25 mL

- Untuk membuat 25 mL larutan NaOH  $10^{-1}$  M dari NaOH 1 M maka :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1M &= 25 \text{ mL} \times 10^{-1} M \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL NaOH 1 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan NaOH  $10^{-2}$  dan  $10^{-3}$  M dilakukan cara yang sama dengan pembuatan larutan NaOH  $10^{-1}$  M.

[NaOH] yang dipipet (M)	Volume yang dipipet (mL)	[NaOH] yang dihasilkan (M)
$10^{-1}$	2,5	$10^{-2}$
$10^{-2}$	2,5	$10^{-3}$

### L.1.4 Perhitungan dan Pembuatan Larutan Klorida 1000 ppm sebanyak 25 mL

$$\begin{aligned}1000 \text{ ppm} &= 1000 \text{ mg/1L} \\ &= 250 \text{ mg/25mL}\end{aligned}$$

$$\text{Massa NaCl} = \frac{Mr_{NaCl}}{Ar_{Cl}} \times 0,25 \text{ gram}$$

$$= \frac{58,5 \text{ g/mol}}{35,5 \text{ g/mol}} \times 0,25 \text{ gram}$$

$$= 0,041 \text{ gram}$$

Jadi berat NaCl yang ditimbang sebesar 0,041 g (dalam 25mL)

- Untuk membuat 25 mL larutan klorida 100 ppm maka :

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

$$V_1 \times 1000 \text{ ppm} = 25 \text{ mL} \times 100 \text{ ppm}$$

$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

- Untuk membuat 25 mL larutan klorida 10, 1, 0,1 ppm dilakukan cara yang sama dengan pembuatan larutan klorida 100 ppm.

[Cl <sup>-</sup> ] yang dipipet (ppm)	Volume yang dipipet (mL)	[Cl <sup>-</sup> ] yang dihasilkan (ppm)
100	2,5	10
10	2,5	1
1	2,5	0,1

### L.1.5 Perhitungan dan Pembuatan Larutan Bromida 1000 ppm sebanyak 25 mL

$$1000 \text{ ppm} = 1000 \text{ mg/L}$$

$$= 250 \text{ mg/25mL}$$

$$\text{Massa NaBr} = \frac{Mr_{NaBr}}{Ar_{Br}} \times 0,25 \text{ gram}$$

$$= \frac{102,91 \text{ g/mol}}{79,91 \text{ g/mol}} \times 0,25 \text{ gram}$$

$$= 0,032 \text{ gram}$$

Jadi berat NaBr yang ditimbang sebesar 0,032 g (dalam 25mL)

- Cara pembuatan 25 mL larutan bromida 0,1 - 100 ppm dari 1000 ppm sama dengan pembuatan larutan bromida 0,1 – 100 ppm.

[Br <sup>-</sup> ] yang dipipet (ppm)	Volume yang dipipet (mL)	[Br <sup>-</sup> ] yang dihasilkan (ppm)
100	2,5	10
10	2,5	1
1	2,5	0,1

### L.1.6 Perhitungan dan Pembuatan Larutan Iodida 1000 ppm sebanyak 25 mL

$$1000 \text{ ppm} = 1000 \text{ mg/1L} \\ = 250 \text{ mg/25mL}$$

$$\text{Massa KI} = \frac{MrKI}{ArI} \times 0,25 \text{ gram} \\ = \frac{166 \text{ g/mol}}{126,9 \text{ g/mol}} \times 0,25 \text{ gram} \\ = 0,033 \text{ gram}$$

Jadi berat KI yang ditimbang sebesar 0,033 g (dalam 25mL)

- Cara pembuatan 25 mL larutan iodida 0,1 - 100 ppm dari 1000 ppm sama dengan pembuatan larutan iodida 0,1 - 100 ppm

[I] yang dipipet (ppm)	Volume yang dipipet (mL)	[I] yang dihasilkan (ppm)
100	2,5	10
10	2,5	1
1	2,5	0,1

### L.1.7 Contoh Perhitungan Konversi ppm Sianida dalam Larutan KCN 0,1 M

$$\text{ppm CN}^- = 0,1 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times Mr \text{ CN}^- \times 1000 \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \\ = 0,1 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times 26 \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 1000 \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \\ = 2600 \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 2600 \text{ ppm}$$

### L.1.8 Pembuatan Larutan $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 0,0044 M pH 9,2

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

$$0,0044 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{\text{molNi(II)}}{1\text{L}}$$

$$\text{mol Ni (II)} = 0,0044 \text{ mol (dalam 1 L)} \\ = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol (dalam 100 mL)}$$

sehingga berat  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yang diperlukan :

$$\text{massa } \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 213,706 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,095 \text{ gram}$$

Diketahui : berat  $\text{NH}_4\text{Cl} = 1,0700 \text{ gram}$

$$\text{mol } \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{1,0700 \text{ g}}{53,492 \text{ g/mol}} = 0,02 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pKb} - \log \frac{C_g}{C_b}$$

$C_g = \text{mol garam } (\text{NH}_4\text{Cl})$

$C_b = \text{mol basa } (\text{NH}_3)$

$$\text{pH} = 14 - 4,77 - \log \frac{0,02 \text{ mol}}{C_b}$$

$$9,2 = 9,23 - \log \frac{0,02 \text{ mol}}{C_b}$$

$$-0,03 = -\log \frac{0,02 \text{ mol}}{C_b}$$

$$10^{0,03} = \frac{0,02 \text{ mol}}{C_b}$$

$$1,07 = \frac{0,02 \text{ mol}}{C_b}$$

$$C_b = 0,019 \text{ mol}$$

$C_b = \text{mol } \text{NH}_3 = 0,019 \text{ mol}$

$$\rho \text{NH}_3 \times \% = 0,91 \text{ kg/L} \times 25\% = 0,2275 \text{ kg/L} = 227,5 \text{ g/L}$$

$$M \text{NH}_3 = \frac{(227,5 \text{ g}) / (17,034 \text{ g/mol})}{1 \text{ L}} = 13,35 \text{ M}$$

$$\text{Volume } \text{NH}_3 \text{ 25 \%} = \frac{\text{mol}}{M}$$

$$= \frac{0,019 \text{ mol}}{13,35 \text{ mol/L}}$$

$$= 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,42 \text{ mL}$$

## Lampiran 2

### DATA HASIL PENELITIAN

#### L.2.1 Data Optimasi Waktu Perendaman

Tabel L.2.1 Hasil penentuan waktu perendaman optimum

[CN] (M)	E (mV) ESI sianida kombinasi bermembran padat pada perendaman				
	1menit	2 menit	3 menit	4 menit	5 menit
$1.10^{-1}$	-197,7	-198	-197,7	-197	-196,7
$1.10^{-2}$	-162,3	-157	-169,7	-171,3	-170,3
$1.10^{-3}$	-95	-89,7	-109,7	-115,3	-107
$1.10^{-4}$	-16,3	-25,7	-40,3	-39,7	-41,3
Faktor Nernst	61,13	58,53	52,3	52,8	52,93

#### L.2.2 Data Pengaruh Waktu Terhadap Harga Faktor Nernst

Tabel L.2.2 Pengaruh waktu perendaman terhadap harga faktor Nernst

waktu perendaman (menit)	faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)
1	61,13
2	58,53
3	52,3
4	52,8
5	52,93



### L.2.3 Data Persamaan Nernst Selama 7 Hari Pertama

Tabel L.2.3 Persamaan Nernst tiap selang waktu 1 hari selama 7 hari pertama

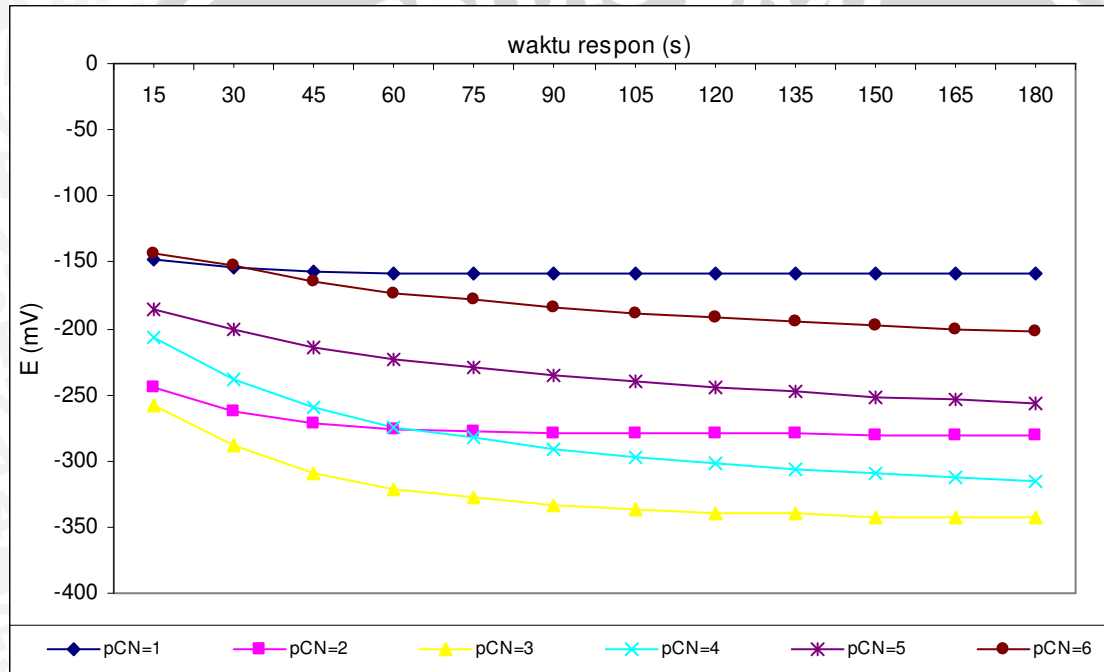
t (hari)	Persamaan Nernst
1	$E = -263,83 + 58,53 \log a_{\text{sianida}}$
2	$E = -271,5 + 55,43 \log a_{\text{sianida}}$
3	$E = -260,7 + 56,97 \log a_{\text{sianida}}$
4	$E = -266,5 + 54,13 \log a_{\text{sianida}}$
5	$E = -281,3 + 59,7 \log a_{\text{sianida}}$
6	$E = -277,83 + 56,03 \log a_{\text{sianida}}$
7	$E = -262,17 + 57,3 \log a_{\text{sianida}}$

## L.2.4 Data Penentuan Waktu Respon

Tabel L.2.4 Hasil penentuan waktu respon

No.	[CN] (M)	E (mV) ESI sianida kombinasi bermembran padat pada waktu (s)											
		15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
1	$1.10^{-1}$	-148	-154	-157	-159	-159	-159	-159	-159	-159	-159	-159	-159
2	$1.10^{-2}$	-97	-109	-115	-117	-118	-120	-120	-120	-120	-121	-121	-121
3	$1.10^{-3}$	-13	-26	-37	-45	-50	-54	-57	-60	-61	-62	-63	-63
4	$1.10^{-4}$	51	51	49	47	44	42	39	37	34	32	30	28
5	$1.10^{-5}$	22	38	46	51	54	55	57	57	58	58	59	59
6	$1.10^{-6}$	42	47	49	50	51	52	52	53	53	54	54	54

### L.2.4.1 Grafik Waktu Respon ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat



## L.2.5 Data Faktor Nernst terhadap Fungsi Waktu (hari)

Tabel L.2.5 Hasil penentuan usia pakai

No.	waktu (hari)	E (mV) ESI sianida kombinasi bermembran padat pada konsentrasi KCN				Faktor Nernst	R <sup>2</sup>
		1.10 <sup>-1</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-4</sup>		
1	1	-198	-157	-89,7	-25,3	58,53	0,9897
2	2	-208,7	-170,7	-107,3	-45	55,43	0,9882
3	3	-199	-152	-93,3	-28,7	56,97	0,9951
4	4	-203	-170,7	-107,3	-43,7	54,13	0,9804
5	5	-212,7	-175	-103	-37,7	59,7	0,9848
6	6	-215	-177	-107,7	-51,3	56,03	0,9885
7	7	-195,3	-161,7	-90,7	-28	57,3	0,9812
8	20	-210,67	-179,33	-115,33	-41,67	-57,1	0,9717
9	30	-211,67	-169	-96	-47,67	56,5	0,9901
10	40	-197	-166,67	-88,33	-20,33	60,83	0,9724
11	50	-193,33	-160,67	-75,33	-23,33	59,53	0,9745

### L.2.5 Data Faktor Nernst terhadap Fungsi Waktu (hari) (lanjutan)

Tabel L.2.5 Hasil Penentuan Usia Pakai (lanjutan)

No.	waktu (hari)	E (mV) ESI sianida kombinasi bermembran padat pada konsentrasi KCN				Faktor Nernst	R <sup>2</sup>
		1.10 <sup>-1</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-4</sup>		
12	60	-214,67	-172	-92	-55,33	55,8	0,979
13	70	-221,33	-188,67	-108,67	-61,67	55,9	0,9766
14	80	-210,67	-171,33	-108,33	-41,67	57,8	0,9761

### L.2.6 Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat

Tabel L.2.6 Hasil penentuan pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida kombinasi bermembran padat

No.	[CN <sup>-</sup> ] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida bermembran padat pada pH			
			10	11	12	13
1	1.10 <sup>-1</sup>	1	-205,67 ± 0,58	-202 ± 1	-205 ± 1	-191,33 ± 0,58
2	1.10 <sup>-2</sup>	2	-170,67 ± 0,58	-168 ± 1	-172 ± 0	-149,33 ± 1,53
3	1.10 <sup>-3</sup>	3	-106 ± 1	-108 ± 1	-111 ± 1,73	-86 ± 2
4	1.10 <sup>-4</sup>	4	-51,67 ± 5,77	-40,33 ± 0,58	-34,67 ± 0,58	-14,67 ± 5,51
5	Slope		52,67 ± 1,59	54,5 ± 0,35	57,2 ± 0,46	59,33 ± 1,70



### L.2.7 Pengaruh ion asing terhadap Kinerja ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat

Tabel L.2.7.1 Harga koefisien selektifitas ( $K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ) ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion asing klorida

[CN <sup>-</sup> ] (M)	pCN	$K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion Cl <sup>-</sup> dengan konsentrasi (ppm)				
		0,1	1	10	100	1000
10 <sup>-1</sup>	1	4,71.10 <sup>-2</sup> ± 0,25	1,22.10 <sup>-1</sup> ± 0,24	2,02.10 <sup>-1</sup> ± 0,33	4,17.10 <sup>-2</sup> ± 0,12	2,33.10 <sup>-2</sup> ± 0,14
10 <sup>-2</sup>	2	2,33.10 <sup>-2</sup> ± 0,11	5,14.10 <sup>-1</sup> ± 0,43	2,30.10 <sup>-1</sup> ± 0,54	2,30.10 <sup>-1</sup> ± 0,22	1,22.10 <sup>-1</sup> ± 0,48
10 <sup>-3</sup>	3	5,85.10 <sup>-1</sup> ± 0,76	5,14.10 <sup>-1</sup> ± 0,64	5,14.10 <sup>-1</sup> ± 0,64	7,38.10 <sup>-1</sup> ± 0,93	9,05.10 <sup>-1</sup> ± 0,70
10 <sup>-4</sup>	4	8,62.10 <sup>-1</sup> ± 0,55	1,09 ± 0,54	1,24 ± 0,55	1,24 ± 0,65	3,27 ± 0,60

Tabel L.2.7.2 Harga koefisien selektifitas ( $K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ) ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion asing bromida

[CN <sup>-</sup> ] (M)	pCN	$K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion Br <sup>-</sup> dengan konsentrasi (ppm)				
		0,1	1	10	100	1000
10 <sup>-1</sup>	1	1,22.10 <sup>-1</sup> ± 0,24	7,15.10 <sup>-2</sup> ± 0,19	1,22.10 <sup>-1</sup> ± 0,24	1,22.10 <sup>-1</sup> ± 0,24	0,00 ± 0,08
10 <sup>-2</sup>	2	7,15.10 <sup>-2</sup> ± 0,33	2,59.10 <sup>-1</sup> ± 0,27	2,59.10 <sup>-1</sup> ± 0,16	2,02.10 <sup>-1</sup> ± 0,18	2,59.10 <sup>-1</sup> ± 0,25
10 <sup>-3</sup>	3	6,60.10 <sup>-1</sup> ± 0,78	1,09 ± 0,85	1,29 ± 0,70	1,63 ± 0,97	2,98 ± 1,04
10 <sup>-4</sup>	4	3,18.10 <sup>-1</sup> ± 0,06	2,39 ± 0,20	2,16 ± 0,19	5,61 ± 1,72	5,61 ± 1,72

Tabel L.2.7.3 Harga koefisien selektifitas ( $K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ) ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion asing iodida

[CN <sup>-</sup> ] (M)	pCN	$K_{CN^-,X^-}^{pot}$ ESI sianida kombinasi bermembran padat terhadap ion I <sup>-</sup> dengan konsentrasi (ppm)				
		0,1	1	10	100	1000
10 <sup>-1</sup>	1	1,22.10 <sup>-1</sup> ± 0,24	9,65.10 <sup>-2</sup> ± 0,20	9,65.10 <sup>-2</sup> ± 0,18	7,15.10 <sup>-2</sup> ± 0,19	2,33.10 <sup>-2</sup> ± 0,11
10 <sup>-2</sup>	2	2,33.10 <sup>-1</sup> ± 0,33	4,71.10 <sup>-2</sup> ± 0,26	9,65.10 <sup>-2</sup> ± 0,37	1,22.10 <sup>-1</sup> ± 0,18	5,85.10 <sup>-1</sup> ± 0,40
10 <sup>-3</sup>	3	4,45.10 <sup>-1</sup> ± 0,58	6,22.10 <sup>-1</sup> ± 0,73	0,78 ± 0,80	1,04 ± 0,79	12,80 ± 1,16
10 <sup>-4</sup>	4	1,14 ± 0,60	2,63 ± 1,41	2,55 ± 1,01	3,17 ± 0,54	33,67 ± 9,09

Contoh perhitungan harga  $K_{CN^-,X^-}^{pot}$  untuk [CN<sup>-</sup>] = 10<sup>-1</sup> dengan [I<sup>-</sup>] = 0,1 ppm:

$$\begin{aligned}
 K_{CN^-,X^-}^{pot} &= 10^{\left(\frac{\Delta E}{S}\right)} - 1 \\
 &= 10^{\left(\frac{|E_2 - E_1|}{55,8}\right)} - 1 \\
 &= 10^{\left(\frac{|-213,33 - (-214,67)|}{55,8}\right)} - 1 \\
 &= 4,71 \cdot 10^{-2}
 \end{aligned}$$

Tabel L.2.7.4 Hasil perhitungan % penyimpangan karena pengaruh ion asing  $\text{Cl}^-$

[CN <sup>-</sup> ] M	pCN	% penyimpangan karena ion asing $\text{Cl}^-$ dengan konsentrasi				
		0,1 ppm	1 ppm	10 ppm	100 ppm	1000 ppm
$10^{-1}$	1	0,62	1,24	2,02	0,47	0,31
$10^{-2}$	2	0,19	1,36	2,91	2,91	1,74
$10^{-3}$	3	12,33	10,87	10,87	14,86	17,03
$10^{-4}$	4	27,71	32,53	34,94	39,94	63,25

Tabel L.2.7.5 Hasil perhitungan % penyimpangan karena pengaruh ion asing  $\text{Br}^-$

[CN <sup>-</sup> ] M	pCN	% penyimpangan karena ion asing $\text{Br}^-$ dengan konsentrasi				
		0,1 ppm	1 ppm	10 ppm	100 ppm	1000 ppm
$10^{-1}$	1	1,24	0,78	1,24	1,24	0,00
$10^{-2}$	2	0,97	3,29	3,29	2,52	3,29
$10^{-3}$	3	13,04	19,20	21,74	25,36	36,23
$10^{-4}$	4	12,05	53,01	50,60	83,13	98,19

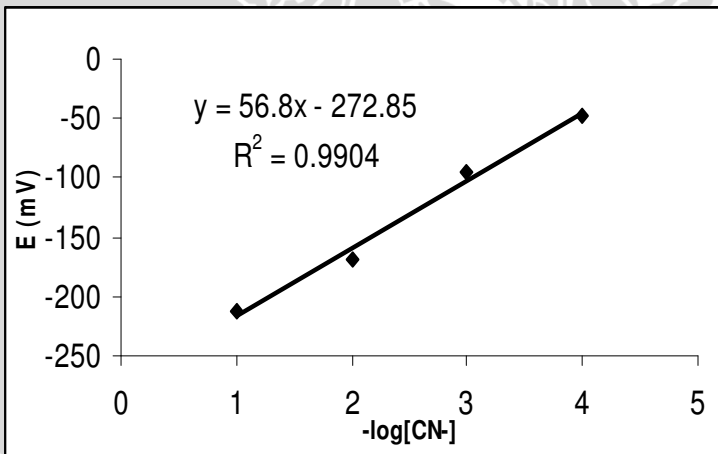
Tabel L.2.7.6 Hasil perhitungan % penyimpangan karena pengaruh ion asing  $\text{I}^-$

[CN <sup>-</sup> ] M	pCN	% penyimpangan karena ion asing $\text{I}^-$ dengan konsentrasi				
		0,1 ppm	1 ppm	10 ppm	100 ppm	1000 ppm
$10^{-1}$	1	1,24	1,09	1,09	0,78	0,16
$10^{-2}$	2	0,39	0,58	1,16	1,74	6,40
$10^{-3}$	3	9,42	12,68	15,22	18,84	68,84
$10^{-4}$	4	33,73	56,63	55,42	62,65	155,42

### L.2.8 Data Kurva Baku Secara Potensiometri Menggunakan ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat

Tabel L.2.8 Hasil pengukuran sianida untuk kurva baku secara potensiometri

[CN <sup>-</sup> ] (M)	p[CN <sup>-</sup> ]	E(mV) rata rata
1.10 <sup>-1</sup>	1	-211,67
1.10 <sup>-2</sup>	2	-169
1.10 <sup>-3</sup>	3	-96
1.10 <sup>-4</sup>	4	-46,67
Slope		56,8
Intersep		-272,85
R <sup>2</sup>		0,9904

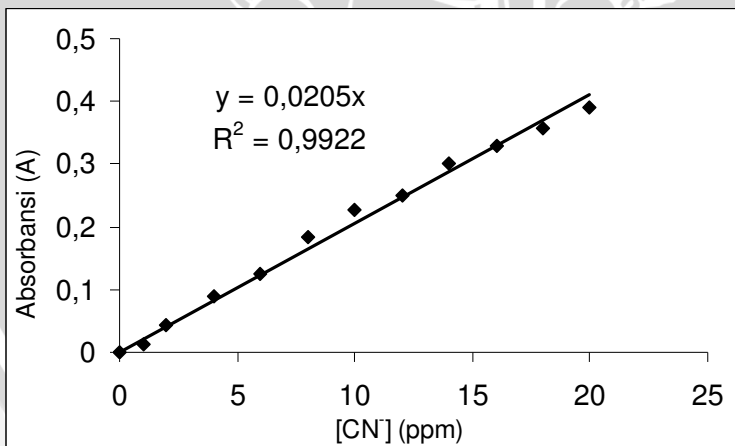


Gambar L.2.8 Kurva baku pengukuran sianida secara potensiometri

## L.2.9 Data Kurva Baku Secara Spektrofotometri UV

Tabel L.2.9 Hasil pengukuran sianida untuk kurva baku secara spektrofotometri UV pada  $\lambda_{\text{maks}}$  267,6 nm

[CN <sup>-</sup> ] (ppm)	Absorbansi
0	0,0000
1	0,0134
2	0,0421
4	0,0894
6	0,1242
8	0,1828
10	0,2265
12	0,2501
14	0,3009
16	0,3287
18	0,3582
20	0,3905



Gambar L.2.9 Kurva baku pengukuran sianida secara spektrofotometri UV



**L.2.10 Data Pengukuran Sianida Secara potensiometri Menggunakan ESI Sianida Kombinasi Bermembran Padat**

Tabel L.2.10 Pengukuran sampel limbah tapioka secara potensiometri (3 kali pengukuran)

No.	E (mV)	[CN-] terukur (M)	[CN-] terukur (ppm)
1	-95	$7,40 \cdot 10^{-4}$	19,24
2	-91	$6,28 \cdot 10^{-4}$	16,33
3	-92	$6,55 \cdot 10^{-4}$	17,03
Rata-rata	-92,67	$6,74 \cdot 10^{-4}$	17,53
S	8,02	$5,84 \cdot 10^{-5}$	1,52
% Kesalahan		4,83	
% Ketepatan		95,17	
% Koefisien Variansi		8,67	
% Ketelitian		91,33	

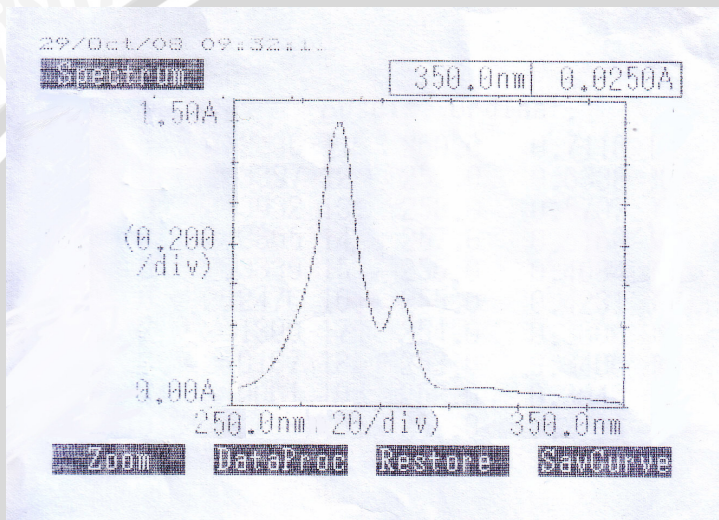
## L.2.11 Data Pengukuran Sianida Secara Spektrofotometri Menggunakan Spektrofotometer UV-VIS

Tabel L.2.11 Pengukuran sampel limbah tapioka secara spektrofotometri (3 kali pengukuran)

No.	Absorbansi (A)	[CN <sup>-</sup> ] terukur (M)	[CN <sup>-</sup> ] terukur (ppm)
1	0,3771	$7,08 \cdot 10^{-4}$	18,40
2	0,3940	$7,39 \cdot 10^{-4}$	19,22
3	0,3617	$6,78 \cdot 10^{-4}$	17,64
Rata-rata	0,3776	$7,08 \cdot 10^{-4}$	18,42
S	0,03	$3,05 \cdot 10^{-5}$	0,79
% Kesalahan	0,11		
% Ketepatan	100		
% Koefisien Variansi	4,29		
% Ketelitian	95,71		

## L.2.12 Data Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

Gambar L.2.12 Spektra kompleks  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  pada panjang gelombang 250-350 nm



Tabel L.2.12 Penentuan panjang gelombang maksimum kompleks  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$

$\lambda$ (nm)	Absorbansi (A)
250,0	0,2253
255,0	0,4231
260,0	0,7118
261,0	0,8014
262,0	0,9061
263,0	1,0187
264,0	1,1399
265,0	1,2476
266,0	1,3339
266,2	1,3484
266,4	1,3612
266,6	1,3711
266,8	1,3794
267,0	1,3865
267,2	1,3916
267,4	1,3956
$\lambda_{\text{maks1}} \leftarrow$ <b>267,6</b>	<b>1,3972</b>
267,8	1,3966
268,0	1,3932
269,0	1,3397
270,0	1,2336
280,0	0,3700
$\lambda_{\text{maks2}} \leftarrow$ 285,0	0,5425
290,0	0,3083
295,0	0,1110
300,0	0,0901
325,0	0,0708
350,0	0,0250

## LAMPIRAN 3

### ANALISA DATA

#### L.3.1 Perhitungan Untuk Menentukan Persamaan Nernst Sebagai Fungsi Waktu (t)

- Awal + 1 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left( \frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari2}}{t} \right) \\ &= \left( \frac{-263,83 - (-271,5)}{1} \right) mV / hari \\ &= 7,67 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 2 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left( \frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari3}}{t} \right) \\ &= \left( \frac{-263,83 - (-260,7)}{2} \right) mV / hari \\ &= -1,57 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 3 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left( \frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari4}}{t} \right) \\ &= \left( \frac{-263,83 - (-266,5)}{3} \right) mV / hari \\ &= 0,89 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 4 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left( \frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari5}}{t} \right) \\ &= \left( \frac{-263,83 - (-281,3)}{4} \right) mV / hari \\ &= 4,37 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$



- Awal + 5 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left( \frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari6}}{t} \right) \\ &= \left( \frac{-263,83 - (-277,83)}{5} \right) \text{mV / hari} \\ &= 2,8 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 6 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left( \frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari7}}{t} \right) \\ &= \left( \frac{-263,83 - (-262,17)}{6} \right) \text{mV / hari} \\ &= -0,28 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Rata-rata perubahan  $\Delta E^{\circ}$  sebagai fungsi waktu adalah

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left( \frac{7,67 - 1,57 + 0,89 + 4,37 + 2,8 - 0,28}{6} \right) \text{mV / hari} \\ &= 2,31 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Persamaan Nernst sebagai fungsi waktu yang diperoleh adalah

$$\Delta E^{\circ} = (-263,83 + 2,31t) \text{ mV/hari}$$

### L.3.2 Uji t

$$S^2 = \frac{|(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2|}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$S^2 = \frac{|(3 - 1)1,52^2 + (3 - 1)0,79^2|}{3 + 3 - 2}$$

$$S^2 = \frac{5,87}{4}$$

$$S^2 = 1,47$$

$$S = 1,21$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$t = \frac{|17,53 - 18,42|}{1,21 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = 0,90$$

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



#### LAMPIRAN 4

#### Perhitungan distribusi ion sianida (CN<sup>-</sup>) dan hidrogen sianida (HCN) pada pH 1-14



Diketahui :  $K_a = 6,17 \cdot 10^{-10}$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$\frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$\frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

- Pada pH 1

$$\frac{6,17 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$\% \text{keberadaan CN}^- = \frac{6,17 \cdot 10^{-10}}{(6,17 \cdot 10^{-10} + 10^{-1})} \times 100\% = 0,00\%$$

$$\% \text{keberadaan HCN} = \frac{10^{-1}}{(6,17 \cdot 10^{-10} + 10^{-1})} \times 100\% = 100,00\%$$

- Pada pH 2 – 14

Untuk menghitung %keberadaan CN<sup>-</sup> dan HCN pada pH 2-14 dihitung dengan cara yang sama dengan pH 1.

Tabel L.4 Hasil perhitungan distribusi ion sianida (CN<sup>-</sup>) dan hidrogen sianida (HCN) pada pH 1-14

pH	% keberadaan CN <sup>-</sup>	% keberadaan HCN
1	0,00	100,00
2	0,00	100,00
3	0,00	100,00
4	0,00	100,00
5	0,01	99,99
6	0,06	99,94
7	0,61	99,39
8	5,81	94,19
9	38,16	61,84
10	86,05	13,95
11	98,41	1,59
12	99,84	0,16
13	99,98	0,02
14	100,00	0,00

## LAMPIRAN 5

### Gambar alat elektroda sianida kombinasi bermembran padat

