

**OPTIMASI PEMBENTUKAN SENYAWA TIOSIANAT
SEBAGAI DASAR PEMBUATAN TES KIT SIANIDA**

SKRIPSI

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

oleh
MOH IQBAL MAULANA
0410923030-92



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

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**OPTIMASI PEMBENTUKAN SENYAWA TIOSIANAT
SEBAGAI DASAR PEMBUATAN TES KIT SIANIDA**

oleh

MOH IQBAL MAULANA

0410923030-92

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

Pembimbing I

Pembimbing II

Dr. Hermin Sulistyarti
NIP.131 759 832

Dr. Ani Mulyasuryani MS
NIP.131 960 438

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

M.Farid Rahman,S.Si,M.Si.
NIP. 132 158 726

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Moh Iqbal Maulana
NIM : 0410923030-92
Jurusan : Kimia
Penulis skripsi berjudul : Optimasi Pembentukan
Senyawa Tiosianat Sebagai Dasar Pembuatan Tes Kit Sianida
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, Januari 2009

Yang menyatakan,

Moh. Iqbal Maulana
NIM. 0410923030-92

OPTIMASI PEMBENTUKAN SENYAWA TIOSIANAT SEBAGAI DASAR PEMBUATAN TES KIT SIANIDA

ABSTRAK

Sianida dapat diubah menjadi tiosianat (SCN^-) dengan adanya PbS, kemudian bereaksi dengan ion Fe(III) membentuk kompleks Besi(III) tiosianat yang berwarna merah. Pada penelitian ini dipelajari mengenai waktu reaksi pembentukan senyawa tiosianat, jumlah PbS, jenis asam dan jumlah FeCl_3 . Tes kit yang dihasilkan dibandingkan dengan metode baku spektrofotometri UV. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum pembentukan kompleks besi(III) tiosianat dicapai pada waktu 25 menit pada suhu 60°C , dengan penambahan minimum PbS 80 mg dalam suasana asam dari 0,25 mL HNO_3 2 M dan penambahan FeCl_3 10^{-4} M sebanyak 3,5 mL. Metode tes kit sianida memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode spektrofotometri UV karena dari uji t diperoleh harga $t_{\text{hitung}} < t_{\text{tabel}}$ sehingga metode tes kit sianida dapat digunakan sebagai alternatif metode spektrofotometri UV untuk konsentrasi 1-50 ppm.

Kata kunci : *tes kit sianida, tiosianat*

OPTIMIZATION OF THIOCYANATE FORMATION AS BASIC FOR CYANIDE TEST KIT FORMATION

ABSTRACT

The Cyanide formed thiocyanate with the present of PbS which then formed a red iron (III) thiocyanate complex by the addition of iron (III) chloride solution. The research studied about formation time of thiocyanate, amount of PbS, the concentration of acid in thiocyanate formation and amount of FeCl₃. The resulted kit was compared to the standart UV spectrophotometry method for determination of cyanide. The results showed that 25 minutes at 60°C was the time needed for the formation of thiocyanate, the minimum PbS added for formation of thiocyanate was 80 mg and the formation of thiocyanate was done in acid condition which was added by 0.25 mL HNO₃ 2 M with FeCl₃ 10⁻² M added was 3.5 mL. The test kit cyanide method had no significant different result compared to UV-Vis spectrophotometric method shown by the value of $t_{\text{Calculate}} < t_{\text{Table}}$ so the test kit cyanide method can be used as an alternative of the UV spectrophotometric method in range of concentrations were 1-50 ppm.

Key word : *test kit cyanide, thiocyanate*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas segala rahmat, hidayah dan ridho serta petunjukNya sehingga penyusunan skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik. Sholawat serta salam semoga tetap tercurahkan kepada junjungan kita Nabi besar Muhammad SAW beserta seluruh umatnya.

Skripsi yang berjudul *Optimasi Pembentukan Senyawa Tiosianat Sebagai Dasar Pembuatan Tes Kit Sianida* ini disusun sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya. Penyusunan skripsi ini tak lepas dari bantuan yang diberikan oleh berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Hermin Sulistyarti dan Dr. Ani Mulyasuryani, MS. selaku dosen pembimbing I dan II atas segala bimbingan, pengarahan dan kesabaran yang diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini
2. Ir. Adam Wiryawan, MS. selaku dosen penasihat akademik yang telah memberikan bimbingan selama kuliah
3. M. Farid Rahman, S.Si., M.Si. selaku Ketua Jurusan Kimia yang telah memberikan fasilitas kepada penulis untuk mengadakan penelitian di seluruh laboratorium kimia.
4. Abah dan Umi tercinta, sikembar tersayang, serta adindaku tersayang terima kasih atas semua doa, semangat, perhatian dan kasih sayangnya selama ini.
5. Teman-temanku Kimia 2004 yang baik dan semua pihak yang telah membantu tersusunnya skripsi ini yang tidak bisa saya sebutkan satu persatu, terima kasih telah banyak membantu dan saling berbagi selama ini.

Penulis menyadari bahwa tulisan ini masih banyak kekurangan dan jauh dari sempurna, sehingga kritik dan saran diharapkan dari pembaca. Semoga tulisan ini dapat bermanfaat bagi pemerhati Kimia dan pembaca sekalian, khususnya penulis.

Malang, Januari 2009
Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	2
1.4 Tujuan Penelitian	2
1.5 Manfaat Penelitian	2
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Sianida	3
2.2 Tiosianat	4
2.3 Destilasi.....	4
2.3.1 Destilasi Sianida	4
2.3.2 Sianida Bebas	5
2.3.3 WAD (Weak Acid Dissociable) Sianida ...	5
2.3.4 Sianida Total	5
2.4 Metode Penentuan Sianida	6
2.4.1 Analisis Kualitatif sianida	6
2.4.1.1 Identifikasi dengan Besi(III) Tiosianat	6
2.4.1.2 Identifikasi dengan Tembaga(II) Sulfida	6
2.4.2 Analisis Kuantitatif Sianida	7
2.4.2.1 Titrimetri	7
2.4.2.2 Potensiometri	7

2.4.2.3 Spektrofotometer	8
2.5 Kompleks Besi(III) Tiosianat	9

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	11
3.2 Bahan Penelitian	11
3.3 Alat Penelitian	11
3.4 Tahapan Penelitian	11
3.5 Prosedur Kerja	11
3.5.1 Preparasi Sampel Gadung.....	11
3.5.2 Penentuan Pengaruh Pemanasan Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat	12
3.5.3 Penentuan Pengaruh Reagen Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat	12
3.5.3.1 Penentuan Berat PbS	12
3.5.3.2 Penentuan Volume HCl	12
3.5.3.3 Penentuan Volume HNO ₃	13
3.5.3.4 Penentuan Volume Penambahan FeCl ₃ dalam suasana asam	13
3.5.3.4.1 Penentuan Penambahan Volume FeCl ₃ dengan HCl	13
3.5.3.4.2 Penentuan Penambahan Volume FeCl ₃ dengan HNO ₃	13
3.5.4 Pembuatan Komparator Kolorimetri Melalui Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat	13
3.5.5 Pembuatan Kurva Standar Sianida	14
3.5.6 Validasi Kolorimetri.....	14
3.4.6.1 Destilasi Sampel Gadung.....	14
3.4.6.2 Penentuan Kadar Sianida Dalam Gadung Dengan Metode Kolorimetri	14

3.5.6.3. Penentuan Kadar Sianida Dalam Gadung Dengan Metode Spektrofotometri UV	15
3.5.7 Analisa Data.....	15
3.5.7.1 Analisa Grafik dan Regresi Linier	15
3.5.8 Uji Presisi dan Akurasi	15
3.5.9 Uji t	16
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Penentuan Kondisi Optimum Pembentukan Kompleks Besi(III) tiosianat.....	17
4.1.1 Penentuan Pengaruh Pemanasan Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat ...	17
4.1.2 Penentuan Jumlah Massa PbS.....	18
4.1.3 Penentuan Penambahan Volume FeCl ₃ Dalam Suasana Asam.....	19
4.2 Pembuatan Komparator Kolorimetri Melalui Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat	20
4.3 Validasi Kolorimetri	22
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	24
5.2 Saran	24
DAFTAR PUSTAKA	25
LAMPIRAN	28

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Diagram Spektrofotometer	8
Gambar 2.2 Kurva Hubungan Antara Konsentrasi Dengan Absorbansi	9
Gambar 4.1 Pengaruh Pemanasan Terhadap Pembentukan Tiosianat	17
Gambar 4.2 Penentuan Berat PbS	19
Gambar 4.3 Penentuan Pengaruh Penambahan FeCl_3 Terhadap Pembentukan kompleks Besi(III) Tiosianat dalam Suasana Asam.....	19
Gambar 4.4 Komparator Besi(III) Tiosianat	21
Gambar 4.5 Perbandingan Komparator Dengan Filtrat Gadung	23
Gambar L.4.1 Pengaruh Waktu Reaksi Pembentukan Tiosianat Dengan Pemanasan Terhadap Absorbansi Besi(III) Tiosianat	35
Gambar L.4.2.1 Kurva Penentuan Penambahan PbS	36
Gambar L.4.2.2 Pengaruh Asam (HCl) Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat .	37
Gambar L.4.2.3 Pengaruh Asam (HNO_3) Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat .	38
Gambar L. 4.2.4 Pengaruh Volume FeCl_3 Dalam Suasana Asam HNO_3	39
Gambar L.4.2.5 Pengaruh Volume FeCl_3 Dalam Suasana Asam HCl	40
Gambar L.4.3.1 Kurva Absorbansi Komparator Kolorimetri ..	41
Gambar L.4.3.2 Komparator Kolorimetri Dengan Berbagai Konsentrasi Sianida	41
Gambar L.4.4 Kurva Baku Metode Standar UV.....	42
Gambar L.4.5.2 Perbandingan Secara Visual Metode Kolorimetri Dengan Komparator	44

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1 Perbandingan Metode Kolorimetri Dengan Metode Spektrofotometri UV-Vis	23
Tabel L.2.1 Pengenceran Larutan Sianida Konsentrasi 1-50 ppm	31
Tabel L.3.2 Perbandingan Mol Sianida Dengan Mol FeCl_3	33
Tabel L.4.1 Lama Pemanasan Pembentukan SCN^-	35
Tabel L.4.2.1 Absorbansi PbS Pada Berbagai Variasi	36
Tabel L.4.2.2 Pengaruh Kondisi Asam (HCl) Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat	37
Tabel L.4.2.3 Pengaruh Kondisi Asam HNO_3 Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat	37
Tabel L.4.2.4 Pengaruh Penambahan Volume FeCl_3 Terhadap Pembentukan Kompleks Besi (III) Tiosianat Dalam Suasana Asam (HNO_3)	39
Tabel L.4.2.5 Pengaruh Penambahan Volume FeCl_3 Terhadap Pembentukan Kompleks Besi (III) Tiosianat Dalam Suasana Asam (HCl)	40
Tabel L.4.3 Komparator Besi (III) Tiosianat Pada Berbagai Konsentrasi Sianida	41
Tabel L.4.4 Hasil Pengukuran Siandia pada Berbagai Konsentrasi Dengan Metode UV.....	42
Tabel L.4.5.1 Absorbansi 5 mL Destilat Gadung Dengan menggunakan Metode Standar UV.....	43
Tabel L.4.5.2 Absorbansi Destilat Gadung Dengan Metode Kolorimetri	43

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 Preparasi Larutan	28
Lampiran 2 Perhitungan Dan Pembuatan Larutan	30
Lampiran 3 Reaksi Percobaan Pembentukan Tiosianat	32
Lampiran 4 Data Hasil Penelitian	35
Lampiran 5 Analisis Data	45
Lampiran 6 Uji Statistik Penentuan Pengaruh Pemanasan Terhadap Pembentukan Besi (III) tiosianat.....	47
Lampiran 7 Gambar Rangkaian Alat Mikro Distilasi.....	52



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sianida merupakan zat yang sangat beracun. Dalam darah, sianida berkompetisi dengan ion iodium dalam hal penyerapannya, sehingga iodium yang dikonsumsi tidak dapat digunakan oleh tubuh. Dalam tubuh, ion sianida langsung dinetralkan oleh sulfur (S) sehingga terbentuk ion tiosianat (SCN^-). Namun pembentukan ion tiosianat ini bisa mengganggu penyerapan iodium oleh kelenjar tiroid, yang bisa menyebabkan penyakit gondok (Purwantisari, 2007). Sianida biasanya terdapat pada umbi-umbian, seperti singkong, ketela pohon, ketela rambat dan gadung yang merupakan makanan favorit bagi sebagian besar masyarakat Indonesia. Karena itu sianida perlu diketahui keberadaannya. Metode yang telah ada untuk menentukan kuantitas dari sianida antara lain metode potensiometri, spektrofotometri dan titrimetri. Namun metode yang sudah ada tersebut membutuhkan ilmu yang lebih dalam pengaplikasiannya. Oleh karena itu, pada penelitian ini dibuat suatu metode yang mudah, murah dan cepat, sehingga masyarakat awam bisa mengetahui keberadaan sianida tanpa harus melalui badan yang berwenang seperti BPOM dan bahaya keracunan di masyarakat dapat dihindari.

Tes kit sianida merupakan suatu kit yang dengan mudah dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya sianida. Tes kit yang dibuat ini berdasarkan suatu metode yaitu metode kolorimetri. Metode ini didasarkan pada pembentukan warna yang akan menyebabkan intensitas seiring dengan konsentrasi yang dipakai oleh suatu komponen. Wilmot, *et al* (1996) menunjukkan bahwa sianida dengan adanya timbal (II) sulfida bisa diubah menjadi tiosianat yang dapat membentuk kompleks berwarna merah dengan ion besi (III). Ini sangat memungkinkan sebagai dasar pembuatan kit sianida. Dari pembuatan tes kit yang pernah dilakukan sebelumnya (Haidi Marlina), dilaporkan bahwa intensitas warna yang dihasilkan dari kompleks $[(\text{FeSCN})]^{2+}$ masih belum bisa membedakan kandungan sianida dengan konsentrasi kecil. Pada penelitian sebelumnya dilakukan pemanasan selama 5 menit, hal ini bertujuan untuk meningkatkan kelarutan PbS sehingga terbentuk SCN^- yang optimal, akan tetapi dalam waktu 5 menit keseluruhan sulfida masih belum sepenuhnya bereaksi dengan CN^- membentuk SCN^- , sehingga adanya

pemanasan sangat mempengaruhi kelarutan dari PbS. Pada penelitian sebelumnya penambahan pengompleks FeCl_3 juga kurang optimal dan tidak direaksikan dalam suasana asam, sehingga kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ yang dihasilkan belum bisa mendeteksi kandungan sianida dalam konsentrasi kecil. Karena itu perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mendapatkan komparator tes kit sianida dengan waktu yang lebih singkat dan interval konsentrasi yang lebih rendah, sehingga mampu mendeteksi kandungan sianida dengan konsentrasi kecil.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka permasalahan yang akan diajukan dalam penelitian ini yaitu:

1. Bagaimana pengaruh pemanasan dan penambahan pereaksi PbS, reagen FeCl_3 , HNO_3 , dan HCl , terhadap pembentukan kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$?
2. Pada range berapakah konsentrasi CN^- dapat terbaca oleh komparator yang dibuat?
3. Bagaimana validitas metode kolorimetri dengan metode standar spektrofotometri UV?

1.3 Batasan Masalah

Sampel yang digunakan merupakan sampel alam berupa umbi-umbian.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini yaitu

1. Mengetahui pengaruh pemanasan dan pengaruh penambahan PbS, volume FeCl_3 dan suasana asam yang dipakai terhadap pembentukan kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.
2. Mengetahui kisaran konsentrasi CN^- yang dapat terbaca oleh komparator yang dibuat.
3. Mengetahui validitas metode kolorimetri dengan metode standar spektrofotometri UV.

1.5 Manfaat Penelitian

Komparator kolorimetri yang didapat dari penelitian ini diharapkan dapat dipakai sebagai kit untuk mengetahui kandungan sianida dalam jumlah yang sangat kecil dan cepat. Sehingga bahaya keracunan di masyarakat dapat dihindari.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sianida

Sianida adalah senyawa kimia yang mengandung gugus CN dengan ikatan rangkap tiga antara karbon dalam nitrogen. Sianida anorganik mengandung ion CN^- yang sangat beracun. 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 mengikatnya membentuk gas sianogen (NC-CN). Sianida lebih stabil dalam bentuk ionnya pada pH diatas 9, jika pH turun menyebabkan ion sianida berubah menjadi HCN. Saat pH 7,0 sekitar 95,5% sianida berada dalam bentuk HCN. Jika pH dibawah 7 seluruh sianida terlarut berada dalam bentuk HCN (Moran,1999).

Sianida merupakan zat yang sangat beracun yang secara alamiah terkandung dalam bahan-bahan makanan seperti tanaman ketela pohon, bambu, almond, dan sorgum. Bahkan sianida dapat ditemukan dalam buah-buahan, contohnya apel, pear, cherry, apricot, plum, lemon (Dreisbach, 1983). Sianida bereaksi melalui hubungan dengan atom besi ferri dari sitokrom oksidase yang mencegah pengambilan oksigen untuk pernafasan sel. Sianida cukup korosif diantara alkali lainnya, dapat menyebabkan kerusakan jaringan setempat yang tidak berhubungan dengan keracunan yang lebih umum melalui inhibisi enzim (Anonymous, 2008).

Sianida dari golongan alkali dan logam alkali tanah larut dalam air. Semua sianida merupakan senyawa dengan tingkat racun yang sangat tinggi. Asam bebasnya seperti HCN, mudah menguap dan sangat berbahaya (Vogel, 1979). Sianida mampu menjadi reagen pengompleks yang baik dan mampu membentuk kompleks dengan sebagian besar logam golongan transisi pada sistem periodik unsur (Barnes, *et al*, 1999).

Beberapa kompleks sianida merupakan kompleks yang sangat stabil dan sulit didekomposisi, antara lain besi, nikel dan kobalt. Karena itu sangat tidak mungkin untuk menganalisis sianida tanpa dilakukan tahapan pemisahan. Proses pemisahan yang umumnya dilakukan adalah distilasi, pervaporasi, ekstraksi pelarut dan kromatografi (Barnes, *et al*, 1999), mikrodifusi atau dialisis gas (Sulistiyarti, 1999). Selanjutnya dilakukan tahapan penentuan sianida.

Beberapa metode yang telah digunakan untuk penentuan sianida yaitu titrimetri, elektrokimia dan spektrofotometri.

2.2 Tiosianat

Tiosianat adalah ion yang terbentuk dari kombinasi antara sulfur, karbon dan nitrogen (Barnes, *et al*, 1999). Tiosianat yang terdapat dalam air berasal dari hasil ekstraksi emas dan perak. Sedangkan dalam tanah berasal dari penbuangan limbah industri. Tiosianat (SCN^-) akan membentuk senyawa yang sangat beracun yaitu sianogen klorida (CNCl), jika pada limbah yang mengandung tiosianat diklorinasi (Clasceri, *et al*, 1989). Tiosianat merupakan hasil detoksifikasi sianida makanan di dalam tubuh yang diekskresikan melalui urin. Spektra raman dari tiosianat kelihatannya menunjukkan bahwa ion $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ lebih baik dari pada $\text{S}=\text{C}=\text{N}-$ karena diamati suatu garis yang ditetapkan untuk rantai rangkap tiga dan tidak ada untuk rantai rangkap dua. Garam-garam akan ditulis sebagai, misalnya KSCN dan ion sebagai SCN^- (Vogel, 1979).

2.3 Destilasi

Destilasi merupakan metode pemisahan yang didasarkan pada perbedaan titik didih. Keberhasilan dari destilasi ditentukan oleh beberapa faktor, termasuk perbedaan tekanan uap (berhubungan dengan perbedaan titik didih) dari komponen jumlah/ukuran sampel dan peralatan yang dipakai (Pasto, *et al*, 1992) serta waktu destilasi (Geissman, 1959). Untuk mengatasi permasalahan destilasi senyawa dalam jumlah kecil, digunakan alat destilasi skala mikro yang disebut dengan proses mikrodistilasi (Pasto, *et al*, 1992).

2.3.1 Destilasi Sianida

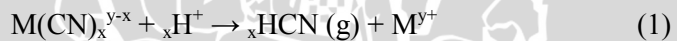
Prinsip dari destilasi pada pemisahan sianida yaitu pelepasan gas hidrogen sianida (HCN) dari sampel yang telah diasamkan (Clasceri, *et al*, 1989). Gas HCN ditampung dalam larutan NaOH . Konsentrasi sianida pada larutan bisa ditentukan dengan metode titrimetri (jika konsentrasi sianida lebih besar dari 1 mg/L), spektrofotometri (jika konsentrasi sianida lebih besar dari 20 $\mu\text{g/L}$), atau potensiometri (jika konsentrasi sianida 0,05 sampai 10 $\mu\text{g/L}$) (Clasceri, *et al*, 1989).

2.3.2 Sianida Bebas

Sianida bebas merupakan jumlah ion sianida dan HCN (Sulistiyarti, 1999). Senyawa sianida sederhana yang terlarut dalam air dapat dianalisa sebagai sianida bebas, misalnya HCN, KCN, NaCN, dan Ca(CN)₂. Sianida akan berubah menjadi gas HCN pada pH di bawah 9, semakin kecil pH semakin tinggi pembentukan gas HCN (Hagelstein, 1997).

2.3.3 WAD (*Weak Acid Dissociable*) Sianida

Weak Acid Dissociable (WAD) sianida meliputi ion sianida, HCN, kompleks siano kadmium, tembaga, nikel, perak, seng, kecuali besi (ferri dan ferro) (Sulistiyarti, 1999). Young and Jordan (2003) melaporkan bahwa kompleks sianida lemah dapat terdekomposisi pada pH 4-6 dengan membebaskan gas HCN. Sulistiyarti (1999) juga mengungkapkan bahwa penambahan buffer asetat pH 4,5 dan asam sulfat cukup untuk memecah sianida dari kompleksnya. Kondisi pH 4,5 bisa dideteksi dengan penambahan indikator metil merah yang bekerja pada kisaran pH 4,2- 6,3 dan menunjukkan perubahan merah ke kuning dari suasana asam ke basa (Basset, *et al*, 1994). Pemecahan kompleks WAD sianida dapat ditunjukkan pada persamaan (1) (Young and Jordan, 2003).



Keterangan: M adalah logam seng, kadmium, tembaga, nikel dan perak.

2.3.4 Sianida total

Sianida total meliputi seluruh spesies sianida yang terdapat dalam sampel termasuk kompleks siano kecuali kompleks emas, kobalt dan platina (Barnes, *et al*, 1999). Analisa sianida total biasanya dilakukan dengan penambahan berbagai reagen seperti asam sulfat, asam klorida atau asam fosfat dan bahan tambahan lain untuk memecah kompleks logam sianida seperti logam magnesium klorida, campuran magnesium klorida dan merkuri klorida atau perak nitrat (Sulistiyarti, 1999).

2.4 Metode Penentuan Sianida

2.4.1 Analisis kualitatif sianida

Secara kualitatif, sianida dapat diketahui keberadaannya dengan beberapa cara antara lain dengan pereaksi besi(III) klorida, tembaga(II) sulfida dengan pembentukan warna biru prusia.

2.4.1.1 Identifikasi dengan besi (III) tiosianat

Sianida dalam larutan dapat ditentukan secara kualitatif melalui pembentukan tiosianat. Tiosianat didapat dari persenyawaan langsung antara alkali sianida dengan belerang. Sedikit larutan amonium polisulfida ditambahkan pada kalium sianida yang ditaruh dalam cawan porselin dan keseluruhannya diuapkan sampai kering di dalam kamar asam. Hasil residunya mengandung alkali dan amonium tiosianat bersama polisulfida yang tersisa (Persamaan 2). Polisulfida akan hilang terurai dengan menambahkan beberapa tetes asam klorida, lalu ditambahkan satu sampai tiga tetes larutan besi (III) klorida. Segera terjadi pewarnaan merah-darah yang disebabkan oleh kompleks besi(III) tiosianat seperti terlihat pada reaksi 3 (Vogel, 1997).



Uji ini dapat dipakai meskipun terdapat sulfida atau sulfit, jika tiosianat dari semulanya ada, sianida itu harus diisolasi terlebih dahulu dengan mengendapkannya, misalnya sebagai seng sianida.

2.4.1.2 Identifikasi dengan tembaga(II) sulfida

Larutan sianida mudah melarutkan tembaga(II) Sulfida yang berwarna hitam dengan pembentukan ion tetrasianokuprat(I) yang tidak berwarna.



Uji ini paling baik digunakan diatas kertas saring atau kertas reaksi-tetes dan dapat juga dipakai meski ada ini klorida, bromida, iodida, heksasianoferat(II) dan (III). Taruh setetes suspensi tembaga sulfida yang baru saja dibuat di atas kertas saring (atau diatas

lempeng bercak) dan tambahkan setetes larutan uji. Warna hitam dari tembaga sulfida itu segera hilang (Vogel, 1997).

2.4.2 Analisis kuantitatif sianida

Beberapa metode yang biasa digunakan untuk menentukan sianida secara kuantitatif yaitu titrimetri, potensiometri, dan spektrofotometri

2.4.2.1 Titrimetri

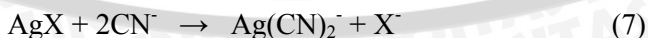
Penentuan sianida dapat dilakukan dengan metode titrasi argentometri. Titik akhir titrasi argentometri ini ditentukan berdasarkan pada kekeruhan akibat pengendapan perak sianida atau kompleks perak-perak sianida yang permanen seperti pada reaksi 5 dan 6 (Day and Underwood, 1990).



Standar perak nitrat digunakan untuk mentitrasi sianida dengan menggunakan indikator rhodamin. Titik akhir titrasi ditandai dengan terbentuknya warna merah salmon pada larutan. Konsentrasi AgNO_3 yang dipakai adalah 0,0192 N yang setara dengan 1 mg CN^-/mL , volume titran yang terpakai (dalam mL) akan sama dengan mg CN^- dalam sampel (Anonymous, 1997).

2.4.2.2 Potensiometri

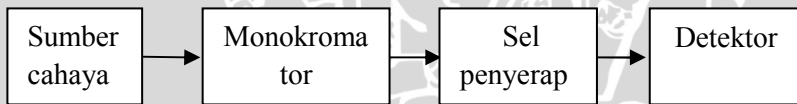
Potensiometri merupakan salah satu metode deteksi elektrokimia yang paling luas digunakan, yaitu dengan menggunakan elektroda selektif ion (ESI). Semua elektroda selektif ion halida dapat digunakan secara tidak langsung untuk mengukur konsentrasi sianida dengan mendeteksi ion halida yang berada pada 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 sebagai berikut (Sulistiyarti, 1999):



2.4.2.3 Spektrofotometri

Metode spektrofotometri memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan metode gravimetri maupun volumetri. Beberapa keunggulan yang didapat antara lain : metode spektrofotometri merupakan metode yang sederhana, lebih cepat analisisnya dan sampel yang digunakan dalam jumlah kecil dapat ditentukan dengan metode ini (Kholtof and Sandell, 1969). Metode spektrofotometri didasarkan pada interaksi antara energi radiasi elektromagnetik dengan molekul. Interaksi tersebut menyebabkan terjadinya penyerapan energi radiasi elektromagnetik, dimana serapan ini karakteristik atau spesifik untuk setiap molekul tersebut (Peter, *et al*, 1974).

Spektrofotometer terdiri dari bagian-bagian penting (Gambar 2.1) antara lain sumber cahaya (lampu deuterium atau lampu tungsten) yang berfungsi memberikan radiasi elektromagnetik pada daerah UV, monokromator berfungsi untuk menguraikan gelombang cahaya menjadi panjang gelombang yang sesuai dan detector yang akan mencatat intensitas cahaya yang ditransmisikan (Pavia, *et al*, 1996).



Gambar 2.1 Diagram Spektrofotometer

Dalam mempelajari serapan secara kuantitatif, berkas radiasi yang ditransmisikan diukur. Sinar radiasi yang diserap ditentukan dengan membandingkan intensitas dari cahaya masuk dengan intensitas cahaya yang diteruskan. Hukum yang menyatakan hubungan antara absorbansi radiasi dengan tabel medium penyerap dirumuskan oleh Lambert-Beer, sebagai :

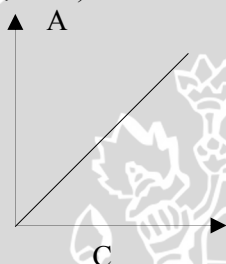
$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = a.b.c ; A = a. b. C \quad (8)$$

Dari rumus diatas, I_0 menyatakan intensitas cahaya masuk, I menyatakan intensitas cahaya yang diteruskan, A menyatakan absorbansi, a menyatakan absorpsivitas (gram/liter), b menyatakan tabel medium penyerap dan c menyatakan konsentrasi zat terukur. Nilai a bergantung pada cara menyatakan konsentrasi zat c . Jika konsentrasi dinyatakan dalam mol/liter, maka a diberi lambang ϵ dan

disebut sebagai koefisien absorpsi molar atau absorpsivitas molar. koefisien absorpsi molar didefinisikan sebagai koefisien spesifik untuk konsentrasi 1 mol per liter dan tebal medium penyerap 1 cm, dan dirumuskan sebagai (Sastrohamidjojo, 1991):

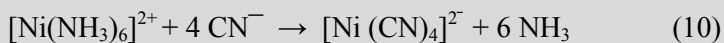
$$\epsilon = \frac{A}{b \cdot c} \quad (9)$$

Secara teoritis terdapat hubungan linier antara absorbansi terhadap konsentrasi. Apabila dilakukan pengukuran absorbansi beberapa larutan standart pada konsentrasi tertentu maka akan diperoleh kurva linier yang disebut kurva baku. Kurva hubungan antara absorbansi (A) dan konsentrasi (C) terlihat pada Gambar 2.2 (Kennedy, 1984).



Gambar 2.2 Kurva hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi

Metode spektrofotometri dalam penentuan sianida yang direkomendasikan oleh APHA adalah meliputi penggunaan reagen kloramin-T dan piridin-asam barbiturat. Sianida (CN^-) dari distilat yang alkalis dikonversikan ke CNCl melalui reaksi dengan kloramin-T. CNCl membentuk warna merah ungu dengan penambahan reagen piridin asam-asam barbiturat. Absorbansi larutan diukur pada 578nm (Clesceri, *et al*, 1989). Selain itu metode spektrofotometri juga bisa didasarkan pada pembentukan kompleks tetrasianonikelat(II) yang dapat dideteksi pada panjang gelombang 267 nm, dengan reaksi 10 (Sulistiyarti, 1999).



2.5 Kompleks Besi(III) tiosianat

Tiosianat merupakan senyawa baik organik maupun anorganik yang mengandung SCN^- dan merupakan turunan asam tiosianat,

HSCN. HSCN dapat berada dalam dua bentuk yaitu H-S-C≡N dan S=C=N-H disebut asam isotiosianat (Moran, 1999). Spektra raman dari tiosianat kelihatannya menunjukkan bahwa ion -S-C≡N lebih baik dari pada S=C=N-, karena diamati dari suatu garis yang ditetapkan untuk rantai rangkap tiga dan tidak ada untuk rantai rangkap dua. Garam-garam akan ditulis sebagai, misalnya KSCN dan ion sebagai SCN⁻ (Vogel, 1979).

Tiosianat organik mirip dengan sianida dan halida karena sebagian besar garamnya larut dalam air (kecuali Pb, Hg, Ag dan Cu) (Parker, *et al*, 1992). Dengan logam tiosianat bereaksi membentuk kompleks logam tiosianat. Kompleks besi(III) tiosianat dibentuk dengan adanya besi(III) dalam suasana yang sedikit asam, terjadi pewarnaan merah tua yang disebabkan pembentukan sejumlah kompleks secara bertahap (Vogel, 1979) (Persamaan 11-16). Warna merah yang disebabkan pembentukan sejumlah kompleks besi(III) tiosianat diukur serapannya pada panjang gelombang 450–560 nm.



Besi(III) bereaksi dengan tiosianat untuk menghasilkan sederet senyawa yang berwarna merah tua. Tergantung pada konsentrasi tiosianat, pada konsentrasi tiosianat yang rendah spesi berwarna yang melimpah adalah $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, dan pada konsentrasi tiosianat yang tinggi, rumusnya adalah $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Dalam penentuan kolorimetri haruslah digunakan tiosianat yang berlebih, karena kelebihan ini akan meningkatkan intensitas dan juga kemandapan warna. Asam kuat (asam klorida ataupun asam nitrat konsentrasi 0,05-0,5 M) harus ada untuk menekan hidrolisis. Asam sulfat tidak disarankan karena ion sulfat mempunyai kecenderungan untuk membentuk kompleks dengan besi(III) (Vogel, 1991).

Penentuan tiosianat dilakukan dengan metode kolorimetri. Tiosianat yang terklorinasi akan membentuk CNCl atau sianogen klorida yang sangat beracun. Pada pH asam ion Fe^{3+} dan tiosianat membentuk warna merah, sehingga dapat digunakan untuk penentuan tiosianat secara kolorimetri (Clesceri, *et al*, 1989).

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan di laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya Malang mulai bulan Maret sampai Juni 2008.

3.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah PbS, FeCl₃.6H₂O, KCN, NaOH, H₂SO₄ ($\rho=1,84$ kg/L, 96%), NiCl₂.6H₂O, NH₄Cl, NH₃ ($\rho=0,91$ g/mL, 25%), HNO₃ pekat 65% ($\rho=1,42$ g/mL, Mr=63 g/mol), HCl pekat 37% ($\rho=1,19$ g/mL, Mr=36,5 g/mol), indikator PP, akuades.

3.3 Alat Penelitian

Peralatan yang dipakai antara lain adalah seperangkat alat gelas, spektrofotometer UV, spectronic-20, waterbath, pompa vakum, neraca analitis. Seperangkat alat mikrodestilator yang terdiri dari mantel pemanas, labu alas bulat 50 mL, kondensor Allihn 30 cm, tabung penampung 50 mL, labu penghisap 100 mL, katup dan pipa penghubung.

3.4 Tahapan Penelitian

1. Preparasi sampel gadung
2. Penentuan pengaruh pemanasan terhadap pembentukan kompleks Besi(III) tiosianat
3. Penentuan pengaruh konsentrasi reagen terhadap pembentukan kompleks Besi(III) tiosianat
4. Pembuatan komparator kolorimetri melalui pembentukan kompleks Besi(III) tiosianat
5. Pembuatan kurva standar sianida
6. Validasi kolorimetri
7. Analisa data

3.5 Prosedur Kerja

3.5.1 Preparasi Sampel Gadung

Gadung mentah ditimbang sebanyak 5 g, ditambahkan ± 20 tetes NaOH 10^{-2} M, kemudian ditumbuk hingga halus dengan

menggunakan mortar. Gadung yang telah dihaluskan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu takar 100 mL, diencerkan dengan NaOH 10^{-2} M sampai tanda batas dan dihomogenkan. Setelah itu dilakukan sentrifugasi terhadap campuran larutan tersebut kemudian disaring dengan menggunakan kertas Whatman sehingga didapatkan larutan jernih yang digunakan sebagai sampel.

3.5.2 Penentuan Pengaruh Pemanasan Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat

Ditimbang sebanyak 80 mg PbS dimasukkan tabung reaksi, ditambahkan 5 mL larutan sianida 50 ppm, kemudian ditutup dengan aluminium foil dan dipanaskan dalam waterbath pada suhu 60° C dengan variasi waktu 5; 10; 15; 20; 25; 30; dan 35 menit. Kemudian disaring, filtrat ditambah dengan 0,25 mL HNO₃ 2 M, kemudian ditambahkan FeCl₃ $4,1 \times 10^{-4}$ M 3,5 mL dikocok dan diamati perubahan warnanya, kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 455 nm menggunakan spectronic-20.

3.5.3 Penentuan Pengaruh Reagen Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat

3.5.3.1 Penentuan Berat PbS

Dipipet sebanyak 10 mL larutan sianida 50 ppm, dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Kemudian ditambahkan PbS dengan variasi berat 5; 10; 20; 30; 40; 60; 80; dan 100 mg PbS, setelah itu dipanaskan selama 5 menit pada waterbath pada suhu 60° C. Larutan hasil pemanasan disaring, kemudian filtrat ditambahkan 0,5 mL larutan FeCl₃ $4,1 \times 10^{-4}$ M. Kemudian dibaca absorbansinya menggunakan spectronic-20 pada panjang gelombang maksimum 455 nm.

3.5.3.2 Penentuan Volume HCl

Dipipet 1 mL larutan sianida 50 ppm dimasukkan tabung reaksi, kemudian ditambahkan 80 mg PbS setelah itu dipanaskan pada suhu 60° C selama 5 menit. Larutan hasil pemanasan disaring kemudian ditambah 0,25 ; 0,5; 1; 1,5; 2,0 mL larutan HCl 2 M pada tabung berbeda. Ditambahkan 6 mL larutan FeCl₃ $4,1 \times 10^{-4}$ M, kemudian ditambah akuades sampai volumenya 10 mL, diamati perubahan warnanya setelah itu diukur absorbansinya menggunakan spectronic-20 pada panjang gelombang 455 nm.

3.5.3.3 Penentuan Volume HNO₃

Dipipet 1 mL larutan sianida 50 ppm dimasukkan tabung reaksi, kemudian ditambahkan 80 mg PbS setelah itu dipanaskan pada suhu 60°C selama 5 menit. Larutan hasil pemanasan disaring kemudian ditambah 0,25 ; 0,5; 1; 1,5; 2,0 mL larutan HNO₃ 2 M pada tabung berbeda. Ditambahkan 6 mL larutan FeCl₃ 4,1 x 10⁻⁴ M, kemudian ditambah akuades sampai volumenya 10 mL, diamati perubahan warnanya setelah itu diukur absorbansinya menggunakan spectronic-20 pada panjang gelombang 455 nm.

3.5.3.4 Penentuan Pengaruh Penambahan Volume FeCl₃ Dalam Suasana Asam

3.5.3.4.1 Penentuan Volume FeCl₃ dalam HCl

Dipipet larutan sianida 50 ppm 1 mL, ditambahkan PbS 80 mg, setelah itu dipanaskan pada suhu 60°C selama 5 menit. Larutan hasil pemanasan disaring, kemudian ditambahkan 0,25 mL larutan HCl 2 M. Ditambahkan 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 mL larutan FeCl₃ 4,1 x 10⁻⁴ M pada tabung berbeda, kemudian ditambahkan akuades sampai volume 10 mL, setelah itu diukur serapannya menggunakan spectronic-20 pada panjang gelombang maksimum 455 nm.

3.5.3.4.2 Penentuan Volume FeCl₃ dalam HNO₃

Dipipet larutan sianida 50 ppm 1 mL, ditambahkan PbS 80 mg, setelah itu dipanaskan pada suhu 60°C selama 5 menit. Larutan hasil pemanasan disaring, kemudian ditambahkan 0,25 mL larutan HCl 2 M. Ditambahkan 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 mL larutan FeCl₃ 4,1 x 10⁻⁴ M pada tabung berbeda, kemudian ditambahkan akuades sampai volume 10 mL, setelah itu diukur serapannya menggunakan spectronic-20 pada panjang gelombang maksimum 455 nm.

3.5.4 Pembuatan Komparator Kolorimetri Melalui Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat

Ditimbang sebanyak 80 mg PbS dimasukkan tabung reaksi, ditambahkan 5 mL larutan sianida dengan variasi konsentrasi 1, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40 dan 50 ppm, kemudian ditutup dengan aluminium foil dan dipanaskan dalam waterbath pada suhu 60°C selama 25 menit. Kemudian disaring, filtrat ditambah dengan 0,25 mL HNO₃ 2 M, kemudian ditambahkan FeCl₃ 4,1 x 10⁻⁴ M 3,5 mL dikocok dan diamati perubahan warnanya, kemudian diukur absorbansinya menggunakan spectronic 20 pada panjang gelombang

455 nm. Komparator kolorimetri yang didapat kemudian difoto dari arah kiri ke kanan.

3.5.5 Pembuatan Kurva Standar Sianida

Larutan sianida dengan konsentrasi 0,0 ; 4,0 ; 6,0; 8,0 ; 10,0 ; 12,0; 14,0 ; 16,0; 18,0; 20,0 ppm dipipet 5mL, dimasukkan pada tabung reaksi berbeda. Kemudian ditambah dengan 5 mL larutan $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 4×10^{-3} M dan diukur serapannya menggunakan spektrofotometri UV pada panjang gelombang maksimum 267 nm. Dibuat grafik hubungan antara konsentrasi larutan (sb X) terhadap serapan larutan (sb Y).

3.5.6 Validasi Kolorimetri

3.5.6.1 Destilasi Sampel Gadung

Sampel gadung dipipet 10 mL dimasukkan ke dalam labu alas bulat 50 mL, sementara itu penampung diisi dengan 5 mL larutan NaOH 1M dan diencerkan sampai rongga di dalamnya tercelup agar gas HCN yang terbentuk langsung tertampung dalam larutan NaOH. Labu alas bulat dan tempat penampung dirangkaikan dengan alat mikro destilas, selanjutnya vakum dinyalakan (katup diatur 1-2 gelembung/detik). Ditambahkan 1,5 mL H_2SO_4 7 M kedalam labu alas bulat melalui thistle tube. Selanjutnya mantel pemanas dan aliran air dalam kondensor dinyalakan, larutan didestilasi dalam selang waktu 20 menit. Setelah waktu destilasi tercapai, mantel pemanas dimatikan tapi pompa vakum tetap dinyalakan untuk beberapa saat untuk memaksimalkan penampungan sisa gas HCN yang mungkin ada. Setelah pompa vakum mati, larutan NaOH yang mengandung siandia dipindahkan secara kuantitatif kedalam labu ukur 25 mL dan diencerkan sampai volume 25 mL.

3.5.6.2 Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung Dengan Metode Kolorimetri

Ditimbang sebanyak 80 mg PbS dimasukkan tabung reaksi, ditambahkan 5 mL larutan sampel gadung, kemudian ditutup dengan alumunium foil dan dipanaskan dalam waterbath pada suhu 60°C selama 25 menit. Kemudian disaring, filtrat yang diperoleh ditambah dengan 0,25 mL HNO_3 2 M, kemudian ditambahkan FeCl_3 $4,1 \times 10^{-4}$ M 3,5 mL dikocok dan diamati perubahan warnanya, kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 455 nm menggunakan spectronic-20. Hasil pengukuran kemudian diplotkan

pada persamaan regresi linier pada komparator kolorimetri. Sehingga dapat diketahui kadar sianida yang terkandung.

3.5.6.3 Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung Dengan Metode Spektrofotometri UV

Metode spektrofotometri UV merupakan metode standar yang digunakan untuk perbandingan dengan metode kolorimetri. Penentuan sianida dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan sampel gadung yang telah ditambahkan dengan ammonium nikelat pada panjang gelombang 267 nm. Hasil pengukuran kemudian diplotkan pada sumbu X dalam kurva baku yang dibuat. Sehingga dapat diketahui kadar sianida yang terkandung.

3.5.7 Analisa Data

3.5.7.1 Analisa Grafik dan Regresi Linier

Dalam pembuatan kurva standart antara konsentrasi sianida terhadap absorbansi digunakan persamaan regresi:

$$y = a x$$

Dimana y adalah absorbansi (A), sedangkan x menyatakan konsentrasi sianida. harga a dapat dihitung dengan persamaan:

$$a = \frac{\sum XiYi}{\sum Xi^2}$$

Sedangkan untuk menghitung koefisien korelasi (r) dari persamaan regresi tersebut digunakan persamaan :

$$r = \frac{\sum XiYi}{\sqrt{\sum Xi^2 \sum Yi^2}}$$

Koefisien korelasi digunakan untuk menyatakan ketepatan rata-rata semua titik koordinat pada kurva standart terhadap garis linier yang diperoleh dari persamaan regresi.

3.5.8 Uji Presisi dan Akurasi

Uji presisi dapat dilakukan dengan menentukan persen presisi berdasarkan persamaan berikut:

$$SD = \left[\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (17)$$

$$\%CV = \frac{SD \times 100}{x} \quad (18)$$

$$\%presisi = 100\% - \%CV \quad (19)$$

Sedangkan untuk uji akurasi dapat dilakukan dengan menentukan persen akurasi berdasarkan persamaan berikut:

$$\%kesalahan = \frac{\bar{x} - x_i}{x} \times 100\% \quad (20)$$

$$\%akurasi = 100\% - \%kesalahan \quad (21)$$

Keterangan:

SD = simpangan baku

n = jumlah sampel

x_i = nilai data sampel ke i

\bar{x} = rata-rata sampel yang diperoleh dari pengukuran

CV = koefisien variansi

3.5.9 Uji t

Uji t (keberartian) dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode memiliki selisih yang berarti. Hipotesis nol (H_0) menyatakan bahwa kedua metoda memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata (Miller and Miller, 1991). Uji t dilakukan berdasarkan persamaan 23 dan 24.

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (22)$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (23)$$

Keterangan:

n = jumlah pengulangan

s_1 = standar deviasi metode ke-1

s_2 = standar deviasi metode ke-2

\bar{x}_1 = nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode ke-1

\bar{x}_2 = nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode ke-2

BAB IV

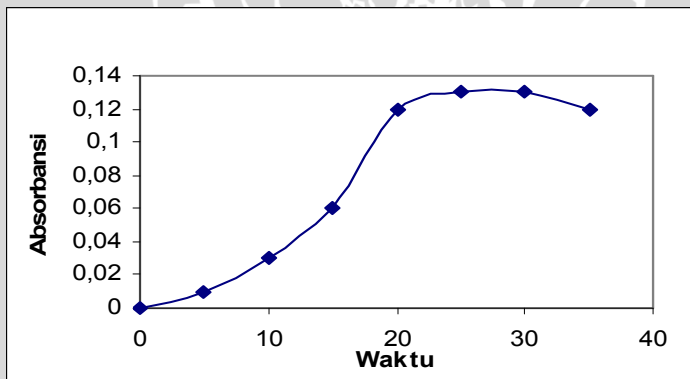
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penentuan Kondisi Optimum Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat

4.1.1 Penentuan Pengaruh Pemanasan Terhadap Pembentukan Kompleks Besi(III) tiosianat

Pemanasan dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh pemanasan terhadap pembentukan tiosianat, karena mengingat pada penelitian yang dilakukan sebelumnya pembentukan SCN^- tanpa pemanasan dicapai dalam waktu 40 menit, maka dilakukan optimasi dengan pemanasan, sehingga dapat mempersingkat waktu pembentukan SCN^- .

PbS pada suhu kamar (tanpa pemanasan) ada dalam bentuk padatnya, tidak mudah larut dalam air ($K_{sp} 3.10^{-29}$), sehingga pembentukan SCN^- oleh PbS tidak sempurna. Oleh karena itu maka dilakukan pemanasan yang dapat meningkatkan kelarutan PbS untuk memperoleh terbentuknya SCN^- yang sempurna dan nantinya direaksikan dengan Fe^{3+} membentuk kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ yang optimal (Vogel, 1979).



Gambar 4.1 pengaruh pemanasan terhadap pembentukan tiosianat

Penentuan lama pembentukan SCN^- dengan pemanasan pada Gambar 4.1 menunjukkan bahwa pemanasan selama 5 menit sudah dapat membentuk tiosianat yang memberikan serapan (0,01), yang masih meningkat pada pemanasan berikutnya, yaitu 10 menit. Nilai

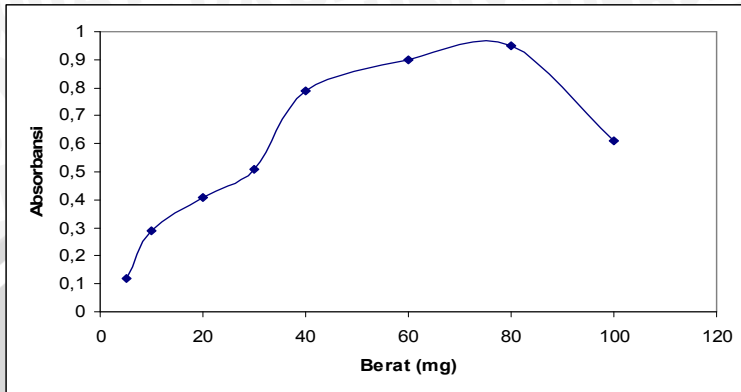
absorbansi tertinggi didapat pada pemanasan selama 25 dan 30 menit yang memberikan serapan yang sama yaitu 0,13. Dengan demikian, proses pemanasan yang dilakukan dapat mempercepat proses pembentukan SCN^- oleh PbS. Namun dengan semakin bertambahnya waktu pemanasan, menyebabkan absorbansi semakin menurun. Menurunnya nilai absorbansi diduga disebabkan oleh terbentuknya koloid. Karena dengan pemanasan yang berlebih akan menyebabkan larutan menjadi jenuh, dan pada saat larutan dibiarkan pada suhu ruang sangat memungkinkan terbentuknya koloid. Keberadaan koloid dalam larutan sangat mengganggu pengukuran, karena pada saat dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer maka berkas cahaya yang dilewatkan pada larutan akan terhamburkan yang disebabkan oleh terpantulnya cahaya oleh partikel-partikel yang tersuspensi dalam larutan, sehingga menyebabkan absorbansi yang terbaca akan kecil.

Dari hasil analisis ragam diperoleh hasil bahwa $F_{\text{hit}} > F_{\text{tab}}$ sehingga dapat disimpulkan bahwa pada penentuan pengaruh pemanasan terhadap pembentukan tiosianat untuk waktu pemanasan 30 dan 35 menit berbeda nyata dengan kesalahan 1%.

4.1.2 Penentuan Jumlah Massa PbS

Penambahan pereaksi PbS pada pembentukan tiosianat ini didasarkan pada perhitungan stoikiometri pada Lampiran 3.1 maka untuk membentuk SCN^- , diperlukan minimal $1,575 \times 10^{-4}$ mol PbS yaitu sebanyak 80 mg PbS. Agar pembentukan SCN^- dapat sempurna maka perlu dipelajari pengaruh penambahan jumlah PbS yang ditambahkan. Jumlah massa PbS yang diamati adalah sebanyak 5 sampai 100 mg. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.2.

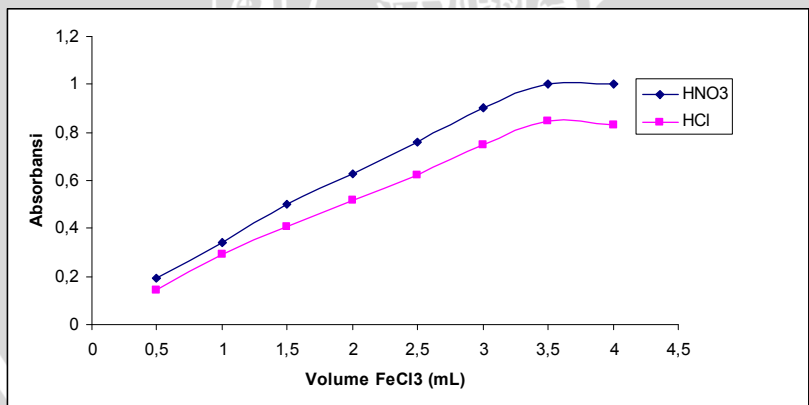
Gambar 4.2 menunjukkan bahwa nilai absorbansi cenderung naik seiring dengan berat PbS yang ditambahkan, hal ini disebabkan jumlah S_2^{2-} yang dihasilkan dari PbS belum cukup untuk bereaksi dengan CN^- membentuk SCN^- yang optimal. Nilai serapan maksimum diperoleh pada penambahan berat PbS 80 mg, dimana pada penambahan berat PbS sebanyak 80 mg pembentukan SCN^- telah tercapai secara optimum. Dengan demikian untuk mendapatkan kesempurnaan reaksi CN^- menjadi SCN^- , maka jumlah PbS yang ditambahkan harus melebihi jumlah mol PbS hasil dari perhitungan stoikiometri.



Gambar 4.2 Optimasi Berat PbS

4.1.3 Pengaruh Penambahan Volume FeCl_3 Dalam Suasana Asam

Optimasi penambahan volume FeCl_3 dilakukan dalam suasana asam, karena mengingat pembentukan kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ dibentuk dengan adanya Besi(III) dalam suasana asam (Vogel, 1979). Asam yang digunakan untuk optimasi yaitu HCl dan HNO_3 dengan volume dan konsentrasi yang sama antara keduanya yaitu sebesar 2 M, sedangkan untuk volume FeCl_3 yang diamati sebanyak 1 sampai 4 mL. Hasil yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Penentuan Pengaruh penambahan FeCl_3 terhadap pembentukan kompleks $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ dalam suasana asam

Gambar 4.3 menunjukkan bahwa suasana asam yang dihasilkan dari HNO_3 memberikan nilai absorbansi yang cenderung meningkat sampai pada penambahan 3,5 mL FeCl_3 , hal ini disebabkan absorbansi kompleks yang terbentuk semakin besar dikarenakan penambahan FeCl_3 berbanding lurus dengan hasil kompleks sampai tercapai titik optimum yaitu pada penambahan volume FeCl_3 3,5 mL. Sehingga semakin banyak FeCl_3 yang ditambahkan, maka kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ yang dihasilkan juga akan semakin banyak. Sedangkan dengan penambahan FeCl_3 yang selanjutnya tidak menunjukkan perubahan absorbansi pada kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Hal ini dikarenakan telah terbentuknya kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ yang optimal, sehingga pada penambahan volume FeCl_3 selanjutnya tidak akan menaikkan nilai absorbansi yang berarti.

Suasana asam yang dihasilkan dari HCl memberikan nilai absorbansi lebih kecil dari pada ketika ditambahkan HNO_3 dan cenderung menurun pada penambahan HCl lebih dari 3,5 mL, hal ini disebabkan sifat keasaman HCl yang terbentuk semakin kuat, jika volume HCl yang ditambahkan semakin banyak maka suasana asam yang dihasilkan juga semakin tinggi. Disamping alasan tersebut juga bisa ditinjau dari aturan person yang menyatakan bahwa asam kuat akan cenderung memilih basa kuat untuk bereaksi (Day, 1993). Penambahan HCl untuk membentuk suasana asam memberikan serapan yang lebih kecil daripada HNO_3 , hal ini dikarenakan ketika penambahan HCl, Fe^{3+} yang mempunyai sifat asam kuat ada kecenderungan memilih Cl^- dari HCl yang bersifat basa kuat untuk bereaksi dari pada SCN^- yang bersifat basa lemah, sehingga kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ yang terbentuk sedikit. Sedangkan dengan penambahan HNO_3 , NO_3^- bersifat antara basa kuat dan lemah sehingga kemampuan Fe^{3+} untuk berikatan dengan SCN^- untuk membentuk kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ lebih banyak daripada kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ yang dihasilkan dari HCl. Sehingga suasana asam yang ditimbulkan HNO_3 lebih optimal untuk membentuk kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, oleh karena itu HNO_3 dipakai pada perlakuan berikutnya.

4.2 Pembuatan Komparator Kolorimetri Melalui Pembentukan Kompleks Besi(III) Tiosianat

Komparator Besi(III) tiosianat dibuat setelah diperoleh kondisi optimum dalam reaksi pembentukan tiosianat, yaitu dengan pemanasan 25 menit dan dengan penambahan PbS seberat 80 mg,

komparator kolorimetri dibuat dengan pemotretan kompleks-kompleks Besi(III) tiosianat yang terbentuk dari sianida dengan konsentrasi yang berbeda.

Hasil yang diperoleh dari komparator ditunjukkan pada Gambar 4.4 sedangkan nilai absorbansi yang terukur dapat dilihat pada Lampiran 4.3 Nilai absorbansi Besi(III) tiosianat meningkat dengan bertambahnya konsentrasi sianida. Dari hasil komparator yang diamati secara visual, terlihat beda intensitas warna yang dihasilkan oleh kompleks pada masing-masing konsentrasi sianida, dimana semakin besar konsentrasi sianida maka semakin merah intensitas warna larutan kompleks Besi(III) tiosianat yang didapat. Sianida dengan konsentrasi 1 ppm sudah dapat menunjukkan perbedaan intensitas warna yang dihasilkan oleh blanko. Intensitas warna yang dihasilkan oleh kompleks $[\text{FeSCN}]^{2+}$ dengan konsentrasi 1, 3, dan 5 ppm masih belum memberikan perbedaan intensitas warna yang nyata, sehingga secara visual sulit untuk membedakan sampel sianida dengan konsentrasi 1-5 ppm, meskipun dalam pengukuran mengalami peningkatan nilai absorbansi. Perbedaan intensitas warna yang nyata baru terlihat pada konsentrasi sianida 8 dan 10 ppm dimana mulai terbentuk kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ secara optimal, kemudian kenaikan intensitas warna terlihat pada konsentrasi sianida 15 dan 20 ppm yang berasal dari kompleks $[\text{FeSCN}_2]^+$, yang tampak berbeda intensitas warnanya dengan 10 ppm sianida. Intensitas warna yang dapat dibedakan berikutnya adalah intensitas warna dari 30, 40 dan 50. Dimana pada konsentrasi tersebut terbentuk kompleks $[\text{FeSCN}_4]$, $[\text{FeSCN}_5]^{2-}$ dan $[\text{FeSCN}_6]^{3-}$.



Gambar 4.4 Komparator Besi(III) tiosianat dengan variasi konsentrasi (dari kiri ke kanan) : 0,1, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50 ppm

Dengan demikian komparator yang dihasilkan ini memungkinkan untuk dapat digunakan sebagai kit sianida dengan cara membandingkan sampel sianida dengan komparator sianida, dimana intensitas warna dari sampel sianida yang tepat sama atau

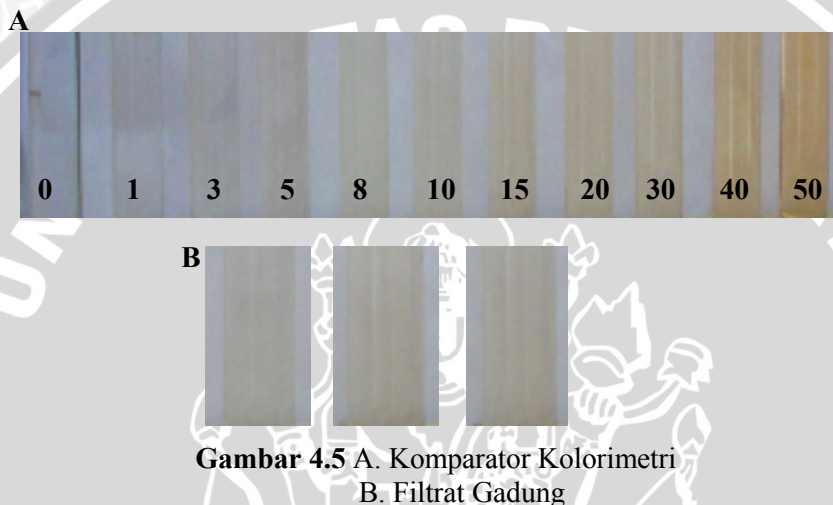
mendekati intensitas warna dari kompleks Besi(III) tiosianat, menunjukkan kandungan sianida yang terdapat dalam sampel. Mengingat penggunaan komparator ini didasarkan pada pembentukan warna (sesuai pada Gambar 4.4), maka sampel yang akan dianalisis harus tidak memiliki warna, karena dapat mengganggu intensitas warna dari kompleks Besi(III) tiosianat yang dihasilkan. Apabila sampel yang diuji berwarna, maka terlebih dahulu harus menghilangkan warna pada sampel yang akan dianalisis untuk mendapatkan hasil analisis yang sempurna.

4.3 Validasi Kolorimetri

Validasi teskit dilakukan bertujuan untuk mengetahui tingkat keakuratan kolorimetri yang dibuat dalam mendeteksi adanya sianida yang terkandung dalam suatu sampel. Pada uji validitas dibuat kurva standar untuk dijadikan sebagai dasar untuk menentukan konsentrasi sianida dalam sampel gadung. Untuk mengaplikasikan kolorimetri yang telah dibuat maka kolorimetri tersebut digunakan untuk pengukuran kadar sianida dalam sampel gadung yang merupakan salah satu sampel alam yang banyak mengandung sianida. Tetapi, penentuan kadar sianida dengan metode kolorimetri ini masih perlu dibandingkan dengan metode standart yaitu 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 5. Dari uji t dan pengukuran sampel gadung dengan menggunakan metode spektrofotometri UV dan kolorimetri maka didapatkan data seperti pada Tabel 4.1. Berdasarkan Tabel 4.1 dinyatakan bahwa $t_{hitung} < t_{tabel}$ yang menunjukkan bahwa metode kolorimetri memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode spektrofotometri UV. Hal tersebut membuktikan bahwa kedua metode tersebut memiliki presisi dan akurasi yang tinggi. Data ini kemudian ditunjang dengan pengamatan secara visual, gambar secara visual disajikan pada Gambar 4.5. Secara visual kandungan sianida dalam sampel gadung jika dibandingkan dengan kolorimetri masih belum bisa memberikan informasi kandungan sianida secara pasti, dari perbandingan dengan komparator kolorimetri hanya dapat dipastikan bahwa kandungan sianida dalam sampel gadung masuk pada kisaran konsentrasi 5-8 ppm.

Tabel 4.1 Perbandingan Metode Kolorimetri Dengan Metode Standart UV-Vis

Konsentrasi CN ⁻			
Metode Kolorimetri (λ max 455 nm)	Metode Spektrofotometri UV (λ max 267 nm)	t hitung	t tabel
6,21 ppm	6,27 ppm	3	6,965



Selain uji t, juga perlu dilakukan perhitungan presisi dan akurasi masing-masing metode sehingga nantinya dapat diketahui apakah metode ini memiliki presisi dan akurasi yang sama. Berdasarkan perhitungan pada Lampiran 5, maka kedua metode didapatkan kesalahan dan koefisien variansi < 1 %.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan:

1. Komparator kolorimetri dibuat melalui pembentukan tiosianat dengan menggunakan PbS. Tiosianat yang terbentuk kemudian direaksikan dengan FeCl_3 dalam suasana asam dan menghasilkan kompleks berwarna merah dari Besi(III) tiosianat. Kondisi optimum reaksi pembentukan kompleks besi(III) tiosianat yaitu pembentukan tiosianat dicapai dengan pemanasan pada suhu 60°C selama 25 menit dengan jumlah massa minimum PbS adalah 80 mg dengan penambahan HNO_3 2 M sebanyak 0,25 mL dan FeCl_3 $4,1 \times 10^{-4}$ M 3,5 mL.
2. Komparator kolorimetri yang diperoleh dapat digunakan untuk mendeteksi kandungan sianida dengan kisaran konsentrasi 1-50 ppm.
3. Metode kolorimetri memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode spektrofotometri UV serta memiliki % akurasi 99,63%.

5.2 Saran

Mengingat pembuatan komparator kolorimetri yang dihasilkan masih membutuhkan proses pemanasan 25 menit dan belum bisa membedakan kandungan sianida dalam jumlah dibawah 8 ppm, maka perlu dilakukan variasi konsentrasi untuk 1, 2, 3, 4, 5, 6, dan 7 ppm dan juga proses pemanasan yang lebih singkat dengan cara menaikkan suhu pemanasan, sehingga diharapkan proses terbentuknya tiosianat akan lebih cepat. Karena secara teknis penggunaan kit nantinya akan lebih disukai untuk proses analisa yang cepat dan mudah.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonymous, 2008, Cyanide Poisoning, [http:// www.gaiaguys.net/Cyanidepoisoning.htm](http://www.gaiaguys.net/Cyanidepoisoning.htm), 27 Agustus 2007.
- Anonymous, 2006, Iodine; Food Handling; Vegetables; Cyanides, <http://www.gaiaguys.net/Iodine,FoodHandling;Vegetables;Cyanide.htm>, 14 Agustus 2007.
- Barnes, DE., Wright PJ., Graham SM., John-Watson, 1999, Techniques for the Determination of Cyanide in a Process Environment: A Review, Geostandards Newsletter : The Journal of Geostandards and Geoanalysis, pp. 183-190.
- Bassett, J., Denny, R. C. and Jeffry, G. H., 1994, Terjemahan Pudjatmaka H. and Setiono, Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik, Edisi 4, Penerbit Buku Kedokteran EGC, Jakarta, hal 303.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A.E., Trussel, R.R., 1989, Standart Methode For The Examination Of Water and Wastewater, American Public Health Assiciation (APHA), 17th ed, Washington DC, pp.4-20, 4-34, 4-42.
- Companion, Audrey, 1991, Ikatan Kimia, Edisi kedua, Terjemahan Suminar Achmadi, ITB, Bandung, hal. 133.
- Day, Clyde and Selbin, joel, 1993, Kimia Anorganik Teori, terjemahan Wisnu Susetyo, Gadjah Mada University Press, hal 525, 544-545.
- Day, R.A. and Underwood, A.G., 1990, Analisa Kimia Kuantitatif, edisi ke-4, penerjemah: A.H Pudjatmaka, Erlangga, Jakarta, hal 385-387, 390-392.
- Dreisbach, R.H., 1983, Handbook of poisoning: Prevention Diagnosis and Treatment, 11th edition, Lange Medical Publication, Asia, p. 277.

Geissman, T. A. , 1959, Principle Of Organic Chemistry, University of California, Los Angeles, p. 160.

Hagelstein, 1997, Cyanide Management, Best Practice Environmental Management in mining, <http://www.ea.gov/au/industry/sustainable/mining/booklest/cyanide/cyanide2.html> #29 Desember 2003.

Kennedy, J.H., 1984, Analitical Chemistry, Harcourt Brace, Javanovich Publisher, San Diego, p.289

Kholthof and Sandel, 1969, Quantitative Chemical Analysis, 4th ed, Mac.Millan PublishingCo, Inc., New York, pp. 842, 852.

Miller, J. C., and Miller, J. N. 1991. Statistika untuk Kimia Analitik. Penerbit ITB. Bandung. Hal 114-120.

Moran, R.E., 1999, Cyanide in Mining: Some Observation on the Chemistry, Toxicity, and Analysis of Mining-Related Water, Hydrogeology, Geochemistry Golden, Colorado, USA, pp. 7-12.

Parker, S., 1992, Encyclopedia of Science and Tecnology, 3rd ed. McGraw Hill Book Company, pp. 522, 1923.

Pavia, D., Lampman, G., 1996, Introduction To Spectroscopy, A Guide for Organic Chemistry, 2nd edition, Washington, pp. 267-271.

Pasto, D., Johnson, C., Miller, M., 1992, Experiment and Tecniques in Organic Chemistry, Prentice-Hall, Inc. New Jersey, p. 53.

Peters, D G., J. M Hayes dan G. M. Hieflje. 1974, Chemical Sparation and Measurement, 1st ed., W . B. Sounders Co, Philadelphia, p. 162.

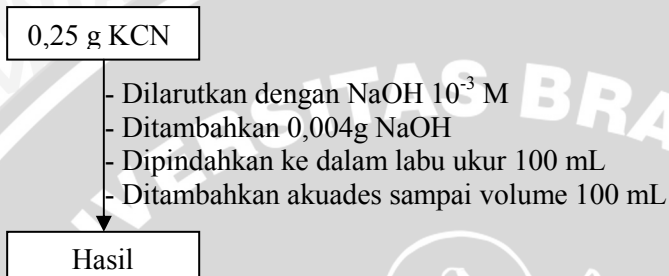
Purwantisari, S., 2007. Gadung solusi sumber pangan berkarbohidrat. http://www.wawasandigital.com/index.php?option=com_content&task=view&id=14475&Itemid=62., tanggal akses : 19 Agustus 2008.

- Sastrohamidjojo, H., 1991 Dasar-Dasar Spektroskopi, Penerbit Liberty, Yogyakarta
- Sukardjo, 1992, Kimia Koordinaasi, PT. Rineka Cipta, Jakarta.
- Sulistiyarti H, 1999, Methods Development for The Determination of Cyanide in Environmental Samples, PhD Thesis, La Trobe University, Australia
- Sulistiyarti, H., Cardwell T. J., Luque de Castro M, D., 1999, On-line Determination of Cyanida in The Presence of Sulfide by Flow Injection With Prevaporation, Analitical Chemical Acta, 390, pp. 133-139.
- Vogel, A.I., 1979, Textbook of Macro and Semi mikro Qualitative Inorganik Anaysis, Edisi Ke lima, Penerjemah: A.H Pudjatkama, Kalman Media Pustaka, Jakarta, hal 333-335.
- Vogel, A.I., 1991, Vogel's textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 5th ed. Longman Group Ltd., London, pp. 808-809.
- Young, C.A., and Jordan T.S., 2003, Cyanide Remidiation: Current and past Pechnologies, Departemene of Metallurgica Engginering, Montana Tech, Butte.

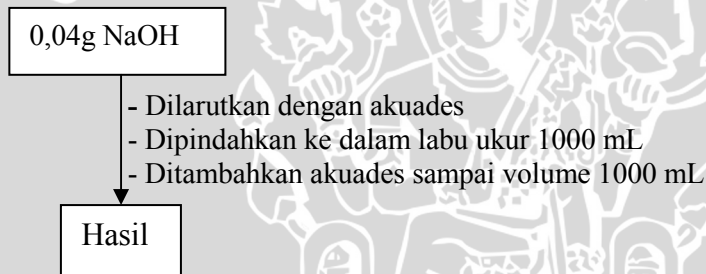
LAMPIRAN

Lampiran 1 Preparasi Larutan

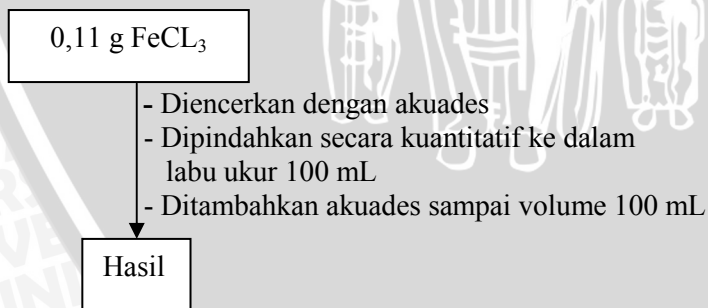
L.1.1 Pembuatan Larutan Induk Sianida 1000 ppm



L.1.2 Pembuatan Larutan NaOH 10^{-3} M



L.1.3 Pembuatan Larutan FeCl₃ $4,1 \times 10^{-4}$ M

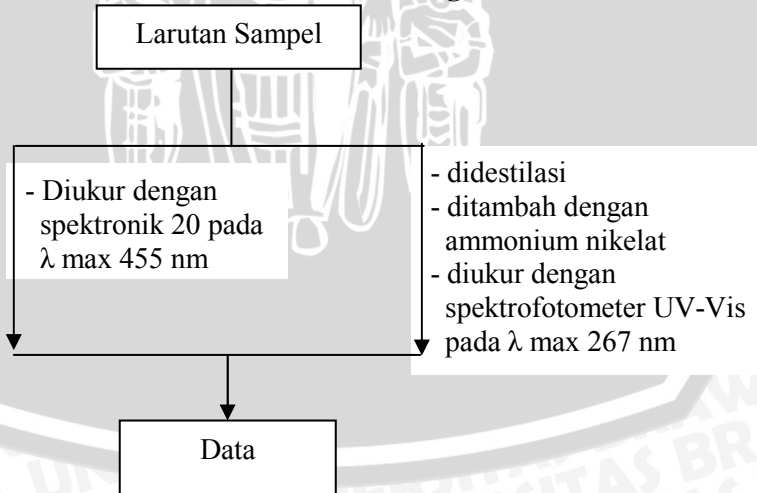


L.1.4 Validasi Kolorimetri Pada Sampel Gadung

L.1.4.1 Preparasi Sampel



L.1.4.2 Penentuan Kadar Sianida dalam Gadung



Lampiran 2 Perhitungan dan Pembuatan Larutan

L.2.1 Larutan Sianida

L.2.1.1 Larutan Induk Sianida 1000 ppm

$$ppm = \frac{mg}{L} \quad 1000 \frac{mg}{L} = \frac{WCN^-}{0,1L}$$

$$W = 100 \text{ mg}$$

$$= 0,1 \text{ g}$$

Berat KCN yang diperlukan:

$$\begin{aligned} w_{KCN} &= \frac{Mr_{KCN}}{Ar_{CN^-}} \cdot Mr_{KCN} \\ &= \frac{65,12 \text{ g/mol}}{26,02 \text{ g/mol}} \cdot 0,1 \text{ g} \\ &= 0,25 \text{ g} \end{aligned}$$

Berat NaOH 10^{-2} M yang dibutuhkan:

$$\begin{aligned} W_{NaOH} &= \text{mol NaOH} \times NaOH \\ &= 0,001 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 0,04 \text{ g} \end{aligned}$$

Berat NaOH yang diperlukan untuk 100 mL :

$$W_{NaOH} = 0,04 \times \frac{100}{1000} = 4 \times 10^{-3} \text{ g}$$

L.2.1.2 Larutan Standar Sianida

Larutan standar sianida dengan berbagai konsentrasi dapat dibuat dengan cara mengencerkan larutan induk sianida dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\begin{aligned} V_1 \cdot C_1 &= V_2 \cdot C_2 \\ V_1 \cdot 1000 \text{ ppm} &= 100 \text{ ml} \cdot 100 \text{ ppm} \\ V_1 &= 1 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dimana : V_1 = Volume larutan induk sianida (ml)

C_1 = Konsentrasi larutan induk sianida (ppm)

V_2 = Volume total larutan (ml)

C_2 = Konsentrasi larutan akhir (ppm)

Larutan sianida dengan konsentrasi 1 – 50 ppm dapat dibuat dengan cara yang sama, dengan volume sianida seperti terlihat pada Tabel L.2.1.

Tabel L.2.1 Pengenceran larutan sianida konsentrasi 1 – 50 ppm

NO.	V ₂ (mL)	C ₂ (ppm)	C ₁ (ppm)	V ₁ (mL)
1	100	1	1000	0,1
2	100	3	1000	0,3
3	100	5	1000	0,5
4	100	8	1000	0,8
5	100	10	1000	1,0
6	100	15	1000	1,5
7	100	20	1000	2,0
8	100	30	1000	3,0
9	100	40	1000	4,0
10	100	50	1000	5,0

L.2.1.3 Larutan Feri Klorida (FeCl₃) 4,1 x 10⁻⁴ M
Berat FeCl₃.6H₂O yang diperlukan untuk 100 mL:

$$\begin{aligned} W \text{ FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O} &= \text{mol FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O} \times \text{Mr FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0,00041 \text{ mol} \times 270,2 \text{ g/mol} \\ &= 0,11 \text{ g} \end{aligned}$$

L.2.1.4. Larutan Pengencer NaOH 10⁻³ M

$$\begin{aligned} W \text{ NaOH} &= \text{mol NaOH} \times \text{NaOH} \\ &= 0,001 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 0,04 \text{ g} \end{aligned}$$

Lampiran 3 Reaksi Percobaan

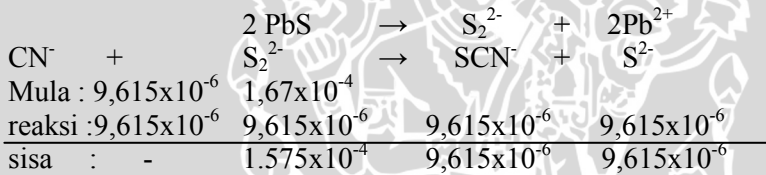
L.3.1 Reaksi Pembentukan Tiosianat

Reaksi yang terjadi antara 5 ml sianida 50 ppm dengan 80 mg PbS yaitu:

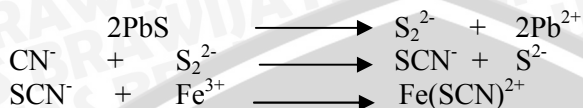
$$50 \text{ ppm CN}^- = 50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{5}{1000} \text{ L} \\ = 0,25 \text{ mg}$$

$$\text{Mol CN}^- = \frac{0,25 \text{ mg}}{26 \text{ gr/mol}} \\ = 9,615 \times 10^{-3} \text{ mmol CN}^- \\ = 9,615 \times 10^{-6} \text{ mol CN}^-$$

$$\text{Mol PbS} = \frac{0,08 \text{ g}}{239,2 \text{ g/mol}} \\ = 3,344 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



L.3.2 Perbandingan mol sianida dengan FeCl₃



Tabel L.3.2 Perbandingan Mol sianida dengan FeCl₃ pada 5 mL larutan sianida 50 ppm dan 3,5 mL FeCl₃ 0,00041 M

ppm CN ⁻	Mol CN ⁻ 1.10 ⁻⁶	Mol SCN ⁻ 1.10 ⁻⁶	Mol FeCl ₃ 1.10 ⁻⁶	$\frac{\text{MolCN}}{\text{MolFeCl}_3}$
1	1,923x10 ⁻⁷	1,923x10 ⁻⁷	1,435	0,134
3	5,769x10 ⁻⁷	5,769x10 ⁻⁷	1,435	0,402
5	9,615x10 ⁻⁷	9,615x10 ⁻⁷	1,435	0,670
8	1,538	1,538	1,435	1,071
10	1,923	1,923	1,435	1,340
15	2,885	2,885	1,435	2,000
20	3,846	3,846	1,435	2,680
30	5,769	5,769	1,435	4,020
40	7,692	7,692	1,435	5,360
50	9,615	9,615	1,435	6,700

Contoh perhitungan:

$$\begin{aligned}
 1\text{ppm CN}^- &= \frac{1\text{mg}}{L} \times \frac{5}{1000} L \\
 &= 5 \times 10^{-3} \text{ mg}
 \end{aligned}$$

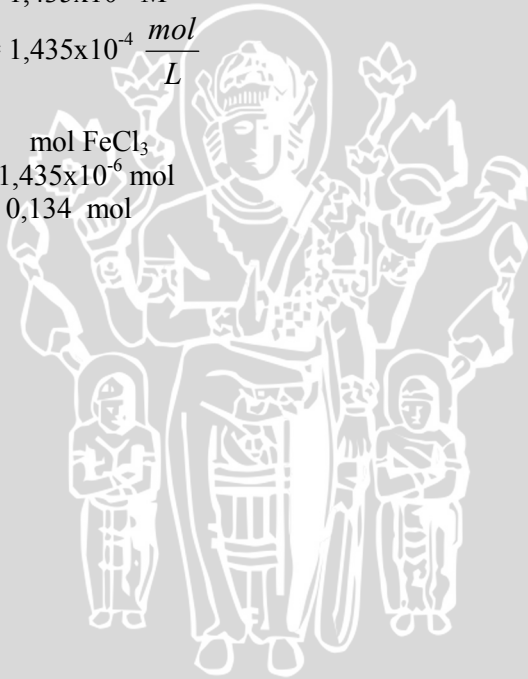
$$\begin{aligned} \text{Mol CN}^- &= \frac{0,005\text{mg}}{26\text{gr} / \text{mol}} \\ &= 1,923 \times 10^{-4} \text{ mmol} \sim 1,923 \times 10^{-7} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{FeCl}_3 \text{ 0,00041 M} = \frac{\text{mol}}{3,5\text{ml}}$$

$$\text{Mol FeCl}_3 = 1,435 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

$$\begin{aligned} \text{M FeCl}_3 &= \frac{0,001435\text{mmol}}{10\text{ml}} \\ &= 1,435 \times 10^{-4} \text{ M} \\ &= 1,435 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol CN}^- &: \text{ mol FeCl}_3 \\ 1,923 \times 10^{-7} \text{ mol} &: 1,435 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ &= 0,134 \text{ mol} \end{aligned}$$

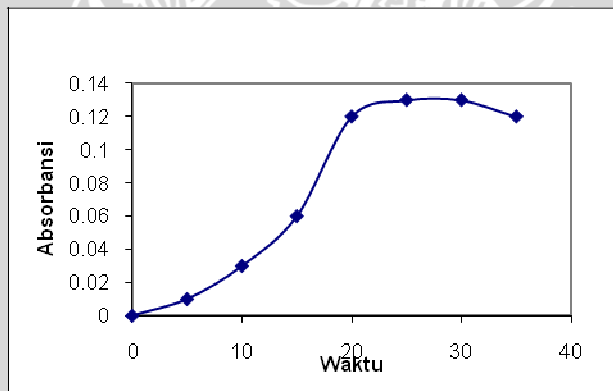


Lampiran 4 Data Hasil Penelitian

L.4.1 Penentuan Pengaruh Pemanasan Terhadap Pembentukan Kompleks $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

Tabel L.4.1 Lama pemanasan pembentukan SCN^- dengan konsentrasi sianida 50 ppm dalam 0,001 M NaOH, PbS 80 mg, 2,5 mL HNO_3 2M dan FeCl_3 $4,1 \times 10^{-4}$ M

Waktu	Absorbansi
0	0
5	0,01
10	0,03
15	0,06
20	0,12
25	0,13
30	0,13
35	0,12



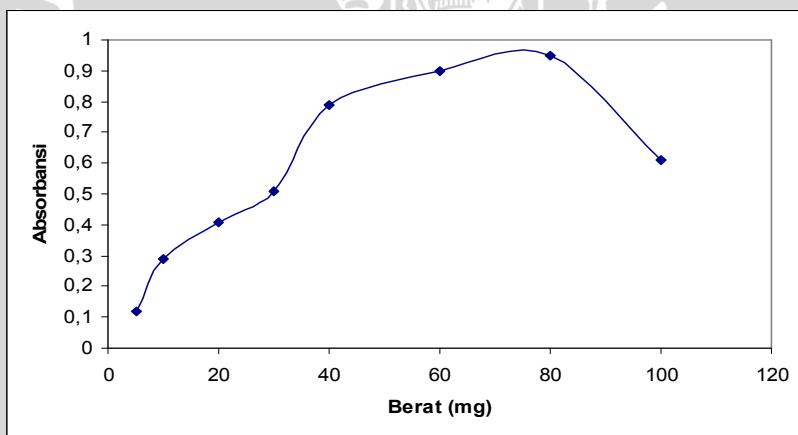
Gambar L.4.1 Pengaruh waktu reaksi pembentukan tiosianat, SCN^- dengan pemanasan terhadap absorbansi besi(III)tiosianat

L.4.2 Penentuan pengaruh reagen terhadap pembentukan kompleks Fe(III)SCN

L.4.2.1 Penentuan Berat PbS

Tabel L.4.2.1 Absorbansi PbS pada berbagai variasi

W PbS(mg)	A
5	0,12
10	0,29
20	0,41
30	0,51
40	0,78
60	0,90
80	0,95
100	0,61

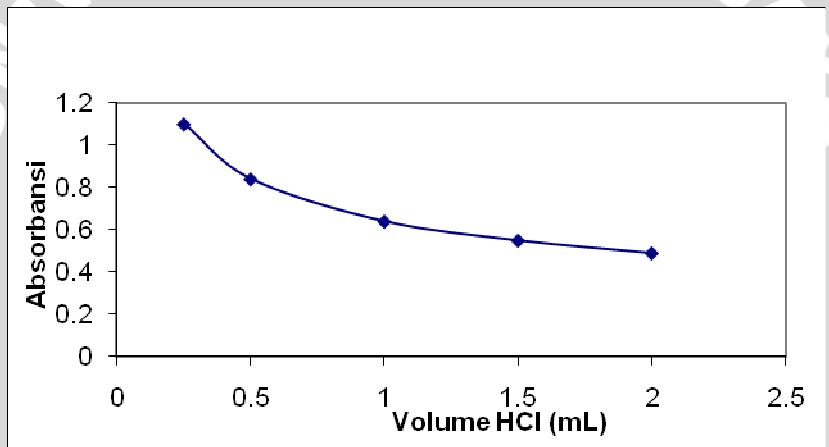


Gambar L.4.2.1 Spektrum absorbansi PbS

L.4.2.2 Penentuan Volume HCl

Tabel L.4.2.2 Pengaruh Kondisi asam (HCl) terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat

Volume HCl	Absorbansi
0.25	1,10
0.5	0,84
1	0,64
1.5	0,55
2	0,49

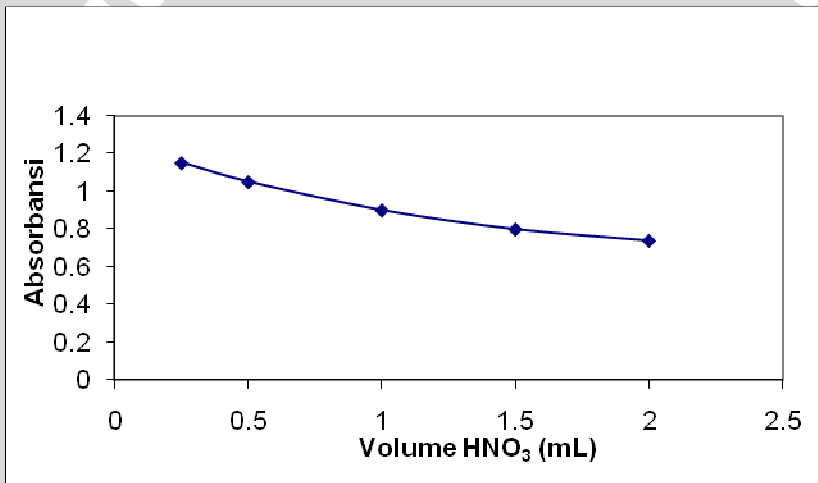


Gambar L.4.2.2 Pengaruh asam (HCl) terhadap pembentukan kompleks besi (III) tiosianat

L.4.2.3 Penentuan Volume HNO_3

Tabel L.4.2.3 Pengaruh Kondisi asam (HNO_3) terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat

Volume HNO_3	Absorbansi
0.25	1,15
0.5	1,05
1	0,90
1.5	0,80
2	0,74

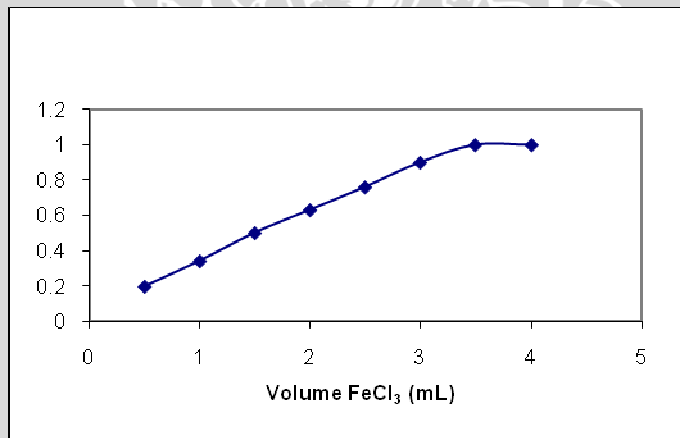


Gambar L.4.2.2 Pengaruh asam (HNO_3) terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat

L.4.2.4 Penentuan FeCl_3 Dengan HNO_3

Tabel L.4.2.4 Penambahan volume FeCl_3 terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat dalam suasana asam (HNO_3)

Volume $\text{FeCl}_3(\text{mL})$	Absorbansi
1,5	0,19
1	0,34
1,5	0,50
2	0,63
2,5	0,76
3	0,90
3,5	1,00
4	0,99

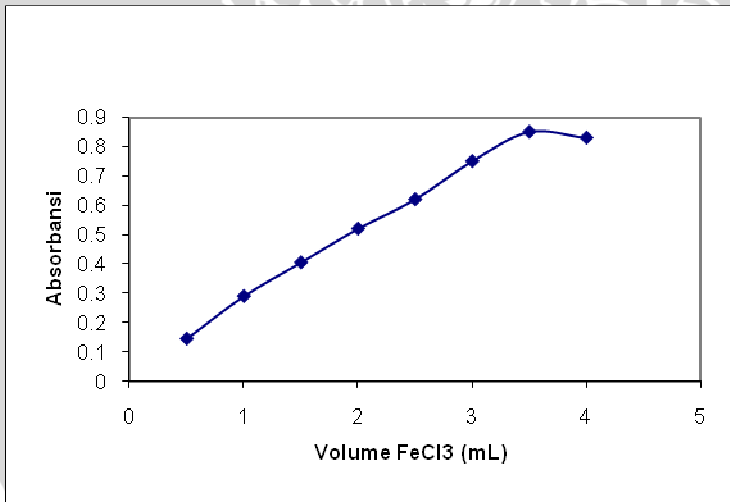


Gambar 4.2.4 Pengaruh volume FeCl_3 dalam suasana asam (HNO_3) terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat

L.4.2.5 Penentuan FeCl_3 Dengan HCl

Tabel L.4.2.5 Penambahan volume FeCl_3 terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat dalam suasana asam (HCl)

Volume FeCl_3 (ml)	Absorbansi
0,5	0,15
1	0,29
1,5	0,41
2	0,52
2,5	0,62
3	0,75
3,5	0,85
4	0,83

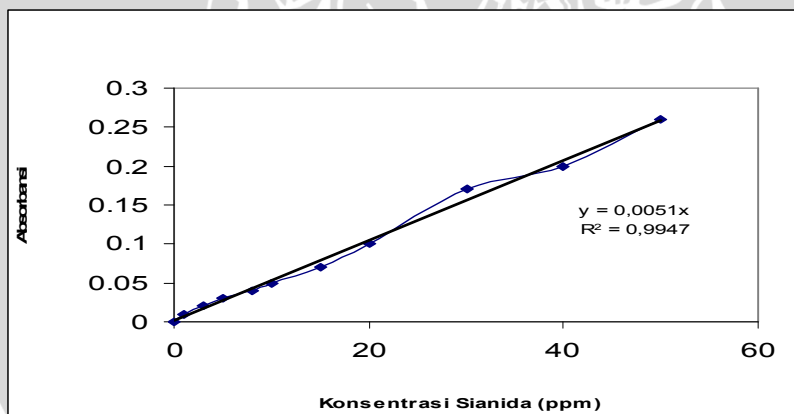


Gambar 4.2.4 Pengaruh volume FeCl_3 dalam suasana asam (HCl) terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat

L.4.3 Pembuatan Komparator kolorimetri melalui pembentukan kompleks besi (III) tiosianat

Tabel L.4.3 Komparator besi(III) tiosianat pada berbagai konsentrasi sianida dengan 80 mgt PbS, lama pemanasan 25 menit, HNO₃ 2M 0,25 mL dan 3,5 mL FeCl₃

[CN ⁻]	Absorbansi
0	0
1	0,01
3	0,02
5	0,03
8	0,04
10	0,05
15	0,08
20	0,10
30	0,17
40	0,20
50	0,26



Gambar L.4.3.1 Kurva absorbansi komparator kolorimetri

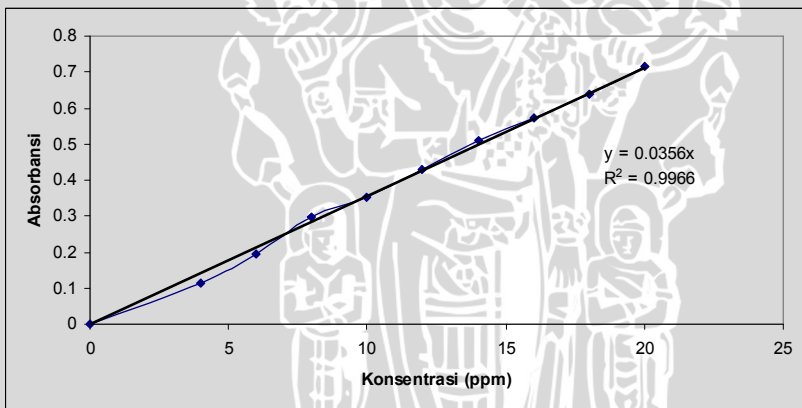


Gambar L.4.3.2 Komparator kolorimetri dengan berbagai konsentrasi sianida

L.4.4 Pembuatan Kurva standar

Tabel L.4.4 Hasil pengukuran sianida dengan berbagai konsentrasi dengan metode UV

[CN ⁻]	Absorbansi [CN ⁻]
0	0
4	0,112
6	0,193
8	0,297
10	0,354
12	0,430
14	0,511
16	0,571
18	0,639
20	0,714



Gambar L.4.4 kurva baku metode standar UV

L.4.5 Validasi Tes Kit

L.4.5.1 Pengukuran Dengan UV (metode standart)

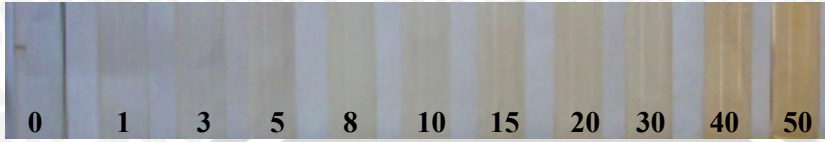
Tabel 4.5.1 Absorbansi 5 ml destilat gadung dengan penambahan 5 mL larutan $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2-}$

No.	Absorbansi	$[\text{CN}^-]$ terukur (ppm)
1	0,223	6,26
2	0,224	6,29
3	0,223	6,26
Rata-rata	0,223	6,27
S	0,024	
% Kesalahan	0,21	
% Koefisien Variansi	0,27	

L.4.5.2 Pengukuran dengan spektrometri 20

Tabel 4.5.2 Absorbansi 5 mL filtrat gadung, 80 mg PbS, lama pemanasan 25 menit, 0,25ml HNO_3 dan penambahan 3,5 ml FeCl_3 $4,1 \times 10^{-4}$ M

No.	Absorbansi	$[\text{CN}^-]$ terukur (ppm)
1	0,0315	6,18
2	0,0318	6,23
3	0,0318	6,23
Rata-rata	0,032	6,21
S	0,024	
% Kesalahan	0,37	
% Koefisien Variansi	0,47	



Gambar L4.5.2 Perbandingan secara visual metode kolorimetri dengan komparator



Lampiran 5 Analisis Data

L.5.1 Uji t

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

$$S^2 = \frac{|(3-1)0,029^2 + (3-1)0,017^2|}{3+3-2}$$

$$S^2 = 0,000565$$

$$S = 0,024$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = \frac{|6,21 - 6,27|}{0,024 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = \frac{0,06}{0,024 \times 0,82}$$

$$t = 3$$

L.5.2 Presisi dan akurasi Presisi

$$\begin{aligned} \% \text{ CV Spektronik 20} &= \frac{SD \times 100\%}{\bar{X}} \\ &= \frac{0,029 \times 100\%}{6,21} \\ &= 0,47\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ CV UV} &= \frac{0,017 \times 100\%}{6,27} \\ &= 0,27\% \end{aligned}$$

Akurasi

UV

$$\%Kesalahan = \frac{\bar{x} - x_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} Data1 &= \frac{6,27 - 6,26}{6,27} \times 100\% \\ &= 0,16\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Data2 &= \frac{6,27 - 6,29}{6,27} \times 100\% \\ &= 0,32\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Data3 &= \frac{6,27 - 6,26}{6,27} \times 100\% \\ &= 0,16\% \end{aligned}$$

Spektronik 20

$$\begin{aligned} Data1 &= \frac{6,21 - 6,18}{6,21} \times 100\% \\ &= 0,48\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Data2 &= \frac{6,21 - 6,23}{6,21} \times 100\% \\ &= 0,32\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Data3 &= \frac{6,21 - 6,23}{6,21} \times 100\% \\ &= 0,32\% \end{aligned}$$

Lampiran 6. Uji statistik penentuan pengaruh pemanasan terhadap pembentukan besi(III) tiosianat

Tabel 6.1 Hasil penentuan lama pemanasan terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat

Waktu (menit)	Absorbansi		Total	Absorbansi rata2
	I	II		
0	0	0	0	0
5	0.01	0.01	0.02	0.01
10	0.03	0.03	0.06	0.03
15	0.06	0.06	0.12	0.06
20	0.12	0.11	0.23	0.12
25	0.13	0.13	0.26	0.13
30	0.13	0.13	0.26	0.13
35	0.12	0.11	0.23	0.12
Total	0.60	0.58	1.18	0.59

$$FK = \frac{\left[\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n Y_{ij} \right]^2}{p \times n} = \frac{(1,18)^2}{8 \times 2} = \frac{1,3924}{16} = 0,087$$

Tabel 6.2 Hasil penentuan lama pemanasan terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat

Waktu (menit)	Absorbansi ²		Total
	I	II	
0	0	0	0
5	0.0001	0.0001	0.0002
10	0.0009	0.0009	0.0018
15	0.0036	0.0036	0.0072
20	0.0144	0.0121	0.0265
25	0.0169	0.0169	0.0338
30	0.0169	0.0169	0.0338
35	0.0144	0.0121	0.0265
Total	0.0672	0.0626	0.1298

$$\begin{aligned}
 \text{JK total} &= \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n Y_{ij} - \text{FK} \\
 &= 0,1298 - 0,087 \\
 &= 0,0428
 \end{aligned}$$

Tabel 6.3 Hasil penentuan lama pemanasan terhadap pembentukan kompleks besi(III) tiosianat

Waktu (menit)	Absorbansi		Total	total ²
	I	II		
0	0	0	0	0
5	0.01	0.01	0.02	0.0004
10	0.03	0.03	0.06	0.0036
15	0.06	0.06	0.12	0.0144
20	0.12	0.11	0.23	0.0529
25	0.13	0.13	0.26	0.0676
30	0.13	0.13	0.26	0.0676
35	0.12	0.11	0.23	0.0529
Total	0.60	0.58	1.18	0.2594

$$\begin{aligned}
 \text{JK perlakuan} &= \frac{\left[\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n Y_{ij} \right]^2}{n_1} - \text{FK} \\
 &= \frac{0,2594 - 0,087}{2} \\
 &= 0,0427
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{JK galat} &= \text{JK total} - \text{JK perlakuan} \\
 &= 0,0428 - 0,0427 \\
 &= 0,0001
 \end{aligned}$$

Sumber Keragaman	Db	Jk	KT	Fhit	Ftabel
perlakuan	7	0.0427	0.0061	488	3.355
galat	8	0.0001	0.0000125		
total	15	0.0428			

$$F_{\text{tabel}} = (f_1, f_2)$$

f_1 = derajat bebas perlakuan

f_2 = derajat bebas galat

Karena F_{hitung} lebih besar dari pada F_{tabel} pada taraf nyata 1% berarti masing-masing perlakuan sangat berbeda nyata sehingga perlu dilakukan uji BNT (Beda Nyata Terkecil) pada taraf nyata 1%

$$\begin{aligned} \text{BNT (1\%)} &= t_{tabel} \left(\left(\frac{0,01}{2} \right); \text{dbgalat} \right) \times \sqrt{\frac{2KTG}{n}} \\ &= t_{tabel}(0,005 ; 8) \times \sqrt{\frac{2 \times 0,000125}{2}} \\ &= 3,355 \times 0,0025 \\ &= 0,0084 \end{aligned}$$

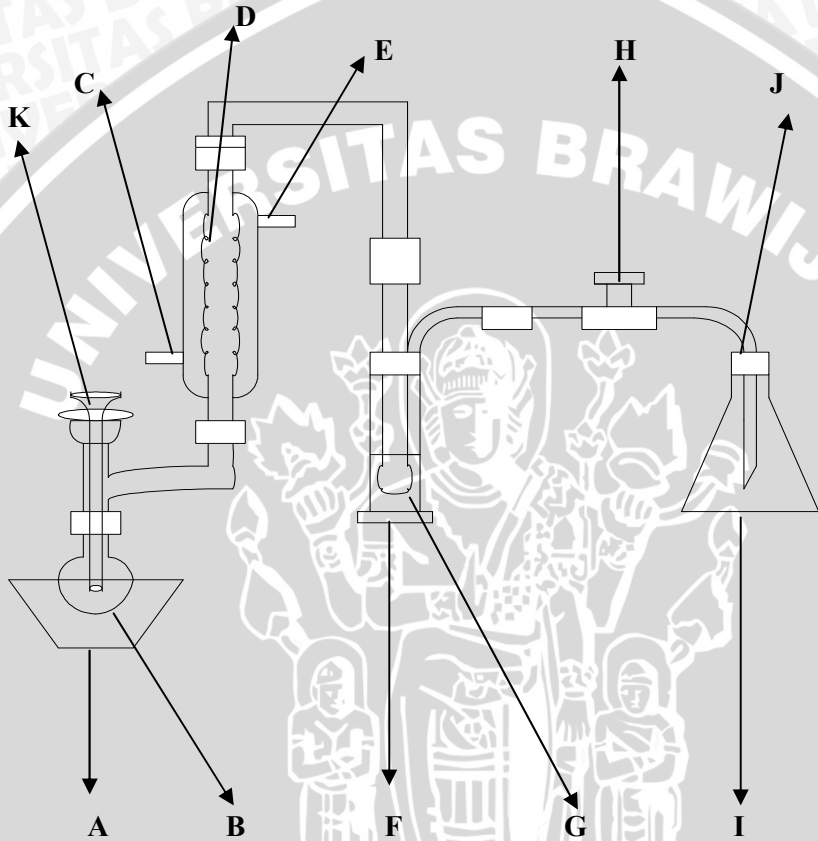


Tabel 6.4 Uji Beda Nyata Terkecil

Waktu (menit)	Absorbansi rata-rata										
	0	0,01	0,03	0,06	0,115	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,115
0	0	0,01*	0,03*	0,06*	0,115*	0,13*	0,13*	0,13*	0,13*	0,115*	0,115*
5	0,01	0	0,02*	0,05*	0,105*	0,12*	0,12*	0,12*	0,12*	0,105*	0,105*
10	0,03		0	0,03*	0,085*	0,1*	0,1*	0,1*	0,1*	0,085*	0,085*
15	0,06			0	0,055*	0,07*	0,07*	0,07*	0,07*	0,055*	0,055*
20	0,115				0	0,015*	0,015*	0,015*	0,015*		
25	0,13					0			0		
30	0,13								0		
35	0,115										0

Keterangan : * = sangat berbeda nyata pada taraf 1%

Lampiran 7 Gambar Rangkaian Alat Mikro Destilasi



Keterangan : A. Mantel Pemanas G. Tabung Dispersi Gas
B. Labu alas bulat H. Katup
C. Lubang masuk air I. Labu Penghisap
D. Kondensor Allihn J. Ke pompa vakum
E. Lubang keluar air K. Thistle Tube
F. Tabung penampung