

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI
ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) SIANIDA TIPE KAWAT
TERLAPIS DENGAN PLATINA SEBAGAI KONDUKTOR
ELEKTRONIK UNTUK PENENTUAN KADAR SIANIDA
DALAM GADUNG (*Dioscorea hispida* Dennus)**

SKRIPSI

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

Oleh

ATIKA AYUNINGTYAS

0410923005-92



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

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA
SELEKTIF ION (ESI) SIANIDA TIPE KAWAT TERLAPIS
DENGAN PLATINA SEBAGAI KONDUKTOR ELEKTRONIK
UNTUK PENENTUAN KADAR SIANIDA DALAM GADUNG
(*Dioscorea hispida* Dennus)**

oleh:

ATIKA AYUNINGTYAS

0410923005-92

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. Atikah, Apt., M.Si.,
NIP. 131 573 958

Dr. Hermin Sulistyarti
NIP. 131 759 832

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 : Atika Ayuningtyas
NIM : 0410923005-92
Jurusan : Kimia
Penulisan skripsi berjudul :

Pembuatan Dan Karakterisasi Esi Sianida Tipe Kawat Terlapis Dengan Platina Sebagai Konduktor Elektronik Untuk Penentuan kadar Sianida Dalam Gadung (*Dioscorea Hispida Dennus*)

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi 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,

(Atika Ayuningtyas)
NIM. 0410923005-92

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA
SELEKTIF ION (ESI) SIANIDA TIPE KAWAT TERLAPIS
DENGAN PLATINA SEBAGAI KONDUKTOR ELEKTRONIK
UNTUK PENENTUAN KADAR SIANIDA DALAM GADUNG
(*Dioscorea hispida Dennus*)**

ABSTRAK

Tujuan dilakukan penelitian ini adalah membuat dan mengkarakterisasi elektroda selektif ion (ESI) sianida tipe kawat berlapis dengan platina sebagai konduktor elektronik menggunakan membran berbahan aktif aliat 336-sianida serta bahan berpendukung polimer campuran polivinilklorida (PVC) – dibutilftalat (DBP). Selain itu dipelajari juga pengaruh pH dan ion asing terhadap kinerja ESI sianida. ESI yang dihasilkan diaplikasikan pada sampel gadung yang mengandung sianida dan hasilnya dibandingkan dengan metode spektrofotometri UV. Komposisi membran ESI dengan perbandingan % berat aliat 336-sianida : PVC : DBP = 4 : 44 : 52 (dalam pelarut tetrahidrofur (THF) dengan perbandingan $v/v = 1 : 3$) menghasilkan karakter yang *Nernstian*. Waktu prakondisi ESI sianida tipe kawat berlapis optimum pada 12 jam. ESI yang dihasilkan memiliki karakteristik dasar : faktor Nernst $58,3 \pm 0,58$ mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi pengukuran 1×10^{-1} - 1×10^{-3} M atau 2,6 – 2600 ppm, batas deteksi $7,9 \times 10^{-4}$ M atau 20,65 ppm, waktu respon cepat (45 detik), dan dapat digunakan sampai 60 hari. Kinerja ESI sianida diganggu oleh ion Cl^- dan kurang diganggu oleh ion PO_4^{3-} . pH yang baik digunakan pada saat pengukuran adalah pH 11-12. Metode ESI memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode spektrofotometri UV, harga $t_{Hitung} < t_{Tabel}$ dengan $\alpha = 5\%$ sehingga metode potensiometri dapat digunakan sebagai alternatif metode spektrofotometri UV.

Kata kunci : *ESI tipe kawat berlapis, sianida, konduktor platina*

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF COATED
WIRE CYANIDE SELECTIVE ELECTRODE USING
PLATINUM AS ELECTRONIC CONDUCTOR FOR
DETERMINATION OF CYANIDE IN GADUNG (*Dioscorea
hispidia Dennus*)**

ABSTRACT

The aim of this research is to develop and characterize of coated wire ion selective electrode (ISE) for cyanide using platinum as electronic conductor with membrane made of aliquat 336-cyanide as active material, and mixture of polyvinylchloride (PVC) - dibuthylftalat (DBP) as supporting material. The influence of pH and foreign ions were also studied. Then, the resulted ISE was applied in gadung which is contain cyanide and the result was compared to that of UV spectrophotometric method. The ISE membrane made of active material of Aliquat 336-cyanide : PVC : DBP with ratio (% w/w) of 4: 44 : 52 and dissolved in THF solvent with ratio (w/v) of 1 : 3 showed Nernstian character. The optimum time of soaking ISE in KCN 0,1 M solution for precondition was 12 hours and optimum pH was 11-12. The result showed that produced ISE has basic characteristics of Nernst factor of $58,3 \pm 0,58$ mV/decade concentration, linier working range of concentration from 1×10^{-1} - 1×10^{-3} M or 2,6 – 2600 ppm, detection limit of $7,9 \times 10^{-4}$ M or 20,65 ppm, fast respon time of 45 seconds, and life time of 60 days. The respon potential of ISE was interfered by Cl⁻ ion, while PO₄³⁻ ion was not interfered. When the ISE-cyanide was applied to determine cyanide in gadung, gave result close to that of obtain by spectrophotometric method, shown by the value of $t_{\text{Calculate}} < t_{\text{Table}}$ so the potentiometric method can be used as an alternative of the UV spectrophotometric method.

Key word : *coated wire ESI, cyanide, platinum conductor*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat 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 **Pembuatan dan Karakterisasi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis Dengan Platina Sebagai Konduktor Elektronik Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam Gadung (*Dioscorea hispida Dennus*)** 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. Atikah, Apt., M.Si dan Dr. Hermin Sulistyarti atas segala bimbingan, pengarahan dan kesabaran yang diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini
2. Dr. Ir. H. Chasan Bisri selaku dosen penasehat akademik yang telah membimbing penulis selama studi di Kimia.
3. Para dosen penguji atas segala masukan dan saran yang diberikan kepada penulis untuk perbaikan naskah skripsi ini.
4. Keluarga dan teman-teman Kimia 2004, terima kasih telah banyak membantu dan saling berbagi selama ini serta semua pihak yang telah membantu tersusunnya skripsi 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	ix
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR LAMPIRAN	xi
BAB I PENDAHULUAN	
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
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Sianida.....	5
2.2. Gadung.....	5
2.3. Elektroda Selektif Ion (ESI).....	6
2.4. ESI Tipe Tabung.....	8
2.5. ESI Tipe Kawat Terlapis.....	10
2.6. Kontruksi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	11
2.6.1. Elektroda.....	12
2.6.2. Kabel koaksial RG-58.....	12
2.6.3. Membran ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	13
2.6.3.1 Penentuan Komposisi Membran.....	14
2.6.3.2 Penentuan Waktu Prakondisi.....	14
2.7. Karakterisasi Sifat Dasar ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	15
2.7.1. Faktor Nernst, Kisaran Konsentrasi Pengukuran Dan Batas Deteksi.....	15
2.7.2. Waktu Respon.....	16
2.7.3. Usia Pemakaian.....	16

2.8. Kinerja ESI.....	16
2.8.1. Ion Asing (Selektivitas).....	17
2.8.2. pH.....	18
2.9. Penerapan Esi Sianida Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung.....	18
2.10. Analisa Data.....	18
2.11. Hipotesis.....	20

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian	21
3.2. Alat dan Bahan	21
3.2.1. Alat Penelitian	21
3.2.2. Bahan Penelitian.....	21
3.3. Metode Penelitian.....	21
3.4. Cara Kerja	22
3.4.1. Preparasi Larutan	22
3.4.1.1. Pembuatan larutan baku induk KCN 1M	22
3.4.1.2. Pembuatan larutan baku KCN	
$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	22
3.4.1.3. Pembuatan Aliquot 336 sianida.....	23
3.4.2. Pembuatan Elektroda	23
3.4.2.1. Pengkonstruksian Elektroda.....	23
3.4.2.2. Optimasi Pembuatan Membran.....	23
3.4.2.3. Pembuatan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	24
3.4.2.4. Pengukuran Potensial ESI.....	24
3.4.2.5. Optimasi Waktu Prakondisi.....	24
3.4.3. Karakterisasi Sifat Dasar ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis	25
3.4.3.1. Penentuan Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier.....	25
3.4.3.2. Penentuan Batas Deteksi.....	25
3.4.3.3. Waktu Respon.....	25
3.4.3.4. Usia Pemakaian.....	26
3.4.4. Pengaruh Ion Asing (Selektivitas).....	26
3.4.5. Pengaruh pH.....	26
3.4.6. Aplikasi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung.	26
3.4.6.1. Pembuatan Kurva Baku Larutan KCN.....	26

3.4.6.2. Preparasi Sampel Gadung.....	27
3.4.6.3. Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung Dengan Metode Potensiometri....	27
3.4.6.4. Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung Dengan Metode Spektrofotometri.....	27
3.5. Analisis Data	27
3.5.1. Uji Presisi Dan Akurasi ESI Sianida Pada Penentuan Sianida Dalam Sampel Gadung	27
3.5.2. Uji T ESI Sianida Pada Penentuan Sianida Sampel Gadung	Dalam 28

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis	29
4.1.1. Kontruksi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	29
4.1.2. Optimasi Pembuatan Membran.....	30
4.1.3. Opimasi Waktu Prakondisi.....	31
4.2 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	32
4.2.1. Faktor Nernst, Kisaran Konsentrasi Linier Dan Batas Deteksi.....	32
4.2.2. Waktu Respon.....	35
4.2.3. Usia Pemakaian.....	37
4.3 Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	39
4.3.1. Pengaruh pH Terhadap Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	39
4.3.2. Pengaruh Ion Asing Terhadap Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	40
4.4 Penerapan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung.....	42

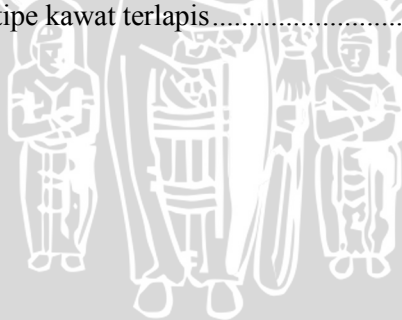
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan	45
5.2 Saran.....	45

DAFTAR PUSTAKA	46
LAMPIRAN	49

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Kontruksi ESI tipe tabung.....	8
Gambar 2.2 Skema pengukuran potensial dengan ESI tipe tabung.....	9
Gambar 2.3 Skema pengukuran potensial dengan ESI tipe kawat terlapis	10
Gambar 2.4 Kontruksi ESI tipe kawat terlapis.....	12
Gambar 2.5 Grafik penentuan batas deteksi	16
Gambar 4.1 Kontruksi ESI sianida tipe kawat terlapis.....	29
Gambar 4.2 Kurva pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst	31
Gambar 4.3 Kurva E (mV) terhadap $-\log [CN^-]$ untuk penentuan kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi	33
Gambar 4.4 Waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapis...	36
Gambar 4.5 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari).....	37
Gambar 4.6 Kurva pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis	39
Gambar 4.7 Kurva pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis.....	41



DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 3.1	Tabel komposisi membran..... 24
Tabel 4.1	Pengaruh komposisi bahan pembentuk membran terhadap harga faktor Nernst (S, mV/dekade) untuk penentuan komposisi optimum membran..... 30
Tabel 4.2	Pengaruh lama perendaman terhadap faktor Nernst..... 31
Tabel 4.3	Potensial ESI sianida tipe kawat terlapis..... 33
Tabel 4.4	Harga potensial, faktor Nernst, E° , dan koefisien regresi pada ESI sianida tipe kawat terlapis dalam pengukuran 7 hari pertama 34
Tabel 4.5	Persamaan Nernst tiap selang waktu 7 hari pertama..... 35
Tabel 4.6	Waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapis.... 36
Tabel 4.7	Hubungan harga Faktor Nernst terhadap waktu..... 38
Tabel 4.8	Harga koefisien selektifitas (K_{CN^-, X^-}^{pot}) ESI sianida tipe kawat terlapis 41
Tabel 4.9	Pengukuran sampel gadung secara potensiometri (3 kali pengukuran) 44
Tabel 4.10	Pengukuran sampel gadung secara spektrofotometri UV (3 kali pengukuran) 44
Tabel 4.11	Perbandingan metode potensiometri dan metode spektrofotometri Uv 44

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran		Halaman
Lampiran 1	Diagram Alir Penelitian.....	48
Lampiran 2	Perhitungan Pembuatan Larutan.....	49
Lampiran 3	Skema Kerja.....	56
Lampiran 4	Data Hasil Penelitian.....	63
Lampiran 5	Analisis Data.....	73



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Elektroda selektif ion (ESI) merupakan suatu alat menggunakan membran sebagai sensor untuk menentukan secara kualitatif dan kuantitatif ion-ion tertentu (Buchari, 1983). Metode analisis secara potensiometri menggunakan ESI lebih disukai karena mempunyai kelebihan, antara lain: sensitif, selektif, memiliki limit deteksi yang rendah (10^{-5} - 10^{-19} M), memiliki rentang pengukuran yang lebar ($3 \cdot 10^{-10}$ M), presisinya dapat mencapai $< 1\%$, memerlukan jumlah sampel sedikit sehingga sesuai untuk analisis renik, pelaksanaan analisisnya sederhana karena tidak memerlukan tahapan preparasi seperti filtrasi, destilasi dan ekstraksi, serta memiliki harga yang relatif murah. Penggunaan ESI sangat luas selain dapat digunakan untuk mensensor lebih dari 30 ion, juga dapat digunakan untuk mensensor gas (NH_3 , CO_2 , NO_x dan SO_2) dan senyawa organik (amygdalin, kolesterol, penisilin, asam amino dan urea). ESI memiliki konstruksi yang sederhana, bentuknya kecil sehingga memberikan kemudahan dalam pengukuran dan dapat digunakan untuk analisa lapangan (Camman, 1979).

James, Carmark dan Freiser (1972) pertama kali memperkenalkan ESI tipe kawat terlapis bermembran cair polivinilklorida (PVC) dengan menggunakan kawat Pt, sebagai pengganti dari sistem elektroda pembanding dalam yang terdapat pada ESI tipe tabung. Pt dapat digunakan sebagai pengganti sistem elektroda pembanding dalam karena Pt adalah logam inert yang dapat mendeteksi terjadinya reaksi redoks, bersifat kuat serta dapat menghantarkan listrik dengan baik (Lakshminarayanaiah, 1976). Konduktor Pt dilapisi oleh membran yang berfungsi sebagai sensor pada ESI. Membran yang digunakan adalah membran cair penukar ion dengan bahan aktif utama metil trialkil ammonium kwartener (aliquat 336S) yang dapat digunakan untuk mensensor anion seperti Cl^- , NO_3^- dan SCN^- . ESI tipe kawat terlapis yang telah dibuat memiliki kelebihan antara lain, konstruksinya sederhana dan ukurannya kecil sehingga memerlukan jumlah sampel yang sedikit (Freiser, 1972).

Sifat dasar ESI sangat ditentukan oleh sifat hidrofobisitas membran, membran yang tidak hidrofob akan memberikan harga

rentang konsentrasi linier yang rendah, limit deteksinya tinggi, dan usia pakai yang singkat (Baum dan Lynn, 1972). Komposisi bahan pembentuk membran yang berbeda akan menghasilkan sifat ESI yang berbeda pula sehingga perlu dilakukan pemilihan komposisi bahan pembentuk membran agar didapatkan ESI yang memiliki selektivitas dan sensitifitas yang tinggi. Pada umumnya ESI memberikan harga potensial yang tidak stabil terutama pada 7 hari pertama setelah ESI dibuat, sehingga perlu dilakukan pengukuran potensial pada 7 hari pertama setelah pembuatan untuk mengetahui kestabilan dari ESI (Atikah, 1994). Harga potensial yang stabil juga dipengaruhi oleh waktu perendaman ESI dalam larutan KCN 0,1 M yang merupakan waktu prakondisi ESI sebelum digunakan (Freiser, 1972). Waktu prakondisi berfungsi untuk menjenuhkan membran dengan ion CN dan menghilangkan ion Cl yang ada di permukaan membran. Sedangkan kinerja dari ESI dipengaruhi oleh pH larutan dan adanya ion-ion lain yang terdapat dalam larutan sampel. Hal ini disebabkan pH mempengaruhi kesetimbangan ion dan adanya ion asing dapat mengadakan reaksi pertukaran ion yang dapat mengganggu respon ESI terhadap ion utama (Atikah, 1994).

ESI yang dihasilkan diaplikasikan untuk menentukan kadar sianida dalam gadung (*Dioscorea hispida* Dennus), yang keberadaannya di Indonesia sangat melimpah (Kusyati, 2008). Gadung mengandung karbohidrat yang cukup tinggi, sehingga sering dimanfaatkan sebagai pengganti beras. Namun gadung mengandung komponen yang merugikan yaitu terdapat zat beracun berupa sianida organik yang apabila terhidrolisis akan menghasilkan sianida bebas. Jika sianida terkonsumsi 0,3 - 3,5 mg/kg berat tubuh dapat berakibat fatal atau kematian (Purwantisari, 2008). Kandungan sianida dalam gadung yang cukup rendah dapat ditentukan dengan spektrofotometri UV, namun metode ini memerlukan tahapan yang kompleks, bahan pereaksi banyak dan mahal serta tidak dapat digunakan untuk analisis lapangan. Kendala ini dapat diatasi dengan metode potensiometri menggunakan ESI karena tahapan analisisnya sederhana, cepat dan berharga relatif murah dan dapat digunakan untuk analisis lapangan (Covington, 1979). Kandungan kimia lain dalam gadung adalah dioscorine (racun penyebab kejang), saponin, amilum, CaC_2O_4 , antidotum, besi, kalsium, lemak, garam fosfat, protein, dan vitamin B1 (Litbang Departemen Pertanian, 2008). Sehingga untuk mengetahui selektivitas dari ESI yang telah dibuat digunakan ion

asing PO_4^{3-} dan Cl^- dengan metode larutan terpisah. Berdasarkan uraian di atas, maka pada penelitian ini akan dibahas mengenai pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis bermembran cair yang menggunakan platina sebagai konduktor elektronik beserta karakteristiknya.

1.2 Rumusan Masalah

1. Bagaimana perbandingan komposisi membran agar dihasilkan ESI sianida tipe kawat terlapis dengan karakter yang optimum untuk pengukuran analisis?
2. Berapa waktu prakondisi dalam KCN 0,1 M yang diperlukan untuk menghasilkan ESI sianida tipe kawat terlapis dengan karakter yang Nernstian?
3. Bagaimana aplikasi ESI sianida untuk pengukuran sianida dalam sampel gadung (*Dioscorea hispida Dennust*)?

1.3 Batasan Masalah

1. Evaluasi didasarkan pada sifat Nernstian
2. Komposisi membran dibuat berdasarkan perbedaan parameter kelarutan $d_e-d_m=0$ dengan variasi komponen bahan pembentuk membran yang digunakan adalah bahan aktif aliquat 336-sianida, PVC, dan *plasticizer* Dibutilftalat (DBP) dalam pelarut Tetrahidrofuran (THF). Komposisi membran tersebut divariasikan secara teoritis untuk mendapatkan komposisi membran yang optimum.
3. Karakterisasi sifat dasar ESI yang diuji antara lain : Faktor Nernst, rentang konsentrasi linear, limit deteksi, waktu respon dan usia pakai.
4. Larutan baku KCN yang digunakan untuk pengukuran adalah 1.10^{-8} - 1.10^{-1} M
5. Ion asing yang digunakan adalah PO_4^{3-} dan Cl^- dengan menggunakan metode larutan terpisah, konsentrasi ion asing dan ion utama CN^- yang diukur adalah sama dengan konsentrasi 10^{-3} – 1.10^{-1} M dan pH diukur pada kisaran pH 7 – 12 menggunakan bufer fosfat.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Menghasilkan ESI dengan komposisi membran yang menghasilkan karakteristik sifat dasar optimum untuk pengukuran analisis.
2. Menghasilkan ESI dengan waktu prakondisi dalam KCN 0,1 M yang menghasilkan karakteristik yang Nernstian.
3. Mengetahui aplikasi ESI untuk penentuan sianida dalam gadung dengan kesalahan $< 5\%$, yang kemudian dibandingkan dengan metode spektrofotometri UV.

1.5 Manfaat Penelitian

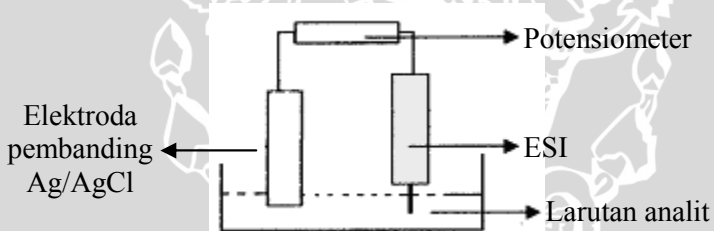
Menghasilkan ESI sianida tipe kawat terlapis sebagai metode yang analisisnya sederhana, cepat dan mudah dibuat serta dapat digunakan untuk penentuan sianida.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektroda Selektif Ion (ESI) merupakan suatu alat menggunakan membran sebagai sensor untuk menentukan secara kuantitatif dan kualitatif ion-ion tertentu (Buchari, 1983). Pada dasarnya cara analisis dengan menggunakan elektroda selektif ion adalah menentukan potensial dari larutan yang akan diukur sehingga penentuan dengan cara ini termasuk di dalam metode potensiometri (Morf, 1981). Membran merupakan lapisan tipis yang bersifat semipermeabel yang memisahkan 2 fasa dengan permeabilitas yang terkontrol (IUPAC, 1997). Membran dalam ESI mempunyai peranan yang penting karena dalam ESI membran akan bertindak sebagai sensor, yang akan merespon perbedaan potensial disekitar membran (Vesely, *et al.*, 1978). Skema pengukuran ESI ditunjukkan pada Gambar 2.1 (Setyorini, 2008):



Gambar 2.1 Skema pengukuran ESI

Berdasarkan jenis membran yang digunakan, sensor kimia digolongkan menjadi elektroda bermembran kaca, padatan dan cairan penukar ion, petunjuk gas dan enzim (Pranitis, 1992). Suatu ESI memiliki karakter optimal untuk menganalisa suatu larutan apabila parameternya menunjukkan : (a) sensitif, ditunjukkan oleh sifat Nernstian dengan harga faktor Nernst untuk ion monovalen adalah 59,2 mV/dekade konsentrasi, (b) kisaran konsentrasinya lebar 1- 1.10^{-6} M, (c) limit deteksinya rendah 1.10^{-6} M (d) waktu respon cepat < 1 menit, (e) usia pemakaian > 5 bulan, (f) pembuatannya dapat diulang dengan baik (reproducible) dan (g) menunjukkan akurasi dan ketelitian tinggi (memberikan kesalahan <5%) (Pranitis, 1992)

2.2 Membran ESI

Membran adalah bagian yang terpenting dari ESI. Berbagai definisi membran telah dikemukakan. Membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan (Lakshminarayanaiah, 1976).

ESI dikategorikan menjadi dua macam berdasarkan tipe membran yang digunakan yaitu membran padat dan membran cair. ESI membran padat menggunakan bahan padat sebagai membrannya. Bahan yang digunakan dapat berupa kristal tunggal, pelet polikristal atau campuran kristal (Lakshminarayanaiah, 1976). Sedangkan elektroda yang digunakan dalam penelitian ini adalah elektroda bermembran cair, yaitu elektroda yang membrannya berupa cairan senyawa organik dengan berat molekul tinggi dan tidak larut dalam air. Struktur senyawa aktifnya memungkinkan terjadinya pertukaran ion antara ion bebas dalam larutan yang diukur dengan ion-ion pada molekul senyawa aktif membran, contohnya adalah elektroda penukar ion untuk sianida (Day dan Underwood, 2002).

Jenis membran yang dapat digunakan sebagai membran ESI adalah: membran berpori, membran permselektif dan membran spesifik ion. Pada penelitian ini jenis membran yang digunakan adalah membran permselektif, yaitu membran yang mempunyai matriks dengan gugus ionik berkedudukan tetap, hal ini dapat memungkinkan transport ion-ion yang memiliki muatan yang berlawanan dengan muatan membran dalam rentang konsentrasi tertentu. Jumlah maksimum ion yang ditranspor ditentukan oleh jumlah muatan tetap dalam matriks (Bailey, 1976).

Sifat yang harus dimiliki oleh membran selektif ion agar ESI memiliki sensitivitas dan selektifitas yang baik terhadap ion yang disensor adalah: bersifat hidrofobik dan mempunyai tetapan dielektrik tinggi, menghantarkan listrik meskipun kecil yang ditimbulkan oleh migrasi ion-ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah dan kerapatan muatan tinggi, dapat beraksi dengan ion analit secara selektif melalui tiga tipe ikatan yaitu : pertukaran ion, kompleksasi dan kristalisasi (Lakshminarayanaiah, 1976). Untuk meningkatkan selektifitas dan sensitifitas maka perlu dilakukan optimasi komposisi membran.

Komposisi optimum membran dapat ditentukan dengan mencari harga parameter kelarutan dalam bahan aktif membran (d_c) yang harganya sama dengan harga parameter kelarutan bahan

pendukung membran (d_m), $d_e-d_m = 0$, namun berdasarkan eksperimen dinyatakan bahwa $d_e-d_m = 0,5$ sudah menghasilkan karakteristik dasar yang tidak berbeda dengan $d_e-d_m = 0$, harga d_m diperoleh dari Persamaan 2.1 (Nielsen dan Hansen, 1976).

$$d_e-d_m = nol, \text{ dengan } d_m = W_{PVC} d_{PVC} + W_{DBP} d_{DBP} \quad (2.1)$$

Keterangan :

W = persen (%) berat

d_e = parameter kelarutan Aliquat 336 sianida $9.5 \text{ (kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$

d_m = parameter kelarutan pendukung membran $\text{(kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$

d_{PVC} = parameter kelarutan PVC 9.41 $\text{(kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$

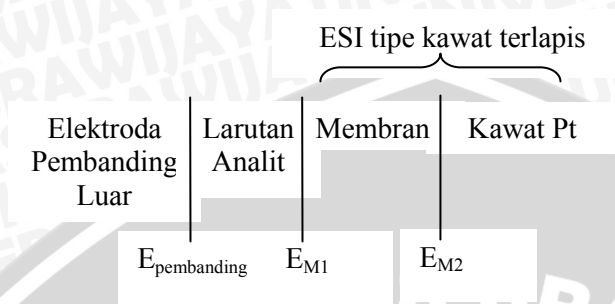
d_{DBP} = parameter kelarutan DPB 9.3 $\text{(kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$

Perbedaan parameter kelarutan antara bahan elektroaktif dan matriks membran harus sekecil mungkin dan idealnya sama dengan nol, makin kecil perbedaan kelarutan bahan aktif dengan matriks membran maka faktor Nernstnya (S) makin mendekati harga teoritis. Hal ini menunjukkan bahwa respon *Nernstian* sangat dipengaruhi oleh homogenitas dan hidrofobisitas dari membran (Nielsen dan Hansen, 1976).

2.3 ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI kawat terlapis merupakan sebuah tipe elektroda selektif ion dengan menggabungkan bahan elektroaktif khusus dalam polimer tipis berpendukung secara langsung pada konduktor logam. Pada umumnya, konduktor logam yang digunakan dalam ESI kawat terlapis adalah kawat platina, tetapi perak, tembaga, dan grafit juga dapat digunakan. ESI kawat terlapis dibuat dengan mencelupkan sebuah kawat logam dalam membran dengan komposisi tertentu (Wygladacs, 2005).

ESI kawat telapis pertama kali diperkenalkan oleh James, Carmark dan Freiser (1972) dengan menggunakan kawat Pt sebagai pengganti dari elektroda pembanding dalam yang terdapat pada ESI tipe tabung. Gambar 2.2 merupakan skema pengukuran ESI tipe kawat terlapis (Pranitis, 1992).



Gambar 2.2 Skema pengukuran potensial dengan ESI tipe kawat terlapis

Dimana :

$E_{\text{pembanding}}$ = Potensial elektroda pembanding luar dengan larutan analit

E_{M1} = Potensial permukaan membran dengan larutan analit

E_{M2} = Potensial antarmuka Pt dengan permukaan membran
Potensial sel yang dihasilkan pada Gambar 2.2 harganya dinyatakan dengan Persamaan 2.2 (Pranitis, 1992).

$$E = E_{\text{Katoda}} - E_{\text{Anoda}} \quad (2.2)$$

E_{Katoda} merupakan $E_{\text{Indikator}}$ atau jumlah dari E_{M1} dan E_{M2} , sedangkan E_{Anoda} merupakan $E_{\text{pembanding}}$. $E_{\text{pembanding}}$ dan E_{M2} diharapkan memberikan harga potensial yang tetap, yang kemudian akan dilambangkan dengan E° , sehingga potensial sel yang terukur adalah E_{M1} , sehingga Persamaan 2.2 akan menjadi Persamaan 2.3, 2.4, 2.5 dan 2.6.

$$E = E_{\text{Indikator}} - E_{\text{Pembanding}} \quad (2.3)$$

$$E = (E_{M1} + E_{M2}) - E_{\text{Pembanding}} \quad (2.4)$$

$$E^{\circ} = E_{M2} - E_{\text{Pembanding}} \quad (2.5)$$

$$E = E^{\circ} + E_{M1} \quad (2.6)$$

Karena E° memiliki harga potensial yang tetap maka dengan menggabung persamaan 2.3, 2.4, 2.5 dan 2.6, akan dihasilkan Persamaan 2.7.

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log a_{\text{CN}^-} \quad (2.7)$$

Dengan harga a_{CN^-} = aktivitas ion sianida, muatan sianida adalah 1, R= tetapan gas ideal ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T= suhu (298 K), F= tetapan Faraday (96485 Cmol^{-1}), maka Persamaan 2.7 ditulis sebagai Persamaan 2.8 (Pranitis, 1992).

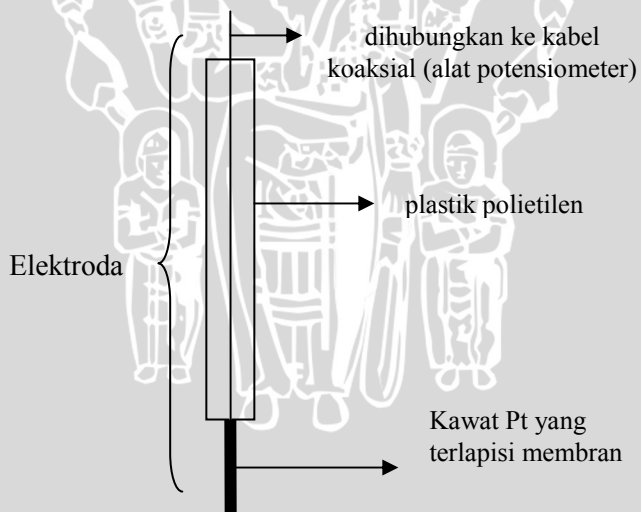
$$E = E^{\circ} - 59,2 \log a_{CN^{-}} \quad (2.8)$$

Harga E° merupakan harga potensial yang disumbangkan oleh potensial-potensial yang terjadi selain akibat dari fenomena pertukaran ion sianida pada membran dengan ion sianida pada larutan analit (E_{M1}) (Pranitis, 1992)

Kelebihan ESI tipe kawat berlapis antara lain: karakteristik sama dan kadang-kadang lebih baik jika dibandingkan dengan ESI tipe tabung, berukuran kecil (\varnothing 1-2 mm), hanya membutuhkan volume sampel yang sedikit, konstruksinya sederhana sehingga mudah dibuat, harga relatif lebih murah, dapat digunakan sekali pakai (*disposable*), serta dapat digunakan dalam posisi miring yang sesuai digunakan untuk pengukuran *in vivo* dengan usia pemakaian lebih dari 6 bulan (Atikah, 1994).

2.4 Kontruksi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

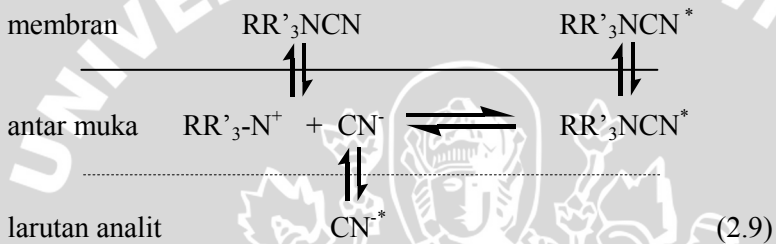
ESI sianida tipe kawat berlapis terdiri atas beberapa bagian yaitu: elektroda, kabel koaksial RG-58 serta membran cair dengan bahan pendukung polimer. Konstruksi ESI sianida tipe kawat berlapis dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Kontruksi ESI tipe kawat berlapis

2.4.1 Pengukuran ESI sianida tipe kawat terlapis

Pada saat kontak dengan larutan uji, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran dengan larutan uji. Jika anion dalam larutan uji dapat menembus batas antarmuka membran dengan larutan yang tidak saling campur, maka akan terjadi reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran sampai mencapai kesetimbangan elektrokimia. Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran dengan larutan dinyatakan dalam Persamaan reaksi 2.9 (Bailey, 1976).



Dari Persamaan reaksi 2.9 terlihat bahwa ESI akan mengalami kesetimbangan elektrokimia dan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran dengan larutan. Beda potensial yang timbul ditentukan oleh aktivitas ion target yang dinyatakan dengan Persamaan Donnan (2.10) (Bailey, 1976).

$$E_{\text{sel}} = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{X^-}^{\text{air}}}{a_{X^-}^{\text{membran}}} \quad (2.10)$$

Keterangan :

- E_{sel} = beda potensial sel
- E° = potensial elektroda standar
- a_{X^-} = aktivitas ion analit
- n = muatan ion yang ditentukan
- R = tetapan gas ideal ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T = suhu (K)
- F = tetapan Faraday (96485 Cmol^{-1})

2.4.2 Elektroda

Elektroda dari ESI ini menggunakan kawat Pt, kawat Pt digunakan sebagai pengganti elektroda pembanding dalam pada ESI

tipe kawat terlapis. Penggunaan kawat Pt ini karena Pt bersifat inert, mempunyai harga konduktifitas yang baik serta tahan terhadap temperatur yang tinggi. Selain logam Pt dapat digunakan pula logam Au atau karbon, karena logam ini bersifat inert (Khopkar, 2003). Kawat Pt yang tidak terlapisi membran dibungkus dengan bahan yang bersifat inert serta isolator yang baik yaitu plastik polietilen. Hal ini dimaksudkan agar kawat platina yang tidak terlapisi membran tidak langsung kontak dengan larutan analit, sehingga tidak menyebabkan kesalahan pembacaan (Atikah, 1994).

2.4.3 Kabel koaksial RG-58

Untuk menghubungkan ESI sianida tipe kawat terlapis ke alat potensiometer digunakan kabel koaksial RG-58. Penggunaan kabel koaksial RG-58 ini bertujuan untuk menghindari terjadinya polarisasi potensial, karena arus yang mengalir sangat rendah maka untuk menghilangkan noise listrik pada rangkaian listrik alat potensiometer digunakan kabel koaksial (Atikah, 1994)

2.4.4 Membran ESI sianida tipe kawat terlapis

Membran yang dipergunakan harus bersifat inert terhadap larutan uji, selektif terhadap ion tertentu, memiliki kepekaan yang baik, memenuhi harga faktor Nernst dan dapat dicetak sesuai dengan ukuran yang diinginkan. Pada ESI sianida tipe kawat terlapis digunakan membran dengan komposisi antara lain bahan aktif aliquat 336 sianida, *plasticizer* DBP dan PVC yang dilarutkan dalam pelarut THF.

Bahan aktif yang digunakan pada ESI sianida tipe kawat terlapis ini adalah Aliquat 336 sianida yang merupakan senyawa organik penukar anion. Senyawa ini merupakan basa organik berantai panjang, mempunyai berat molekul yang besar serta tidak larut dalam air. Garam ini punya kation metil-trioktilamonium kwaterner yang merupakan gugus ionik berkedudukan tetap pada stuktur membran, sehingga menyebabkan membran bermuatan tetap positif. Bahan aktif ini biasanya diamobilisasi dalam suatu bahan pendukung yang bersifat hidrofob seperti PVC (Atikah, 1994)

Bahan pendukung membran yang sering digunakan adalah polivinilklorida (PVC) yang mempunyai sifat fisik yang baik, tahan terhadap bahan kimia serta mampu bercampur dengan bahan elektroaktif maupun pelarut, PVC juga memiliki Tg (temperatur

transisi gelas) yang tinggi yaitu sebesar 82°C sehingga dapat memfasilitasi mobilitas ion (Chee, 2005). Karena tingginya harga Tg dari PVC maka perlu ditambahkan *plasticizer* untuk menurunkan Tg sehingga dapat membentuk membran yang bersifat lentur.

Plasticizer merupakan senyawa aditif yang ditambahkan pada polimer untuk menambah fleksibilitas dan kinerja membran. Di antara 300 jenis *plasticizer* yang telah dikembangkan adalah DBP yang paling banyak digunakan (LIPI, 2008). DBP ini digunakan karena memiliki harga parameter kelarutan yang hampir sama dengan PVC maupun bahan aktif alikuat 336 sianida, serta mempunyai kesamaan panjang rantai samping sehingga menghasilkan membran bersifat hidrofobik, tidak mudah menguap serta tidak lepas oleh adanya air (Atikah, 1994).

Kemudian ketiga bahan pembentuk membran (Aliquat 336 sianida, PVC serta DBP) dilarutkan dalam THF. Sifat-sifat THF antara lain : titik didihnya $66,0^{\circ}\text{C}$ pada 1 atm, merupakan cairan dengan viskositas rendah dengan bau khas eter (Wikipedia, 2008).

2.4.4.1 Penentuan waktu prakondisi

Waktu prakondisi dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu optimum yang digunakan ESI agar memperoleh respon potensial yang stabil. Prakondisi dilakukan dengan cara merendam ESI dalam larutan ion yang akan disensornya (Rundle, 2000).

2.5 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Karakterisasi ESI ditunjukkan oleh beberapa parameter antara lain: faktor Nernst, kisaran konsentrasi, batas deteksi, waktu respon dan usia pemakaian. Parameter tersebut digunakan untuk menguji kualitas ESI dan layak tidaknya ESI digunakan sebagai alat pengukuran

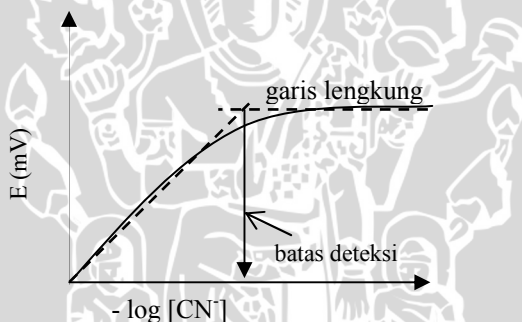
2.5.1 Faktor Nernst, kisaran konsentrasi pengukuran dan batas deteksi

Faktor Nernst ditunjukkan dari kepekaan suatu elektroda terhadap ion tertentu pada daerah konsentrasi pengukuran. Faktor Nernst diperoleh dengan membuat kurva hubungan antara potensial sel (E_{sel}) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$. Harga faktor Nernst untuk ESI dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah sifat hidrofobitas bahan aktif dalam membran yang menyebabkan bahan

aktif terdistribusi dalam membran (fasa non polar) dan dalam fasa air (polar). Sehingga respon ESI berkaitan dengan perbedaan potensial kimia analit dalam fasa membran dan air, yang secara langsung berkaitan dengan aktivitas bahan aktif dalam fasa cair. Harga faktor Nernst secara teoritis berdasarkan pada persamaan Nernst adalah 59,2 mV/dekade untuk anion monovalen (Atikah, 1994).

Kisaran konsentrasi ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{analit}]$ yang masih memberikan garis lurus sehingga masih memenuhi persamaan Nernst (Wroblewski, 2005).

Sedangkan batas deteksi adalah batas terkecil konsentrasi yang dapat dideteksi secara kuantitatif oleh elektroda tertentu (Day dan Underwood, 2002). Batas deteksi merupakan batas terendah dari respon Nernstian yang ditunjukkan oleh perpotongan dari 2 garis lurus dengan garis lengkung yang diekstrapolasikan pada absis (sumbu x) dari kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{analit}]$ Gambar 2.4 (Evans, 1991)



Gambar 2.4 Grafik penentuan batas deteksi

2.5.2 Waktu respon

Waktu respon dari suatu ESI adalah waktu yang dibutuhkan suatu elektroda mencapai potensial dengan nilai konstan. Makin cepat elektroda memberi respon potensial yang konstan maka makin baik kinerja dari elektroda tersebut. Waktu respon dipengaruhi oleh konsentrasi analit. Jika pengukuran dilakukan pada konsentrasi kecil ke konsentrasi besar, maka waktu respon akan lebih cepat (Evan, 1991)

2.4.3 Usia pemakaian

Usia pemakaian suatu ESI adalah berapa lama elektroda tersebut masih mempunyai karakteristik hampir sama dengan pada saat ESI tersebut dinyatakan baik. Usia pemakaian ditentukan dengan mengukur faktor Nernst ESI pada selang waktu tertentu, apabila faktor Nernst telah menyimpang jauh dari harga teoritisnya maka ESI tersebut dinyatakan tidak layak digunakan untuk pengukuran. Usia pemakaian dipengaruhi oleh sifat mekanik membran yang meliputi kelenturan membran, daya tahan membran terhadap senyawa organik, zat oksidator dan pH larutan yang diukur (Atikah, 1994).

2.6 Kinerja ESI

Pada umumnya, hasil pengukuran tidak memberikan harga faktor Nernst yang sesuai dengan nilai teoritis, hal ini antara lain dipengaruhi oleh ion asing dan pH (Lynde, 1997).

2.6.1 Ion Asing (Selektivitas)

ESI diharapkan hanya merespon ion utama yang ditentukan, tetapi seringkali juga merespon terhadap ion-ion lain yang ada dalam larutan. Sifat per selektif dari membran menyebabkan ESI akan merespon terhadap ion utama dan ion asing yang terdapat dalam larutan.

Derajat selektifitas ESI terhadap ion utama A dengan ion pengganggu B dinyatakan dengan koefisien selektivitas. 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 A tanpa adanya ion pengganggu B. Kemudian dalam larutan yang mengandung ion pengganggu B tanpa adanya ion utama A, koefisien selektivitasnya dapat dihitung dengan Persamaan 2.11 (Bailey, 1976).

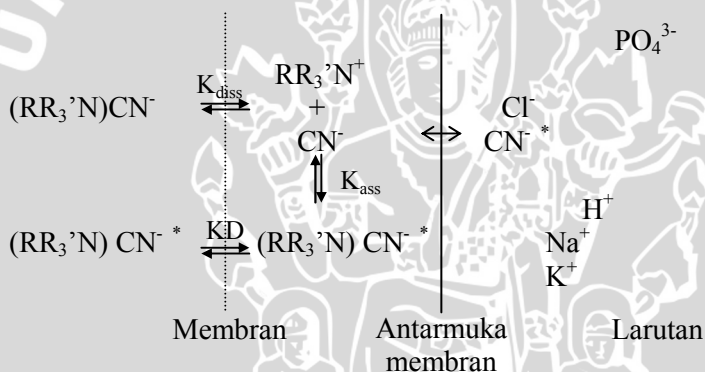
$$K_{A^-,B^-}^{pot} = 10^{\left(\frac{E_B - E_A}{slope}\right)} \quad (2.11)$$

Sedang pada metode larutan tercampur, potensial elektroda ditentukan dalam larutan yang mengandung ion utama A dengan keaktifan a_A tetap dan ion pengganggu dengan keaktifan a_B bervariasi atau a_A tetap dan a_B bervariasi. Derajat selektivitas dari elektroda untuk ion utama, A dan ion pengganggu, B dapat

digambarkan oleh koefisien selektivitas berdasarkan persamaan Nicolskii-Eisemann sebagai Persamaan 2.12 (Bailey, 1976).

$$E_2 = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log(a_A + K_{A,B} a_B^{n/z}) \quad (2.12)$$

Besarnya pengaruh ion pengganggu terhadap ion utama dalam ESI dinyatakan dalam koefisien selektivitas. Koefisien selektivitas ($K_{A,B}^{pot}$) didefinisikan sebagai ukuran selektivitas dari elektroda untuk ion utama, A (ion yang ditentukan) dengan adanya ion pengganggu, B (Bailey, 1976). Jika $K_{A,B}^{pot} > 1$ maka ESI lebih merespon secara selektif terhadap ion pengganggu B daripada ion utama A. Pada umumnya, $K_{A,B}^{pot} < 1$ yang berarti bahwa ESI lebih merespon secara selektif ion utama A daripada ion pengganggu B (Umezawa, *et al.*, 2000).



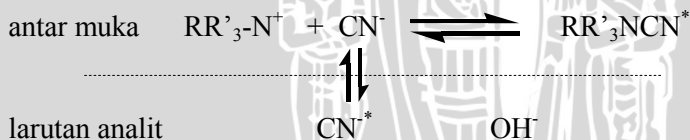
Gambar 2.5 Diagram skematis sistem membran cair penukar ion sianida dengan adanya ion asing (Cl^- dan PO_4^{3-})

Pada Gambar 2.5 menunjukkan proses selektivitas ion yang terjadi pada membran dan larutan yang dijelaskan sebagai berikut : saat ESI sianida dicelupkan ke dalam larutan sampel, maka akan terjadi difusi ion-ion dalam lapisan rangkap listrik yang disebut sebagai potensial Donnan pada antarmuka membran – larutan. Gugus aktif pada membran ESI sianida (garam $(RR_3'N)$ sianida) mula-mula terdisosiasi menjadi kation $RR_3'N^+$ dan anion sianida dalam antarmuka membran – larutan sampel sehingga muatan membran ditentukan oleh kation $RR_3'N^+$ yang berkedudukan tetap dalam membran serta bersifat sebagai penukar anion. Pada keseimbangan

Donnan, jumlah anion dan kation yang berdifusi ke dalam membran dan larutan sama. Selama penukar ion tetap berada pada permukaan membran adalah anion bermuatan positif, maka kation lain yang berada bersama-sama dalam larutan sampel tidak ikut berperan dalam menimbulkan potensial Donnan karena ditolak keluar membran. Anion hidrofobik dan berjari-jari paling besar akan lebih cepat mencapai antarmuka membran – larutan dan melewati lapis rangkap listrik sehingga akan mengontrol potensial Donnan (Astuti, 2008).

2.6.2 pH

Penambahan bufer dapat menambah kestabilan pada beberapa sampel, tetapi dapat juga menyebabkan kesalahan yang cukup berarti. Sianida harus diukur pada pH basa. Sianida dalam larutan tetap ada dalam bentuk ionnya ketika larutan bersifat basa sehingga dapat terjadi pertukaran ion antara ion sianida dalam larutan dengan ion sianida yang ada pada antarmuka membran. Reaksinya ditunjukkan pada Gambar 2.6. Ion sianida merupakan bentuk sianida bebas stabil yang dominan diatas pH sekitar 9-9,5. 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 dibawah 7, sehingga sianida bebas dalam air selalu berada dalam bentuk HCN pada pH sekitar 6,5-8,5 (Moran, 1999)



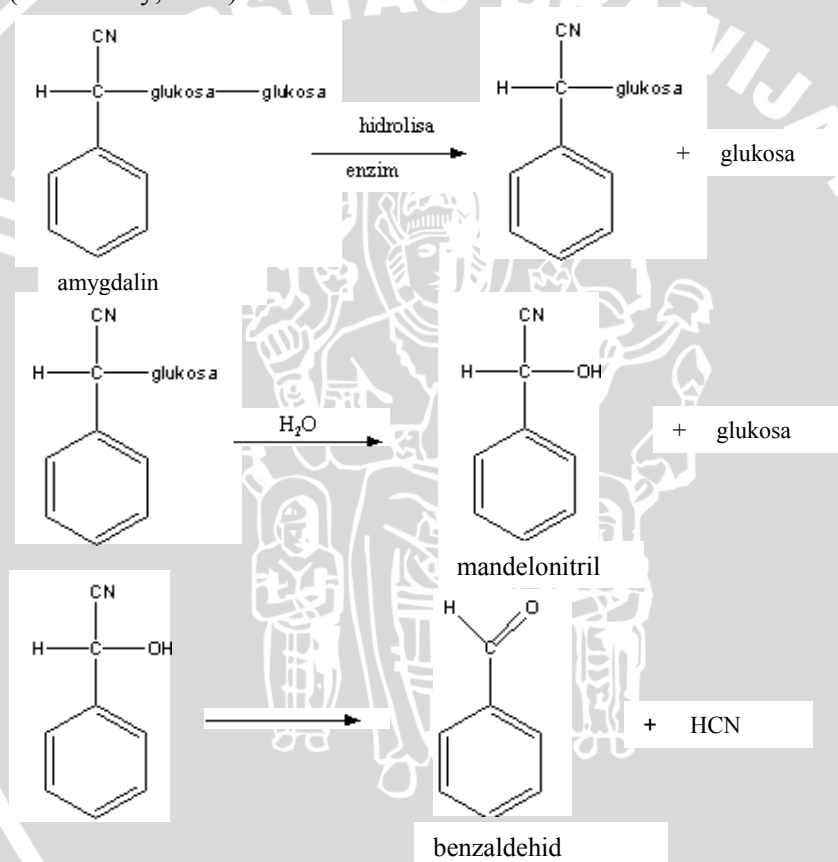
Gambar 2.6 Reaksi pertukaran ion dalam suasana basa dengan adanya ion OH⁻

2.7 Sianida dalam gadung

Gadung yang mempunyai nama latin *Dioscorea hispida* *Dennus* familia Dioscoreaceae merupakan tanaman perdu yang hidup merambat pada tanaman lain, umbinya berwarna kuning gading atau coklat muda, dan daging umbinya berwarna putih atau kuning.

Gadung berasal dari India Barat, kemudian menyebar sampai Asia Tenggara, tumbuh di tanah datar hingga ketinggian 850 meter dari permukaan laut (Kusyati, 2008).

Gadung mengandung senyawa glikosida sianogenik yang akan dihidrolisis secara enzimatik menghasilkan asam sianida. Glikosida sianogenik yang terdapat pada gadung adalah amygdalin, reaksinya ditunjukkan pada Gambar 2.7. Hidrogen sianida (HCN) dihasilkan dari amygdalin dari reaksi hidrolisis oleh enzim β -glukosidase (Volotovskiy, 1997).



Gambar 2.7 Reaksi hidrolisis glikosida sianogenik dengan bantuan enzim β -glukosidase

Gadung mengandung karbohidrat yang cukup tinggi, sehingga sering dimanfaatkan untuk bahan pengganti nasi.

Komponen yang merugikan pada gadung yaitu terdapat zat beracun berupa asam sianida (HCN). Kandungan HCN pada gadung bervariasi, namun diperkirakan rata-rata dalam gadung yang menyebabkan keracunan di atas 50 mg/kg. Bahaya HCN pada kesehatan terutama pada sistem pernapasan, di mana oksigen dalam darah terikat oleh senyawa HCN dan terganggunya sistem pernapasan (sulit bernapas). Jika asam sianida dikonsumsi 0,3 - 3,5 mg/kg berat tubuh dapat berakibat fatal atau kematian. Umbi gadung bisa mengandung asam sianida sebanyak 50 - 400 mg per kilogram bahan. Supaya umbi gadung aman dikonsumsi, sebaiknya lebih dulu dilakukan pengecilan ukuran, pencucian, perendaman dan pemanasan atau penjemuran, cara ini efektif mengurangi racun sianida sampai 85 persen. (Purwantisari, 2008)

2.8 Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung Dengan Menggunakan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Penentuan kadar sianida dalam sampel gadung ditentukan dengan cara membuat terlebih dahulu kurva baku sianida E (mV) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$ dari pengukuran potensial larutan sianida pada kisaran konsentrasi linier. Hasil potensial yang terukur diekstrapolasikan ke sumbu x dari kurva baku yang telah dibuat, sehingga dapat ditentukan kadar sianida dalam sampel gadung dengan satuan mol/L atau ppm (mg/L) (Skoog, *et al.*, 1988).

2.9 Penentuan Kadar Sianida Dalam Sampel Gadung Dengan Menggunakan Metode Spektrofotometri UV

Metode standar untuk mengukur kadar sianida dalam suatu sampel digunakan metode spektrofotometri UV. Prinsip penentuan kadar sianida dengan metode spektrofotometri UV didasarkan pada pembentukan kompleks NiCN_4^{2-} yang diukur pada panjang gelombang maksimum 267 nm (Greenberg, *et al.*, 1981).

Metode spektrofotometri UV didasarkan pada interaksi antar energi radiasi elektromagnetik dengan molekul. Interaksi tersebut menimbulkan peristiwa penyerapan energi radiasi elektromagnetik, dimana serapan ini bersifat spesifik untuk setiap molekul (Pescok, *et al.*, 1976)

Ketika sinar radiasi dengan I_0 dilewatkan melalui sampel yang tebalnya b (cm) dengan konsentrasi c (molar) maka sebagian radiasi akan diserap dan sebagian akan diteruskan sehingga intensitas radiasi

akan berkurang menjadi I. Serapan dari radiasi ini mengikuti hukum Lambert-beer yang dapat dituliskan pada Persamaan 2.13 (Ewing, 1985).

$$\text{Log} \frac{I_o}{I} = abc \text{ atau } A = abc \quad (2.13)$$

Dimana: A = serapan (Absorbansi)
 I_o = intensitas radiasi sinar masuk
 I = intensitas radiasi sinar keluar
 a = nilai absorpsivitas
 b = tebal kuvet
 c = konsentrasi zat

2.10 Analisa Data

Akurasi dapat didefinisikan sebagai kedekatan hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya dari suatu jumlah yang diukur. Presisi adalah kedekatan hasil dari beberapa pengukuran yang biasanya dinyatakan dalam standar deviasi (Day dan Underwood, 2002). Akurasi dilakukan dengan menghitung % kesalahan relatif dari suatu perlakuan percobaan (Miller dan Miller, 1991)

$$\% \text{kesalahan} = \frac{\bar{x} - x_i}{x} \times 100\% \quad (2.14)$$

dengan,

x_i = nilai hasil pengukuran

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

Harga % kesalahan relatif yang semakin kecil menunjukkan semakin tinggi tingkat ketelitian hasil pengukuran sehingga akurasi dapat ditentukan dengan Persamaan 2.15 :

$$\% \text{akurasi} = 100\% - \% \text{kesalahan} \quad (2.15)$$

ketelitian hasil pengukuran dapat ditentukan dengan menghitung SD (standar deviasi) dan CV (Coefficient of variation) dari suatu perlakuan percobaan (Skoog, *et al.*, 1990)

$$\% CV = \frac{SD \times 100}{\bar{x}} \quad (2.16)$$

$$\% \text{presisi} = 100\% - \% CV \quad (2.17)$$

Uji t (keberartian) dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode memiliki selisih yang berarti. Hipotesis nol (H_0) menyatakan

bahwa kedua metode memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata (Miller dan Miller, 1991):

$$S^2 = \frac{\{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2\}}{n_1 + n_2 - 2} \quad (2.18)$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (2.19)$$

Keterangan:

n = jumlah sampel

\bar{x}_1 = rata-rata sampel yang diperoleh dari metode ke-1

\bar{x}_2 = rata-rata sampel yang diperoleh dari metode ke-2

s_1 = standar deviasi metode ke-1

s_2 = standar deviasi metode ke-2

2.11 Hipotesis

1. Komposisi membran, waktu prakondisi, pH dan ion asing berpengaruh terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis.
2. ESI sianida tipe kawat terlapis dapat digunakan untuk mengukur kadar sianida dalam sampel gadung.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Brawijaya Malang yang akan dilaksanakan pada bulan Maret hingga Agustus 2008.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat – alat penelitian

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah : potensiometer (pH meter) merek Scott Gerate Model CG 820, elektroda pembanding Ag/AgCl, motor listrik merek Ikamag RH Janke & Kunkel Ika Labortechnik, neraca analitik merek Adventurer Model AR 2130, oven, seperangkat alat gelas yang lazim digunakan di laboratorium kimia, sentrifuge, batang magnet (stirer), statif, botol semprot, botol sampel, bola hisap, sendok takar, stopwatch dan kertas saring Whatman No. 1.

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah : Aliquat 336 klorida (Aldrich), batang teflon, kawat platina 49,9 % (Aldrich), KCN (E-Merck), HNO₃ (Sigma), Benzidine (Sigma), Cu-asetat, polimer PVC (Polivinilklorida) (Sigma), plasticizer DBP (dibutilftalat) (Sigma), THF (Tetrahidrofuran) (E-merck), kabel koaksial RG-58, alkohol 96 %, akuades, NaOH (Sigma), NaCl (E-Merck), H₃PO₄ 85 % (Sigma), dan sampel gadung

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan berdasarkan prinsip potensiometri dengan cara mengukur beda potensial antara ESI sianida tipe kawat terlapis terhadap elektroda pembanding Ag/AgCl. Evaluasi terhadap karakteristik sifat dasar ESI sianida tipe kawat terlapis didasarkan pada harga faktor Nernst. Adapun tahapan penelitian sebagai berikut:

1. Preparasi Larutan

- a. Pembuatan larutan baku induk KCN 1 M
- b. Pembuatan larutan baku KCN $1.10^{-1} - 1.10^{-8}$ M
- c. Pembuatan larutan Aliquat336 – sianida

- d. Pembuatan bufer fosfat
 - e. Pembuatan larutan KCN $1.10^{-1} - 1.10^{-3}$ M dengan pH 7-12
2. Pembuatan Elektroda
 - a. Pembuatan badan elektroda
 - b. Optimasi pembuatan membran
 - c. Pembuatan elektroda selektif ion sianida tipe kawat terlapis
 - d. Optimasi waktu prakondisi
 3. Karakterisasi Sifat Dasar ESI sianida Tipe Kawat Terlapis
 - a. Faktor nernst dan kisaran konsentrasi linier
 - b. Batas deteksi
 - c. Waktu respon
 - d. Usia pemakaian
 - e. Koefisien selektifitas
 - f. Pengaruh pH
 4. Aplikasi ESI sianida Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Kadar Sianida dalam Sampel Gadung

3.4 Cara kerja

3.4.1 Preparasi larutan

3.4.1.1 Pembuatan larutan baku induk KCN 1M

Larutan induk sianida dibuat dari padatan KCN (BM : 65,116 g/mol) yang dikeringkan pada temperatur 105 °C selama 2 jam dalam oven dan didinginkan dalam desikator selama 30 menit, kemudian ditimbang 6,512 gram dengan timbangan analitik. Padatan KCN tersebut dilarutkan dengan NaOH 0,01M dalam gelas kimia 50 mL. Larutan kemudian dipindahkan secara kuantitatif dalam labu takar 100 mL dan diencerkan dengan NaOH 0,01 M sampai tanda batas.

3.4.1.2 Pembuatan larutan baku KCN $1.10^{-1} - 1.10^{-8}$ M

Larutan KCN $1.10^{-1} - 1.10^{-8}$ M digunakan untuk mengukur potensial ESI sianida tipe kawat terlapis. Larutan KCN 1.10^{-1} M dibuat dari larutan induk KCN 1 M dengan cara dipipet sebanyak 2,5 mL larutan induk, kemudian dipindahkan dalam labu takar 25 ml dan diencerkan sampai tanda batas. Larutan KCN 1.10^{-2} M dibuat dari larutan KCN 1.10^{-1} M dengan cara yang sama, begitu pula dengan pembuatan larutan KCN 1.10^{-8} , 1.10^{-7} , 1.10^{-6} , 1.10^{-5} , 1.10^{-4} , 1.10^{-3} M yang dibuat dari konsentrasi yang 10 kali lebih besar dari konsentrasi yang diinginkan.

3.4.1.3 Pembuatan Aliquat 336-sianida

Pembuatan aliuat 336-sianida dilakukan dengan cara memipet 15 mL aliuat 366 klorida, kemudian dimasukkan kedalam corong pisah 50 mL, ditambah 10 mL larutan KCN 1 M dan dikocok selama 10 menit. Didiamkan sampai terbentuk 2 lapisan yaitu fasa air (bawah) dan fasa organik (atas). Kemudian dilakukan pemisahan antara fasa air dan fasa organik. Fasa air diuji dengan menggunakan benzidine dan Cu-asetat untuk mengetahui apakah ion Cl telah tergantikan seluruhnya dengan ion CN. Proses ini dilakukan berulang-ulang sampai fasa air menghasilkan warna biru tua pada saat dilakukan pengujian dengan benzidine dan Cu-asetat. Selanjutnya dilakukan sentrifugasi untuk memisahkan fasa air yang masih tersisah pada fasa organik (aliuat336-sianida). Larutan Aliquat 336 sianida yang diperoleh kemudian disimpan dalam wadah yang tertutup rapat.

3.4.1.4 Pembuatan larutan bufer fosfat

Larutan bufer ini dibuat dari 50 mL asam fosfat 0,1 M dalam gelas kimia yang ditambah dengan 0,1 M NaOH sejumlah volume tertentu sampai larutan memiliki pH yang diinginkan.

3.4.1.5 Pembuatan larutan KCN 1.10^{-1} – 1.10^{-3} M dengan pH 7-12

Larutan KCN 1.10^{-1} M dibuat dengan memipet 2,5 mL larutan KCN 1 M ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan dengan larutan bufer fosfat pH 7 sampai tanda batas. Perlakuan ini diulangi untuk membuat larutan dengan konsentrasi yang lebih kecil sesuai dengan pH yang diinginkan.

3.4.2 Pembuatan elektroda

3.4.2.1 Persiapan Elektroda Platina

Elektroda ini dibuat dari kawat Pt dengan panjang 10 cm dan diameter 0,5 mm, pada kedua ujungnya sepanjang 1,5 cm dibiarkan terbuka sedang bagian lainnya ditutup dengan plastik polietilen (PE) yang bersifat inert. Ujung sebelah atas kawat disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensiometer, sedangkan ujung bawahnya dibersihkan dari pengotor dengan mencelupkan dalam asam nitrat (HNO_3) pekat. Selanjutnya dibilas dengan air bebas mineral dan dikeringkan dengan alkohol 96%.

3.4.2.2 Optimasi pembuatan membran

Metode pembuatan membran dikembangkan dari Atikah (1994), yang diawali dengan menimbang bahan aktif Aliquat 336-sianida, bahan pendukung PVC yang mempunyai berat molekul tinggi dan *plasticizer* DBP dengan perbandingan % berat tertentu yang dilarutkan dalam THF dan diaduk sampai membran homogen yang ditandai dengan tidak adanya gelembung udara. Komposisi optimum membran dicari berdasarkan Persamaan 2.14.

Optimasi komposisi bahan pembentuk membran dilakukan dengan membuat 3 gram membran pada berbagai perbandingan komposisi % berat aliquat 366 sianida : PVC : DBP seperti yang tercantum pada Tabel 3.1, kemudian ditentukan harga faktor Nernstnya. Dengan cara mengukur potensial ESI yang dibuat pada larutan KCN $1.10^{-1} - 1.10^{-8}$ M. Membran dengan komposisi yang optimum digunakan untuk tahapan selanjutnya.

Tabel 3.1 Perbandingan % berat komposisi bahan pembentuk membran

Komposisi membran	% berat			d_{PVC}	d_e	d_{DBP}	d_m	d_e-d_m
	Aliquat 336 - sianida	DPB	PVC					
A	5	65	30	9,41	9,50	9,30	8,868	0,632
B	4	56	40	9,41	9,50	9,30	8,972	0,528
C	4	52	44	9,41	9,50	9,30	8,976	0,524

3.4.2.3 Pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis

Elektroda yang telah dibuat pada 3.4.2.1 dicelupkan dalam larutan membran pada 3.4.2.2 dengan ketebalan 0,1-0,2 mm yang diukur dengan menggunakan mikrometer. Selanjutnya ESI dikeringkan di udara terbuka selama 30 menit yang dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu 50 °C selama 12 jam. ESI didinginkan dan diprakondisikan dalam larutan KCN 0,1 M.

3.4.2.4 Pengukuran potensial ESI

Pengukuran potensial ESI dilakukan dengan menggunakan elektroda pembanding Ag/AgCl dengan volume larutan analit 20 ml

dan diaduk dengan menggunakan stirer pada kecepatan yang konstan.

3.4.2.5 Optimasi waktu prakondisi

Optimasi waktu prakondisi dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu optimum untuk ESI menghasilkan respon yang bersifat nernstian. Sederetan variasi konsentrasi larutan KCN 1.10^{-1} - 1.10^{-8} M, masing-masing diukur potensialnya dimana sebelum dilakukan pengukuran, ESI diprekondisikan (direndam) dalam larutan KCN 0,1 M dengan waktu selama 1, 3, 6, 12 dan 24 jam. Selanjutnya dari nilai potensial tersebut ditentukan harga faktor Nernstnya terhadap waktu perendaman. Dari harga faktor Nernst yang menunjukkan harga $59,2 \pm 10$ % (53,3-65,1) mv/dekade konsentrasi adalah waktu perendaman yang diperbolehkan untuk memprekondisikan ESI dalam larutan KCN 0,1 M (Wroblewski,2005)

3.4.3 Karakterisasi sifat dasar ESI sianida tipe kawat terlapis

3.4.3.1 Penentuan Faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier

Cara menentukan faktor Nernst adalah dengan menyiapkan sederet variasi konsentrasi larutan KCN 1.10^{-1} – 1.10^{-8} M yang diperoleh dengan pengenceran larutan baku induk, selanjutnya diukur harga potensialnya dengan potensiometer. Pembacaan potensial dilakukan saat alat potensiometer menunjukkan harga potensial yang tetap. Data hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$ seperti pada Gambar 2.4. Grafik yang berupa garis lurus pada grafik E (mV) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$ menunjukkan kisaran konsentrasi linier dan kemiringan (slope) merupakan harga faktor Nernst.

3.4.3.2 Penentuan batas deteksi

Limit deteksi pengukuran didapatkan dari hasil pengukuran 3.4.3.1 Limit deteksi ESI sianida tipe kawat terlapis diperoleh dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dengan garis melengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$. Selanjutnya perpotongan kedua garis singgung tersebut ditarik ke bawah hingga diperoleh garis yang tegak lurus terhadap sumbu x, dari garis tersebut dapat diketahui konsentrasi limit deteksi dari ESI.

3.4.3.3 Waktu Respon

Untuk mengetahui berapa waktu yang diperlukan oleh ESI sehingga didapatkan harga potensial yang tetap terhadap waktu. Makin cepat waktu yang diperlukan untuk mencapai harga potensial yang tetap menunjukkan semakin baik kualitas ESI. Untuk itu diperlukan pengukuran potensial terhadap sederetan variasi konsentrasi larutan KCN 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} dan 10^{-1} M, dengan setiap konsentrasi diukur potensialnya pada selang waktu 15 detik selama 3 menit hingga menunjukkan harga potensial yang tetap. Selanjutnya dibuat kurva hubungan antara E (mV) terhadap waktu respon.

3.4.3.4 Usia Pemakaian

Untuk mengetahui berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur aktivitas ion sianida yang ditunjukkan dengan seberapa jauh harga faktor Nernstnya terhadap waktu menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV perdekade konsentrasi. Untuk keperluan ini dilakukan pengukuran potensial sederetan variasi konsentrasi larutan KCN 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} dan 10^{-1} M selama selang waktu tertentu. Makin jauh penyimpangan dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV perdekade konsentrasi, maka elektroda tersebut sudah tidak dapat digunakan lagi.

3.4.4 Pengaruh Ion Asing (Selektifitas)

Koefisien selektifitas dilakukan dengan menggunakan metode terpisah. Hal pertama yang dilakukan terlebih dahulu adalah melakukan pengukuran potensial larutan sianida 1.10^{-1} – 1.10^{-3} M. Kemudian dilakukan pengukuran ion pengganggu (ion Cl^- dan ion PO_4^{3-}) dengan konsentrasi 1.10^{-1} – 1.10^{-3} M. Selanjutnya ditentukan koefisien selektifitas berdasarkan persamaan Nicolski-Eisemann.

3.4.5 Pengaruh pH

Pengukuran pengaruh pH dilakukan dengan mengukur potensial larutan KCN 1.10^{-3} – 1.10^{-1} M dengan pH 7-12 yang telah dibuat pada 3.4.1.5. Adanya penyimpangan harga faktor Nernst menunjukkan adanya pengaruh pH terhadap ESI.

3.4.6 Aplikasi ESI sianida Tipe Kawat Terlapis untuk Penentuan Kadar Sianida dalam Sampel Gadung

3.4.6.1 Pembuatan kurva baku larutan KCN

Penentuan kadar sianida dalam sampel gadung ditentukan dengan cara membuat kurva baku E (mV) terhadap $-\log [\text{CN}^-]$ terlebih dahulu. Kurva baku dibuat dengan mengukur potensial dari larutan KCN pada rentang konsentrasi linier dari ESI sianida tipe kawat terlapis yang dihasilkan yaitu pada konsentrasi $1.10^{-1} - 1.10^{-3}$ M.

3.4.6.2 Preparasi sampel gadung

Sampel gadung ditimbang sebesar 15 gram kemudian ditumbuk hingga halus dengan penambahan NaOH 10^{-2} M 5 ml. Dimasukkan ke dalam labu takar 100 ml secara kuantitatif kemudian ditambahkan NaOH 10^{-2} M hingga tanda batas kemudian disentrifugasi dan kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring whatman No. 1 sampai larutan menjadi jernih. pH dari larutan adalah 12.

3.4.6.3 Penentuan kadar sianida dalam sampel gandum dengan metode potensiometri

Kadar sianida ditentukan dengan cara mengukur potensial dari sampel gadung dengan ESI yang telah dibuat. Pengukuran potensialnya dilakukan dengan cara menyiapkan sampel gadung sebanyak 20 ml dalam botol sampel. Sampel tersebut kemudian diukur potensialnya. Hasil potensial yang terukur diekstrapolasikan ke sumbu x dari kurva baku yang telah dibuat, sehingga dapat ditentukan kadar sianida dalam sampel gadung dengan satuan mol/L atau ppm (mg/L)

3.4.6.4 Penentuan kadar sianida dalam sampel gadung dengan metode spektrofotometri UV

Penentuan kadar sianida dalam sampel gadung ditentukan dengan cara membuat terlebih dahulu kurva baku sianida E (mV) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$ dari pengukuran potensial larutan sianida pada kisaran konsentrasi 1.10^{-1} sampai 1.10^{-3} M. Larutan sampel gadung yang akan ditentukan kadar sianidanya diukur potensialnya menggunakan ESI sianida seperti pada pengukuran potensial sebelumnya. Hasil potensial yang terukur diekstrapolasikan ke

sumbu x dari kurva baku yang telah dibuat, sehingga dapat ditentukan kadar sianida dalam sampel gadung dengan satuan mol/L atau ppm (mg/L) (Skoog, *et al.*, 1988).

Untuk validasinya maka digunakan metode standar untuk mengukur kadar sianida dalam suatu sampel yaitu menggunakan metode spektrofotometri UV (Pescok, *et al.*, 1976). Larutan sampel yang dibuat pada 3.4.6.2 didestilasi selama 20 menit. Larutan destilat yang dihasilkan dipipet sebanyak 5 mL dan ditambahkan dengan 5 mL ammonium nikelat. Setelah itu dilakukan pengukuran absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 267 nm.

3.5 Analisa data

3.5.1 Uji presisi dan akurasi ESI sianida pada penentuan sianida dalam sampel gadung

Uji presisi dilakukan dengan menentukan persen presisi berdasarkan persamaan dibawah ini:

$$\%CV = \frac{SD \times 100}{\bar{x}}$$

$$\%presisi = 100\% - \%CV$$

Untuk uji akurasi dapat dilakukan dengan menentukan persen akurasi berdasarkan persamaan dibawah ini:

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

$$\%akurasi = 100\% - \%kesalahan$$

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

3.5.2 Uji T ESI sianida pada penentuan sianida dalam sampel gadung

Uji t (keberartian) dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode memiliki selisih yang berarti

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

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

Keterangan:

n = jumlah sampel

\bar{x}_1 = rata-rata sampel yang diperoleh dari metode ke-1

\bar{x}_2 = rata-rata sampel yang diperoleh dari metode ke-2

s_1 = standar deviasi metode ke-1

s_2 = standar deviasi metode ke-2



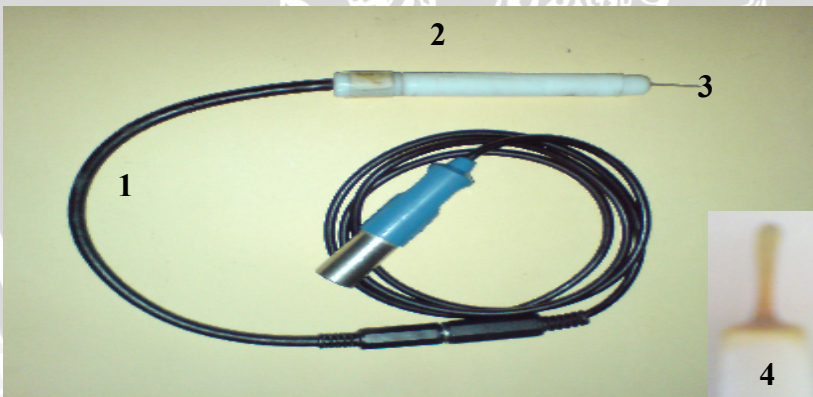
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dijelaskan tentang hasil pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis meliputi kontruksi ESI yang dihasilkan, hasil optimasi pembuatan membran serta hasil optimasi waktu prakondisi, karakterisasi sifat dasar dan kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis, hasil penerapan ESI sianida tipe kawat terlapis untuk penentuan sianida dalam sample gadung dan uji validasi dari ESI sianida tipe kawat terlapis menggunakan spektrofotometri UV.

4.1 Pembuatan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

4.1.1 Kontruksi ESI sianida tipe kawat terlapis

ESI sianida tipe kawat terlapis dibuat dengan mencelupkan kawat Pt pada membran yang terdiri atas campuran aliquat 336 sianida, *plazticizer* DBP dan PVC yang dilarutkan dalam THF dengan menggunakan optimasi komposisi pada Tabel 3.1. Pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis dibuat sesuai dengan skema Gambar 2.3, hasil pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis ditunjukkan pada Gambar 4.1 :



Gambar 4.1 Kontruksi ESI sianida tipe kawat terlapis

Kontruksi ESI sianida tipe kawat terlapis dibuat dari badan elektroda (2) yang terhubung dengan kabel koaksial RG-58 (1) dengan kawat Pt (3) yang bermembran (4) sebagai sensor dari ESI Sianida. ESI sianida tipe kawat terlapis yang dihasilkan ini berukuran

kecil dan konstruksinya sederhana hingga mudah digunakan untuk analisa lapangan.

4.1.2 Optimasi pembuatan membran

Membran dapat dibuat dengan memvariasi % berat aliquat 336 sianida, DPB serta PVC berdasarkan harga parameter kelarutan bahan pembentuk membran (d_e-d_m) berdasarkan Persamaan 2.1. Hasil penentuan optimasi komposisi membran dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Pengaruh komposisi bahan pembentuk membran terhadap harga faktor Nernst (S , mV/dekade) untuk penentuan komposisi optimum membran

Komposisi membran	% berat			d_{PVC}	d_e	d_{DBP}	d_m	d_e-d_m	s (mV/dekade)
	Aliquat 336 - sianida	DBP	PVC						
A	5	65	30	9,41	9,50	9,30	8,868	0,632	47,35
B	4	56	40	9,41	9,50	9,30	8,972	0,528	56,8
C	4	52	44	9,41	9,50	9,30	8,976	0,524	58,3

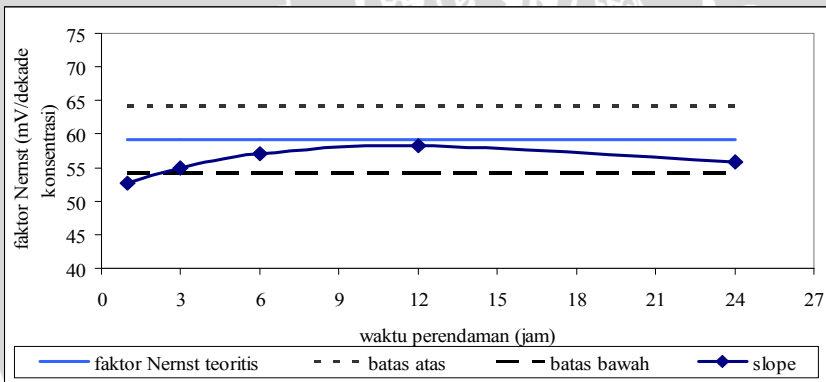
Berdasarkan data Tabel 4.1 dapat dinyatakan bahwa harga beda kelarutan bahan pembentuk membran (d_e-d_m) terkecil ialah 0,524 menghasilkan Faktor Nernst sebesar 58,3 mV/dekade konsentrasi. Sedangkan nilai d_e-d_m terbesar ialah 0,632 punya harga faktor Nernst sebesar 47,35 mV/dekade konsentrasi. Dari data dapat dinyatakan semakin kecil nilai d_e-d_m maka harga faktor Nernst-nya semakin mendekati harga teoritis untuk anion monovalen yaitu 59,2 mV/dekade konsentrasi. Harga d_e-d_m yang kecil menunjukkan bahwa membran membentuk fasa homogen antar bahan pembentuk membran (Nielsen dan Hansen, 1979), sehingga dapat dinyatakan bahwa komposisi bahan pembentuk membran berpengaruh terhadap homogenitas dan hidrofobisitas membran yang menentukan sensitivitas dari ESI sianida tipe kawat terlapis yang dihasilkan.

Dari Tabel 4.1 telah dihasilkan komposisi optimum membran yang akan digunakan untuk membuat ESI sianida tipe kawat terlapis yaitu komposisi dengan perbandingan (% b/b) aliquat 336 sianida : DBP : PVC = 4 : 52 : 44 dalam pelarut THF dengan

perbandingan ($\% \text{ }^{b/v}$) = 1 : 3. Untuk penelitian selanjutnya kualitas dan kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis diuji dengan menggunakan komposisi bahan pembentuk membran 4 % berat aliquat 336 sianida, 52 % berat DBP dan 44 % berat PVC.

4.1.3 Optimasi waktu prakondisi

Dalam pengukuran uji kualitas ESI sianida tipe kawat terlapis perlu dilakukan prakondisi yang berfungsi untuk menjenuhkan membran dengan ion yang disensornya dan menghilangkan ion Cl yang masih terdapat pada membran (Watoni, *et al.*, 2007). Optimasi waktu prakondisi ditentukan dengan cara merendam ESI dalam larutan yang mengandung ion sianida. Hasil pengukuran potensial menggunakan ESI sianida tipe kawat terlapis yang telah diprakondisi dalam larutan KCN 0,1 M pada berbagai variasi waktu disajikan pada Tabel 4.2 dan Gambar 4.2, sedangkan untuk data selengkapnya ditampilkan pada Lampiran L.4.5

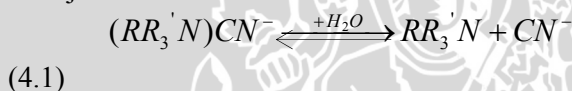


Gambar 4.2 Kurva pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst

Tabel 4.2 Pengaruh lama perendaman terhadap faktor Nernst

No.	waktu perendaman (jam)	faktor nernst (mV/dekade konsentrasi)
1	1	52,65
2	3	55
3	6	57
4	12	58,3
5	24	55,8

Dari Gambar 4.2 dan Tabel 4.2 menunjukkan bahwa waktu prakondisi ESI sianida tipe kawat terlapis dalam larutan KCN 0,1 M menghasilkan sifat yang Nernstian pada 3-24 jam, karena pada rentang waktu tersebut harga faktor Nernst ESI sianida masih dalam rentang harga teoritis. Tetapi harga faktor Nernst yang paling optimum adalah pada perendaman 12 jam. Pada perendaman kurang dari 3 jam dihasilkan harga faktor Nernst yang menyimpang dari harga teoritis, sehingga tidak boleh digunakan. Hal ini dikarenakan proses dissosiasi bahan aktif membran membutuhkan adanya air dalam jumlah tertentu untuk mencapai kesetimbangan. Apabila air dalam larutan belum mencukupi kebutuhan membran untuk melakukan proses disosiasi maka reaksi pertukaran ion belum mencapai kesetimbangan akibatnya akan memberikan harga faktor Nernst yang menyimpang seperti pada perendaman kurang dari 3 jam. Sedangkan pada perendaman 12 jam jumlah air telah cukup untuk memfasilitasi terjadinya proses dissosiasi. Fenomena ini ditunjukkan oleh reaksi 4.1:



Waktu perendaman yang terlalu singkat akan menyebabkan bahan aktif membran belum mengalami dissosiasi, maka reaksi pertukaran ion sianida antara larutan dengan membran belum mencapai kesetimbangan, sehingga menghasilkan respon potensial yang tidak *Nernstian*.

4.2 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

4.2.1 Faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi

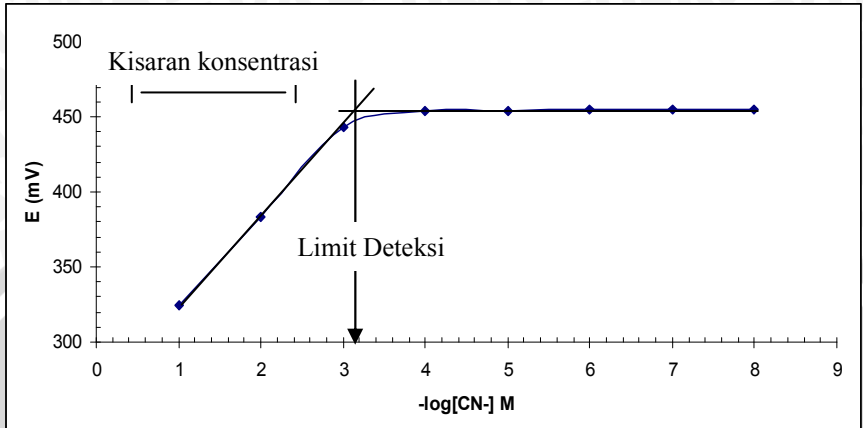
Dari hasil pengukuran potensial ESI sianida tipe kawat terlapis yang menyatakan harga faktor Nernst, kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi ditunjukkan pada Tabel 4.3 dan Gambar 4.3. Pada Tabel 4.3 menunjukkan bahwa ESI sianida tipe kawat terlapis yang telah dilakukan pengukuran sebanyak 3 kali menghasilkan harga beda potensial yang bersifat Nernstian karena menghasilkan harga faktor Nernst dalam rentang teoritis yaitu $58,3 \pm 0,58$ mV/dekade konsentrasi. Kisaran konsentrasi liniernya tidak terlalu panjang yaitu pada konsentrasi 1.10^{-1} - 1.10^{-3} M yang menunjukkan bahwa kapasitas penukar ion dari ESI yang dihasilkan tidak terlalu besar.

Tabel 4.3 Potensial ESI sianida tipe kawat terlapis

[CN] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida tipe kawat terlapis			
		1	2	3	rata-rata
1.10^{-1}	1	322	321	322	$321,7 \pm 0,58$
1.10^{-2}	2	381	380	380	$380,7 \pm 0,58$
1.10^{-3}	3	438	439	438	$438,3 \pm 0,58$
1.10^{-4}	4	442	443	443	$442,7 \pm 0,58$
1.10^{-5}	5	451	451	452	$451,3 \pm 0,58$
1.10^{-6}	6	458	457	459	458 ± 1
1.10^{-7}	7	461	460	460	$460,3 \pm 0,58$
1.10^{-8}	8	472	471	472	$471,7 \pm 0,58$
Faktor Nernst		58,0	59,0	58,0	$58,3 \pm 0,58$
E ⁰ (mV/dekade konsentrasi)		264,33	262	264	263,63
Koefisien regresi		0,9999	1	1	1
Kisaran konsentrasi		10^{-1} - 10^{-3} M atau 2,6-2600 ppm			
Batas deteksi		$7,9.10^{-4}$ M atau 20,65 ppm			
S.D. slope		0,58			
% S.D. slope relatif		0,99			

Kurva pada Gambar 4.3 menunjukkan bahwa batas deteksi pengukuran menggunakan ESI sianida tipe kawat terlapis yang diperoleh tidak terlalu rendah yaitu pada konsentrasi $7,9.10^{-4}$ M atau 20,65 ppm. Sehingga ESI sianida tipe kawat terlapis tidak dapat digunakan untuk pengukuran kadar sianida pada konsentrasi yang rendah atau dibawah 20,65 ppm. ESI yang telah dibuat bersifat *reproducible* yang ditunjukkan oleh harga S.D slope < 5%.

Potensial standar (E⁰) dari ESI sianida tipe kawat terlapis memiliki nilai yang tidak konstan sehingga untuk mengetahui kestabilan harga E⁰ perlu dilakukan pengukuran potensial selama 7 hari pada awal pembuatan, karena harga E⁰ mempengaruhi persamaan Nernst. Tabel pengukuran selama 7 hari berturut-turut ditampilkan pada Tabel 4.4 dan persamaan Nernst tiap selang waktu 7 hari pertama ditunjukkan pada Tabel L.4.3.2.



Gambar 4.3 Kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{CN}^-]$ untuk penentuan kisaran konsentrasi linier dan batas deteksi

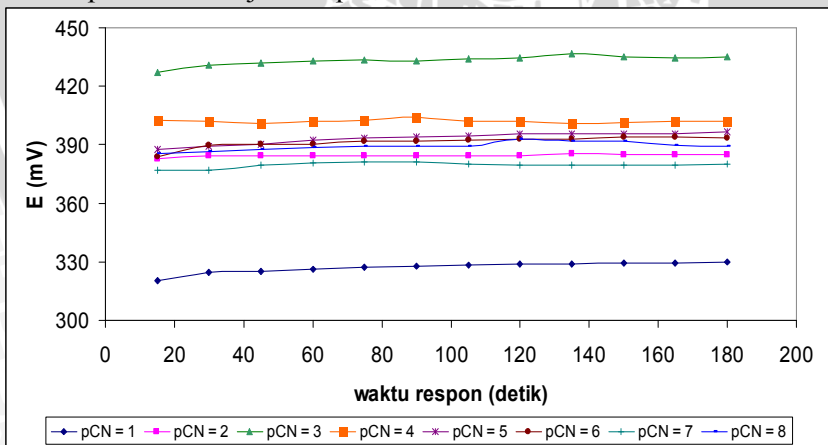
Tabel 4.4 Harga potensial, faktor Nernst, E^0 , dan koefisien regresi pada ESI sianida tipe kawat terlapis dalam pengukuran 7 hari pertama

[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida tipe kawat terlapis hari ke-						
		1	2	3	4	5	6	7
1.10^{-1}	1	371	378,7	395	353	325	360,3	354,7
1.10^{-2}	2	430,7	433,7	453,7	411,3	383,7	417,7	414
1.10^{-3}	3	488	493,3	511	470	442,7	476,3	471,3
1.10^{-4}	4	508,7	493,7	514	474,7	454,3	479,7	476,7
1.10^{-5}	5	519,7	493,3	514	481,7	453,7	480,7	463
1.10^{-6}	6	521,3	495,3	519,7	489,7	455,3	482,7	464,3
1.10^{-7}	7	522,3	495,7	521	495	454,7	481,3	454,3
1.10^{-8}	8	522,3	498,7	525	501,3	455,3	487,3	453,3
Faktor Nernst		58,5	57,3	58	58,5	58,85	58	58,3
Koefisien regresi		0,9999	0,9995	1	1	1	1	0,9999
E^0 (mV/dekade konsentrasi)		312,9	320,63	337,23	294,43	266,1	302,1	296,73

Berdasarkan Tabel 4.4 maka dapat ditentukan persamaan Nernst terhadap fungsi waktu yang perhitungannya disajikan pada Lampiran L.5.1 diperoleh persamaan $E^{\circ} = (312,9 \pm 0,47) \text{ mV/hari}$. Perubahan pada potensial ini hanya berpengaruh pada perubahan harga E° , dan tidak berpengaruh pada faktor Nernst karena harga faktor Nernst yang diperoleh masih masuk dalam rentang Nernstian. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan potensial tidak disebabkan oleh perubahan sensitivitas tetapi oleh perubahan E° yang diakibatkan oleh masuknya air yang tidak menentu dalam rentang 7 hari pengukuran, sehingga harga E° pada saat pengukuran juga tidak menentu. Untuk mengatasi harga E° yang berubah-ubah maka ESI harus dibuat kurva baku setiap akan melakukan pengukuran.

4.2.2 Waktu respon

Waktu respon adalah waktu yang dibutuhkan oleh suatu ESI untuk memberikan harga potensial yang konstan. Semakin cepat suatu elektroda memberikan respon potensial yang konstan, maka akan semakin baik pula elektroda tersebut. Setiap elektroda memiliki waktu yang berbeda untuk merespon ion-ion dalam larutan, tergantung cepat tidaknya terjadi kesetimbangan dalam larutan yang diukur. Data pengukuran waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapis yang lebih lengkap disajikan pada Lampiran L.4.2, sedangkan lama waktu respon yang dibutuhkan ESI sianida tipe kawat terlapis agar memperoleh harga potensial yang konstan terhadap waktu ditunjukkan pada Gambar 4.4 dan data Tabel 4.5.



Gambar 4.4 Waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapis

Tabel 4.5 Waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapis

[CN ⁻] (M)	p[CN ⁻]	Waktu respon (detik)
1.10 ⁻⁸	8	90
1.10 ⁻⁷	7	90
1.10 ⁻⁶	6	75
1.10 ⁻⁵	5	75
1.10 ⁻⁴	4	75
1.10 ⁻³	3	45
1.10 ⁻²	2	30
1.10 ⁻¹	1	30

Pada Tabel 4.5 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi larutan KCN maka akan semakin cepat pula waktu respon untuk ESI sianida tipe kawat terlapis. Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan reaksi pertukaran ion pada Persamaan 4.2.

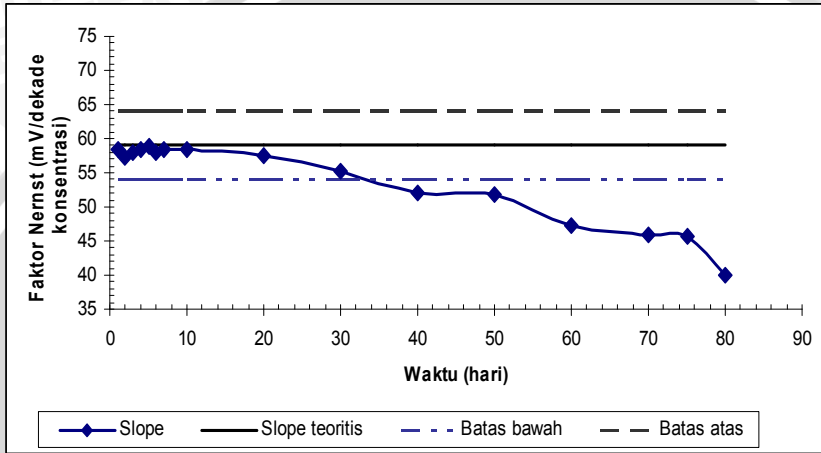


Ketika aliquat 336 sianida berada pada antarmuka (membran dengan larutan) akan berinteraksi dengan air (pada saat prakondisi) sehingga terjadi disosiasi membentuk $\text{RR}'_3\text{N}^+$ dan CN^- . CN^- yang berada pada antarmuka akan bertukar dengan CN^- yang berada pada larutan yang akan diuji untuk membentuk aliquat 336-sianida kembali. Pertukaran ini dapat terjadi karena adanya perbedaan konsentrasi CN^- yang terdapat di antarmuka dan yang ada di larutan uji. Apabila jumlah CN^- pada larutan uji lebih besar maka kesetimbangan akan berjalan lebih cepat, namun bila jumlah CN^- dalam larutan uji lebih kecil maka kesetimbangan akan berjalan lebih lambat. Sehingga dapat dinyatakan bahwa semakin besar konsentrasi dari larutan uji maka waktu respon yang dihasilkan akan semakin cepat pula.

4.2.3 Usia pemakaian

Usia pemakaian merupakan suatu karakteristik ESI yang digunakan untuk mengetahui berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur adanya ion sianida dalam larutan.

Berdasarkan pada pengukuran ESI sinida tipe kawat terlapis pada berbagai variasi waktu diperoleh kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari) yang ditunjukkan pada Tabel 4.6 dan Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari)

Tabel 4.6 Hubungan harga Faktor Nernst terhadap waktu

Waktu (hari)	Faktor Nernst	Koefisien korelasi (r)
1	58,5	0,9999
2	57,3	0,9995
3	58	1
4	58,5	1
5	58,85	1
6	58	1
7	58,3	0,9999
10	58,35	0,9995
20	57,5	0,9998
30	55,3	0,9996
40	52	0,9991
50	51,85	0,9958
60	47,35	1
70	46	0,9996
75	45,65	0,9991
80	40	0,9994

Dari Gambar 4.5 dan Tabel 4.6 ditunjukkan bahwa ESI sianida tipe kawat terlapis memberikan harga faktor Nernst yang masih dalam rentang teoritis sampai hari ke-30. Sedangkan pada hari ke-60 ESI sianida sudah tidak berada pada rentang harga faktor Nernst teoritisnya. Namun sampai hari ke-60 harga koefisien korelasinya (r) masih menunjukkan kelinieran hubungan antara E (mV) terhadap $-\log [CN^-]$ yaitu $r = 1$. Harga r ini lebih besar dari pada harga r tabel ($r_{\text{tabel}} = 0,9000$) sehingga potensial yang terukur masih memiliki hubungan linier dengan $[CN^-]$. Dari harga r tersebut maka dapat dinyatakan bahwa ESI sianida tipe kawat terlapis yang telah dibuat masih dapat digunakan sampai hari ke-60 karena masih memiliki linieritas yang tinggi namun sensitivitasnya berkurang karena harga faktor Nernstnya tidak masuk dalam rentang teoritis (Atikah, 1994)

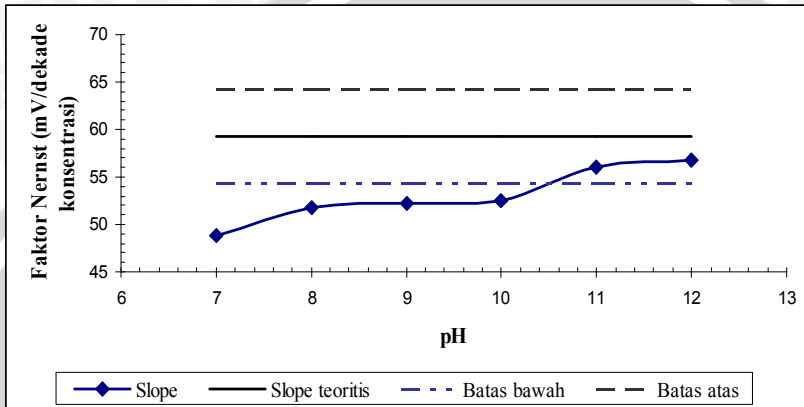
Perubahan harga faktor Nernst yang cenderung menurun menunjukkan bahwa sensitivitasnya menurun dari waktu ke waktu. Hal ini disebabkan karena terdapat salah satu bahan membran yaitu DBP secara perlahan-lahan terdistribusi ke bagian membran yang kontak dengan larutan uji sehingga menyebabkan membran jadi tidak homogen. Distribusi ini terjadi karena perbedaan sifat hidrofobisitas yang dapat ditentukan dari harga parameter kelarutannya. Harga parameter kelarutan yang tinggi menunjukkan sifat yang semakin hidrofobik (Nielsen dan Hansen, 1976). DBP mempunyai harga parameter kelarutan yang paling kecil dibandingkan alifatik 336 sianida dan PVC sehingga DBP memiliki sifat yang kurang hidrofobik dibanding dengan alifatik 336 sianida dan PVC. Karena sifat yang kurang hidrofobik ini, menyebabkan DBP akan tertarik oleh air yang bersifat hidrofilik sehingga secara perlahan – lahan DBP akan terdistribusi ke bagian antarmuka membran yang kontak dengan larutan uji. DBP yang ada pada permukaan antarmuka membran dengan larutan uji akan menghalangi pergerakan dan pertukaran ion sianida pada antarmuka membran sehingga menyebabkan respon potensialnya tidak Nernstian.

4.3 Kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis

4.3.1 Pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis

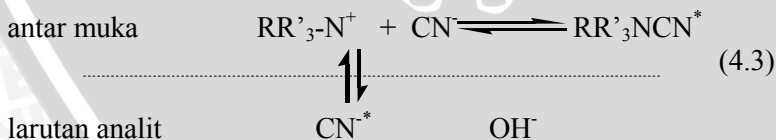
Pengukuran potensial KCN 1.10^{-1} – 1.10^{-3} M pada pH 7-12 dengan penambahan buffer bertujuan untuk mengetahui apakah pH

larutan mempengaruhi kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis. Pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis disajikan pada Gambar 4.6



Gambar 4.6 Kurva pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis

Dari Gambar 4.6 dapat diketahui bahwa pada pH 11-12 ESI sianida tipe kawat terlapis memberikan harga faktor Nernst dalam rentang teoritis. Namun pada pH 7-10 ESI sianida tipe kawat terlapis memberikan penyimpangan terhadap rentang teoritis. Hal ini disebabkan karena ion sianida merupakan bentuk sianida bebas stabil yang dominan diatas pH sekitar 9-9,5. 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 dibawah 7, sehingga sianida bebas dalam air selalu berada dalam bentuk HCN pada pH sekitar 6,5-8,5 (Moran, 1999).



Sianida harus diukur pada pH basa. Sianida dalam larutan tetap ada dalam bentuk ionnya ketika larutan bersifat basa sehingga

dapat terjadi pertukaran ion antara ion sianida dalam larutan dengan ion sianida yang ada pada antarmuka membran yang ditunjukkan oleh Persamaan 4.3. Sehingga apabila akan mengukur ion sianida dalam larutan sebaiknya dikondisikan pada pH 11-12 agar ion sianida dalam larutan tidak akan berubah menjadi HCN yang kemudian akan menyebabkan harga faktor Nernst yang menyimpang dari rentang teoritis.

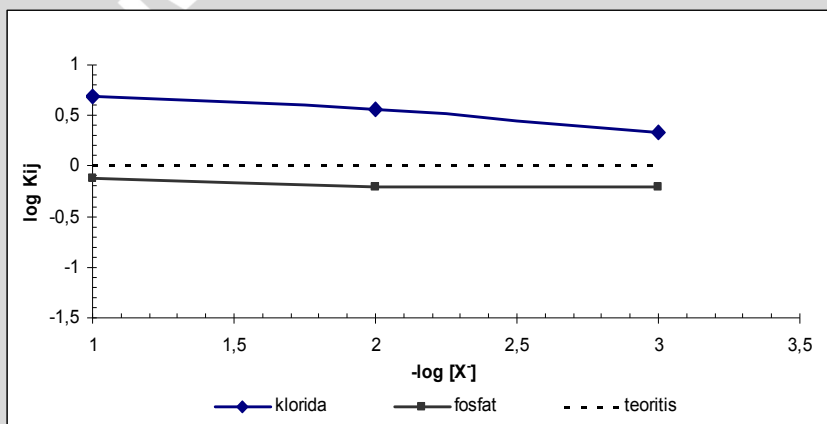
4.3.2 Pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis

Penentuan ion asing (selektivitas) dilakukan dengan metoda larutan terpisah. Pengukuran dilakukan dengan cara mengukur terlebih dulu potensial dari larutan ion utama yaitu CN^- kemudian dilanjutkan dengan mengukur potensial larutan ion asing yaitu PO_4^{3-} dan Cl^- secara terpisah pada masing-masing larutan dengan konsentrasi 10^{-1} - 10^{-3} M. Setelah didapatkan data potensial dari masing-masing ion yang diukur, maka dapat dihitung harga koefisien selektifitas ion Cl^- dan PO_4^{3-} terhadap ion CN^- , berdasarkan Persamaan 4.2. Hasil dari penentuan harga koefisien selektifitas ditunjukkan pada Tabel 4.7 dan Gambar 4.7.

$$K_{CN^-, X^-}^{pot} = 10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{slope} \right)} \quad (4.2)$$

Dari data pada Tabel 4.7 dapat diketahui bahwa urutan selektifitas ESI sianida tipe kawat terlapis terhadap ion asing adalah $Cl^- > CN^- > PO_4^{3-}$. Ion asing dinyatakan sebagai pengganggu jika harga koefisien selektifitas yang dihasilkan $K_{A,B}^{pot} > 1$ dan tidak mengganggu jika $K_{A,B}^{pot} < 1$ (Wroblewsky, 2005). Dari harga koefisien selektifitas pada Tabel 4.7 ion Cl^- memiliki harga koefisien selektifitas > 1 sehingga ion Cl^- merupakan ion pengganggu terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis. Hal ini disebabkan karena ion Cl^- bersifat lebih hidrofobik daripada ion CN^- . Sehingga ESI sianida tipe kawat terlapis akan lebih selektif terhadap ion Cl^- dari pada CN^- , hal ini disebabkan karena membran pada ESI lebih mudah merespon ion Cl^- dari pada ion CN^- . Anion yang lebih hidrofobik memiliki energi bebas transpor dan entalpi hidrasi yang lebih kecil sehingga anion tersebut lebih mudah bergerak dalam membran (Vetrida, 2008). Menurut Smith (1977) ΔH^o_{hyd} berbanding terbalik dengan

jari-jari ion dan berbanding lurus dengan kuadrat kerapatan muatan. Maka dapat dinyatakan bahwa ΔH°_{hyd} (entalpi hidrasi) dipengaruhi oleh jari-jari ion dan kerapatan muatan. Semakin besar jari-jari suatu ion maka ΔH°_{hyd} makin kecil dan semakin besar kerapatan muatan suatu ion maka ΔH°_{hyd} semakin besar. Jika ΔH°_{hyd} besar maka akan menyebabkan mobilitas ion-ion menjadi kecil karena ΔH°_{hyd} berbanding terbalik dengan mobilitas ion tersebut. Karena itu, anion yang paling hidrofobik dan memiliki jari-jari besar akan memiliki harga ΔH°_{hyd} kecil sehingga mudah berikatan dengan gugus aktif membran.



Gambar 4.7 Kurva pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis

Tabel 4.7 Harga koefisien selektifitas (K_{CN^-,X^-}^{pot}) ESI sianida tipe kawat terlapis

[CN ⁻] (M)	pCN	K _{CN⁻,X⁻} ^{pot} ESI sianida terhadap ion	
		Cl ⁻	PO ₄ ³⁻
1.10 ⁻¹	1	4,94 ± 0,23	0,76 ± 3,5 10 ⁻²
1.10 ⁻²	2	3,64 ± 0,15	0,62 ± 5,5 10 ⁻²
1.10 ⁻³	3	2,15 ± 0,10	0,61 ± 1,5 10 ⁻²
Rata-rata + SD K _{CN⁻,X⁻} ^{pot}		3,57 ± 0,16	0,66 ± 8,0 10 ⁻²

Pada Ion PO_4^{3-} harga koefisien selektifitasnya < 1 , sehingga Ion PO_4^{3-} tidak mengganggu kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis. Hal itu disebabkan ion PO_4^{3-} bersifat lebih hidrofilik sehingga kurang terekstrak ke membran. Akibatnya ESI kurang merespon terhadap ion PO_4^{3-} .

Dari Gambar 4.7 menunjukkan bahwa pada pengukuran harga koefisien selektifitas metode terpisah, konsentrasi ion asing tidak berpengaruh, karena konsentrasi antara ion sianida dengan ion asing pada saat pengukuran adalah sama. Akibatnya tidak terjadi kompetisi antara ion utama dengan ion asing pada saat pengukuran karena pengukuran dilakukan secara terpisah.

4.4 Penerapan ESI sianida tipe kawat terlapis untuk penentuan kadar sianida dalam sampel gadung

Metode potensiometri menggunakan ESI sianida tipe kawat terlapis merupakan salah satu metode alternatif untuk penentuan sianida yang kemudian akan diharapkan dapat digunakan untuk menggantikan metode spektrofotometri UV dengan menghasilkan akurasi dan presisi yang sama. Untuk mengetahui presisi dan akurasi kedua metode maka, dilakukan pengukuran kadar sianida dengan menggunakan metode potensiometri dan metode spektrofotometri UV.

Hasil untuk pengukuran penentuan kadar sianida dengan metode potensiometri dan metode spektrofotometri UV ditunjukkan pada Tabel 4.8 dan Tabel 4.9, kemudian kedua data ini dilakukan uji t (keberartian) menggunakan Persamaan 2.19 untuk mengetahui apakah kedua metoda tersebut memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata. Hasil perhitungan dari kedua metode ini menunjukkan bahwa kedua metode ini menghasilkan kesalahan $< 5\%$ dan $\text{CV} < 5\%$ sedangkan hasil perbandingan uji t penentuan sianida dengan menggunakan metode potensiometri dan metode spektrofotometri UV disajikan pada Tabel 4.10

Dari data Tabel 4.10 diperoleh t_{hitung} sebesar 2,48, yang selanjutnya dibandingkan dengan t_{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 spektrofotometri UV. Hal tersebut membuktikan bahwa metode

potensiometri dapat digunakan sebagai metode alternatif selain metode standar UV.

Tabel 4.8 Pengukuran sample gadung secara potensiometri (3 kali pengukuran)

No.	E(mV)	[CN ⁻] terukur (M)	[CN ⁻] terukur (ppm)
1	326	$1,35 \cdot 10^{-3}$	35,24
2	325	$1,41 \cdot 10^{-3}$	36,70
3	325	$1,41 \cdot 10^{-3}$	36,70
Rata-rata	325,3	$1,39 \cdot 10^{-3}$	36,21
S	0,58	$3,23 \cdot 10^{-5}$	0,84
% Kesalahan	1,78		
% Koefisien Variansi	2,32		

Tabel 4.9 Pengukuran sample gadung secara spektrofotometri UV (3 kali pengukuran)

No.	Absorbansi	[CN ⁻] terukur (M)	[CN ⁻] terukur (ppm)
1	0,352	$1,3 \cdot 10^{-3}$	33,85
2	0,368	$1,4 \cdot 10^{-3}$	35,38
3	0,359	$1,3 \cdot 10^{-3}$	34,52
Rata-rata	0,360	$1,3 \cdot 10^{-3}$	34,58
S	0,008	$2,97 \cdot 10^{-5}$	0,77
% Kesalahan	1,54		
% Koefisien Variansi	2,23		

Tabel 4.10 Perbandingan metode potensiometri dan metode spektrofotometri Uv

[CN ⁻]		t _{hitung}	t _{tabel}
Metode Potensiometri	Metode Spektrofotometri UV		
$1,39 \cdot 10^{-3}$ M atau 36,21 ppm	$1,3 \cdot 10^{-3}$ M atau 34,58 ppm	2,48	2,920

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa :

1. Komposisi optimum membran ESI sianida tipe kawat terlapis adalah pada perbandingan % berat aliquat 336 sianida : DBP :PVC = 4 : 52 : 44 dalam pelarut THF dengan perbandingan $b/v = 1 : 3$.
2. ESI sianida tipe kawat terlapis dengan waktu prakondisi optimum pada perendaman 12 jam menunjukkan karakteristik sifat dasar yang bersifat Nernstian dengan harga faktor Nernst 58,3 mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi linier pada $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$ M, batas deteksi pada $7,9 \cdot 10^{-4}$ M, waktu respon cepat 45 detik, dan dalam 60 hari ESI sianida masih dapat digunakan untuk pengukuran sianida. Kinerja ESI sianida tidak diganggu oleh ion PO_3^- , namun sedikit diganggu oleh ion Cl^- dan pH paling baik yang dapat digunakan pada pengukuran adalah pH 11-12 .
3. ESI sianida tipe kawat terlapis yang telah dihasilkan dapat digunakan sebagai metode alternatif untuk menentukan kadar sianida pada sampel gadung menggantikan metode standar spektrofotometri UV. Kadar sianida pada sampel gadung dengan metode potensiometri adalah $1,39 \cdot 10^{-3}$ M atau 36,21 ppm, sedangkan dengan metode spektrofotometri UV sebesar $1,3 \cdot 10^{-3}$ M atau 34,58 ppm.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dengan menggunakan ESI sianida tipe kawat terlapis dengan menggunakan bahan aktif yang lain, agar diperoleh kisaran konsentrasi yang lebih lebar dan limit deteksi yang rendah.

DAFTAR PUSTAKA

- Atikah. 1994. Pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif nitrat tipe kawat berlapis. Tesis Pasca Sarjana. ITB. Bandung.
- Atikah. 2005. Fenomena transport ion nitrat pada elektroda selektif nitrat tipe kawat berlapis membran dengan aliatat 336-nitrat. Disertasi Doktor. ITB
- Bailey, P.L., 1976. Analysis with ion selective electrode. Heyden & Sons Ltd.. London. hal 20-24.
- Baum, G dan Lynn, M. 1972. Polymer membrane electrodes. anal. Chim. Acta. hal 393-403.
- Buchari. 1983. Pembuatan suatu elektroda spesifik bermembran dan penentuan besaran fisiko kimianya. dirjen dikti dep P dan K.
- Buck, R. P. dan Linder, E., 2001. Tracing the history of selective ion sensor. Anal. Chem : 88A-97A
- Chee, Lip Chew. 2005. Kajian kekonduksian ionik terhadap adunan elektrolit polimer pvc-getah asli terepoksi dan pvdf-getah asli terepoksi. [Http://Eprints.Utm.My/4212/1/Cheelipchewmsd2005ttt.Pdf](http://Eprints.Utm.My/4212/1/Cheelipchewmsd2005ttt.Pdf). tanggal akses : 22 april 2008.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A. E., Trussel, R. R.. 1989. Standart method for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA) 17th ed. Washington DC. Hal 4-20 – 4-34
- Covington, A. K., ed., 1979. Ion Selective Electrode Methodology. vol. 1. CRC Press. Inc. hal 32-33
- Day,R A Jr dan Underwood, AL., 2002. Analisis Kimia Kuantitatif. edisi keenam. Penerbit Erlangga. Jakarta.

- Evans, A., 1991. Potentiometric and ion selective electrodes. John Wiley & Sons. New York. 51
- Freiser, H., H. James, G. Carmarck. 1972. Coated wire ion selective electrodes. *Anal. Chem.* 44(4):856-857.
- IUPAC. 1997. General Terms Relevant to Ion-Selective Electrode IUPAC Compendium of Chemical Technology http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium. Tanggal akses : 4 desember 2007.
- Khopkar, S. M. 2003. Konsep Dasar Kimia Analitik. Penerjemah : A. Saptorahardjo. Universitas Indonesia Press. Jakarta. Hal 201-202.
- Kusyati. 2003. Efek Pemberian Umbi Gadung (*Dioscorea hispida Dennst*) terhadap Struktur Histologi Lambung Tikus Putih (*Rattus norvegicus*). Skripsi. Universitas Negeri Semarang, Semarang.
- Laksminarayanaiah, N., 1976. Membranes electrodes. Academic Press. London.
- LIPI. 2008. *Plasticizer* (Turunan Sawit). <http://www.kimia-lipi.net/index>. tanggal akses : 12 april 2008
- Lynde, S. A., 1997. Environmental sampling and monitoring primer. <http://cwr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/ise/ise.html>. tanggal akses : 16 Oktober 2007.
- Miller, J. C., dan Miller, J. N. 1991. Statistika untuk Kimia Analitik. Penerbit ITB. Bandung. Hal 114-120.
- Moran, R. E.. 1999. Cyanide in mining : some observations on the chemistry, toxicity and analysis of mining – related water, hydrogeologi. Geochemistry Golden. Corolado. USA. Pp 7-12

- Morf. 1981. The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport. Elsevier scientific publishing company. Amsterdam
- Nielsen, H. J dan Hansen , E. H. 1976. New Nitrate Ion-Selective Electrodes Based on Quarternary Ammonium Compounds in Nonporous Polymer Membranes. *Analytica Chimica Acta*. Pp 1-16.
- Pescok, R., Shield, L. D., Cairns, T. and Mc William, I. G. 1976 *Modern Methods of Chemical Analysis*. 2nd edition. John Wiley & Sons Inc. New York. p 147.
- Pranitis, D. M. 1992. Potentiometric Ion Gas And Bio Selective Membrane Electrodes. *Crit. Rev. In Anal.* Pp 163-186.
- Purwantisari, S., 2007. Gadung solusi sumber pangan berkarbohidrat. <http://www.wawasandigital.com/index.php>., tanggal akses : 19 Agustus 2008.
- Rundle, C. C., 2000. Measuring procedure. Chapter 9. <http://www.nico2000.net>. Tanggal akses 24 Januari 2007.
- Skoog, D. A., Donald, M. W., dan James, H. 1990. *Analytical Chemistry an Introduction*. 5 th Ed. Saunders College Publishing. Philadelphia. Pp 23–27.
- Skoog, D.A., D.M. West and F.J. Holler. 1988. *Analytical Chemistry, an Introduction*. 5th ed. Saunders College Publishing. Philadelphia. 386-397.
- Smith, D.W., 1977. Ionic hidration enthalpies. *J. Of Chem. Ed.* 54: 541-542.
- Umezawa, Y., P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, and S. Amemiya. 2000. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part 1. inorganic cations. *Pure Appl. Chem.* 72(10):1852-1854.

Utama, H.W. 2007. Keracunan Sianida. www.bordeninstitute.army.mil/cwbw/ch10.pdf. tanggal akses: 16 oktober 2007.

Watoni, A. H., Suryo. G., Indra. N dan Buchari. 2007. Electrochemical Synthesis and Characterization of PolyPyrrole for Dodecylsulfate Sensor Membrane. Departemene of Bandung Institut of Teknologi. Bandung. p 1.

Vesely, J., Dalibor, W., And Karel, S., 1978. Analysis With Ion Selective Electrodes. Ellis Horwood limited Publishers. Chichester.

Vetrida, M., 2008. Pengaruh konsentrasi D2EHPA terhadap kinerja elektroda selektif ion PbCl₂- tipe kawat berlapis untuk monitoring Pb dalam air minum. Draf Skripsi. Universitas Brawijaya. Malang. hal 33-34.

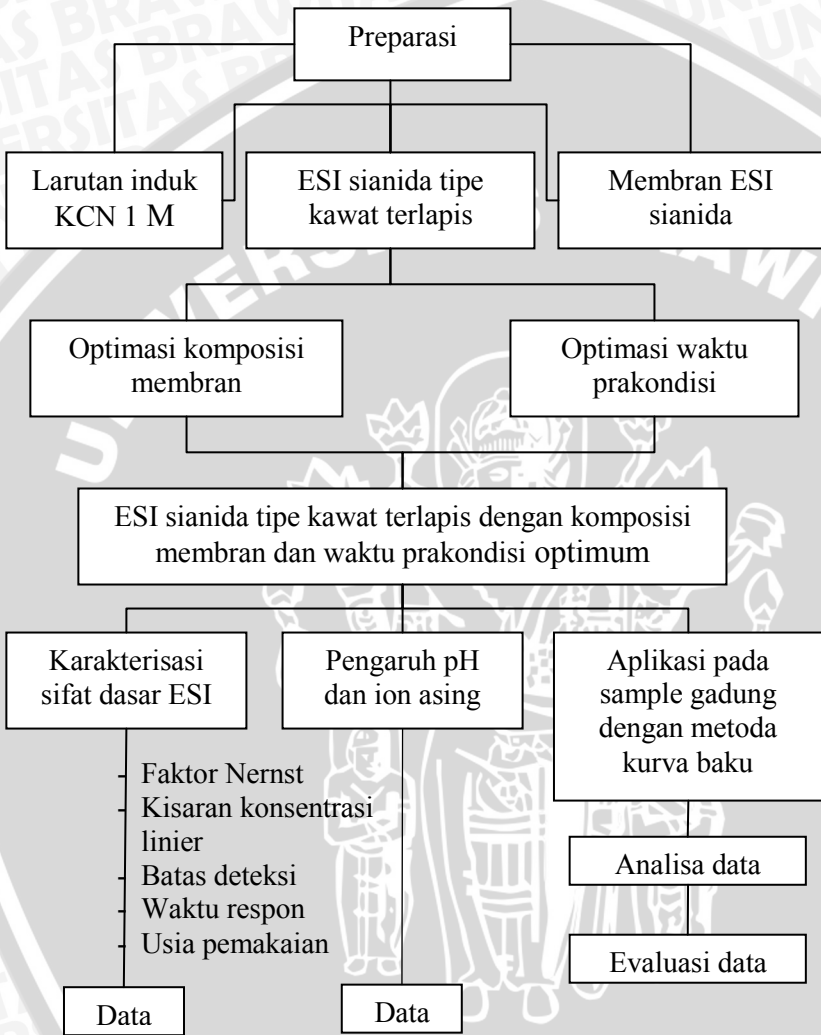
Wikipedia. 2007. Sianida. <http://id.wikipedia.com>. tanggal akses: 16 oktober 2007.

Wikipedia. 2008. Tetrahydrofuran. <http://id.wikipedia.com>. tanggal akses: 23 april 2008.

Wroblewski, W., 2005. Ion selective electrodes. <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>. tanggal akses: 16 Oktober 2007.

Wyladacs, K. 2005. Solid-state sensors. Warsaw University of Technology. Department of Analytical Chemistry. Poland. <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/solid.>, tanggal akses: 16 oktober 2007

LAMPIRAN 1. DIAGRAM ALIR PENELITIAN



LAMPIRAN 2. PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

L.2.1 Pembuatan Dan Contoh Perhitungan Larutan KCN 1 M

L.2.1.1 Pembuatan 100 ml larutan KCN 1 M

- Mol KCN = $M \times V$
= $1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$
= $0,1 \text{ mol}$
- Massa KCN = $\text{Mol} \times M_r$
= $0,1 \text{ mol} \times 65,116 \text{ g/mol}$
= $6,512 \text{ gram}$

jadi berat KCN yang akan ditimbang adalah sebesar 6,512 gram

L.2.1.2 Contoh perhitungan untuk pembuatan larutan KCN 1.10^{-1} M hingga 1.10^{-8} M dari larutan KCN 1 M

- Pembuatan 25 mL larutan KCN 1.10^{-1} M dari 1 M

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

$$V_1 \times 1 \text{ M} = 25 \text{ ml} \times 1.10^{-1} \text{ M}$$

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

Jadi volume larutan KCN 1 M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 ml larutan KCN 1.10^{-1} M sebanyak 2,5 mL

L.2.1.3 Contoh perhitungan konversi ppm sianida dalam larutan KCN 0,1 M

$$\text{Ppm CN}^- = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times M_r \text{ CN}^- \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 26 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$= 2600 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 2600 \text{ ppm}$$

L.2.2 Pembuatan dan Contoh Perhitungan Larutan H_3PO_4 1 M

L.2.2.1 Pembuatan 100 ml larutan H_3PO_4 1 M

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

$$V_1 \times 14,83 \text{ M} = 100 \text{ ml} \times 1 \text{ M}$$

$$V_1 = 6,7 \text{ ml}$$

jadi volume H_3PO_4 yang diambil adalah sebesar 6,7 ml

L.2.3 Pembuatan dan Contoh Perhitungan Larutan NaCl 1 M

L.2.3.1 Pembuatan 100 ml larutan NaCl 1 M

- Mol NaCl = $M \times V$
= $1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$
= $0,1 \text{ mol}$
- Massa NaCl = $\text{Mol} \times M_r$
= $0,1 \text{ mol} \times 58,44 \text{ g/mol}$
= $5,844 \text{ gram}$

jadi berat NaCl yang akan ditimbang adalah sebesar 5,844 gram

L.2.3.2 Contoh perhitungan untuk pembuatan larutan NaCl 1.10^{-1} M hingga 1.10^{-3} M dari larutan NaCl 1 M

- Pembuatan 25 mL larutan NaCl 1.10^{-1} M dari 1 M

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 1 \text{ M} &= 25 \text{ ml} \times 1.10^{-1} \text{ M} \\V_1 &= 2,5 \text{ ml}\end{aligned}$$

Jadi volume larutan NaCl 1 M yang dibutuhkan untuk pembuatan 25 ml larutan NaCl 1.10^{-1} M sebanyak 2,5 mL

L.2.4 Pembuatan dan Contoh Perhitungan Larutan NaOH 0,1 M

L.2.4.1 Pembuatan 1 L larutan NaOH 0,1 M

- Mol NaOH = $M \times V$
= $0,1 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L}$
= $0,1 \text{ mol}$
- Massa NaOH = $\text{Mol} \times M_r$
= $0,1 \text{ mol} \times 39,97 \text{ g/mol}$
= $3,997 \text{ gram}$

L.2.5 Contoh Perhitungan Harga Parameter Kelarutan Bahan Membran

Contoh perhitungan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran (d_e-d_m) pada komposisi membran A pada tabel 3.1, yaitu :

$$\begin{aligned}d_m &= (W_{pvc} \times d_{pvc}) + (W_{DBP} \times d_{DBP}) \\&= (0,44 \times 9,41 \text{ (kal. Cm}^{-3}\text{)}^{1/2}) + (0,52 \times 9,3 \text{ (kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}) \\&= 8,976 \text{ (kal. Cm}^{-3}\text{)}^{1/2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}d_e-d_m &= 9,5 \text{ (kal. Cm}^{-3}\text{)}^{1/2} - 8,976 \text{ (kal. Cm}^{-3}\text{)}^{1/2} \\&= 0,5236\end{aligned}$$

L.2.6 Contoh Perhitungan Berat Dari Bahan Komponen Membran Yang Digunakan

Membran ESI sianida tipe kawat terlapis dibuat dengan jumlah komposisi sebesar 3 gram, sehingga berat masing – masing komposisi membran yang digunakan sebesar (contoh komposisi membran C pada tabel 3.1) :

- Berat Aliquat 336-sianida
= % berat aliquat 336-sianida x berat membran
= 4 % x 3 gram
= 0,12 gram

jadi berat aliquat 336-sianida yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebesar 0,12 gram

- Berat DBP = % berat DBP x berat membran
= 52 % x 3 gram
= 1,32 gram

jadi berat DBP yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebesar 1,32 gram

- Berat PVC = % berat PVC x berat membran
= 44 % x 3 gram
= 1,56 gram

jadi berat PVC yang ditimbang untuk pembuatan 3 gram membran sebesar 1,56 gram

LAMPIRAN 3. SKEMA KERJA

L.3.1 Preparasi Larutan

L.3.1.1 Pembuatan larutan induk KCN 1 M

Padatan KCN

dikeringkan pada suhu 105°C selama 2 jam
didinginkan dalam desikator selama 30 menit
ditimbang 6,512 gram
dimasukkan dalam labu takar 100 ml
diencerkan dengan aquades sampai tanda batas
dikocok hingga homogen

Larutan induk KCN 1 M

L.3.1.2 Pembuatan larutan aliquat 336 sianida

Bahan aktif aliquat 336
klorida

dipipet 15 ml
dimasukkan dalam corong pisah 50 ml
ditambah 10 ml larutan KCN 1 M
diekstraksi selama 10 menit
dilakukan pengulangan hingga 10 kali
diuji dengan larutan benzin dan Cu-asetat
pada fasa air (uji positif ditandai dengan warna
biru)
disentrifugasi agar fasa air terpisah dari fasa
organik

Bahan aktif aliquat 336
sianida

L.3.1.3 Pembuatan larutan bufer fosfat

Larutan H_3PO_4 0.1M

- diambil sebanyak 50 mL
- dimasukkan dalam gelas kimia 250 mL
- ditambah NaOH 0,1 M dengan volume tertentu sampai pH yang diinginkan

Bufer fosfat

L.3.1.4 Pembuatan larutan KCN 1.10^{-1} – 1.10^{-3} M dengan pH 7-12

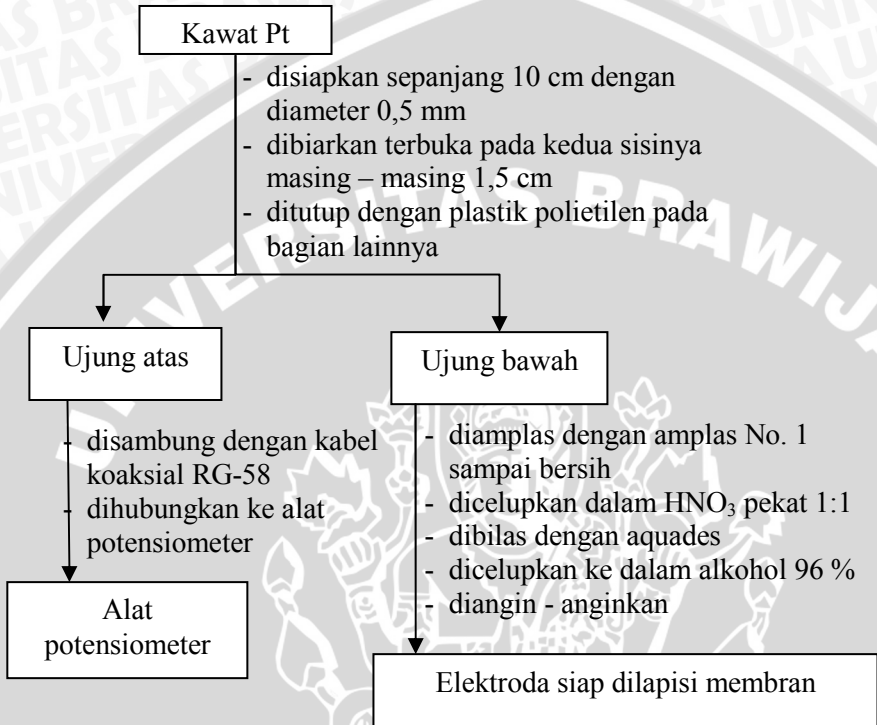
KCN 1 M

- dipipet sebanyak 2,5 mL
- dimasukkan dalam labu takar 25 ml
- diencerkan dengan bufer fosfat pH tertentu sampai tanda batas
- dikocok hingga homogen

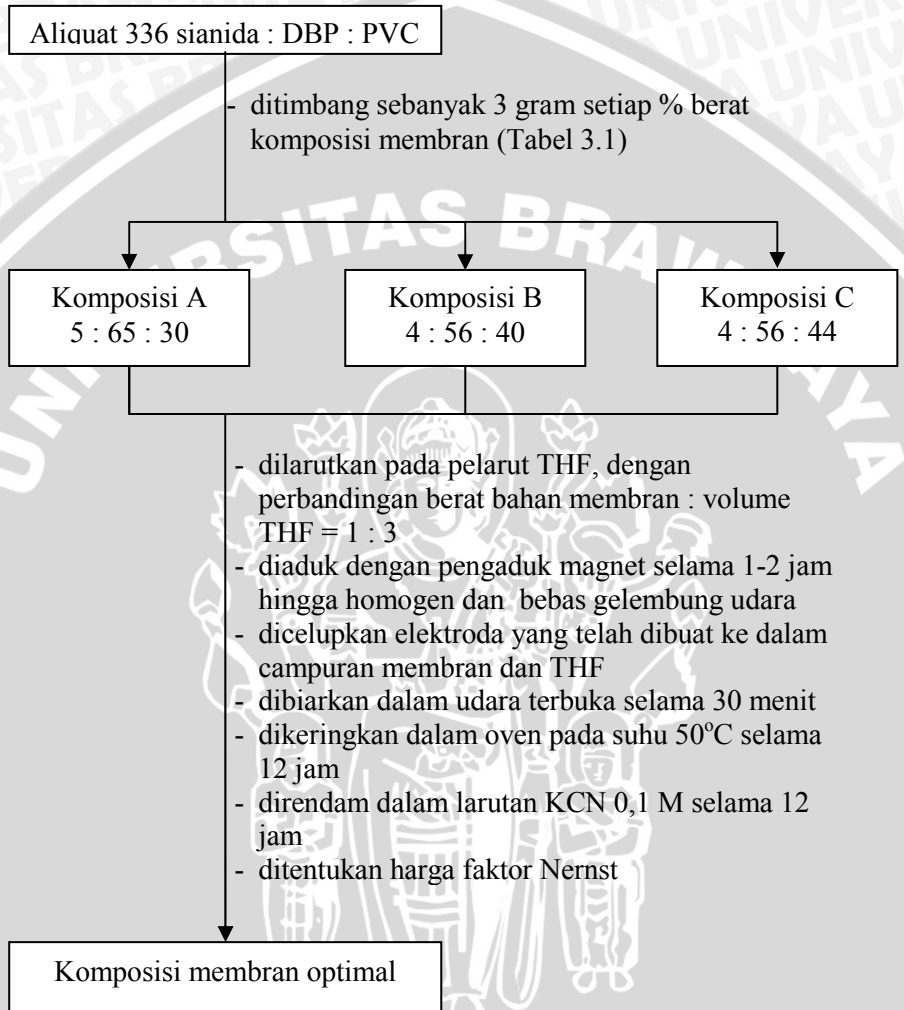
KCN 10^{-1} M pH tertentu

L.3.2 Pembuatan Elektroda

L.3.2.1 Pengkonstruksian elektroda



L.3.2.2 Optimasi pembuatan membran



L.3.2.3 Pembuatan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Komposisi membran optimal (% b/b)
Aliquat 336 sianida : DBP : PVC = 4 : 52 : 44

- dibuat sebanyak 3 gram, dengan menimbang aliquat 336 sianida : DBP : PVC = 0,12 gram : 1,32 gram : 1,56 gram
- dilarutkan pada pelarut THF, dengan perbandingan berat bahan membran : volume THF = 1 : 3
- diaduk dengan pengaduk magnet selama 1-2 jam hingga homogen dan bebas gelembung udara
- dicelupkan elektroda yang telah dibuat ke dalam campuran membran beberapa saat hingga didapat membran dengan ketebalan 0,1-0,2 mm
- dibiarkan dalam udara terbuka selama 30 menit
- dikeringkan dalam oven pada suhu 50°C selama 12 jam
- direndam dalam larutan KCN 0,1 M selama 12 jam
- disimpan di tempat kering

ESI sianida tipe kawat terlapis

L.3.2.4 Penentuan Waktu Prakondisi

ESI sianida tipe kawat terlapis

- direndam dalam larutan KCN selama 3, 6, 9, 12 dan 24 jam
- diukur potensialnya pada larutan KCN 1.10^{-1} sampai 1.10^{-8} M untuk setiap variasi waktu perendaman

Data

L.3.3 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Sianida

L.3.3.1 Penentuan faktor Nernst dan kisaran konsentrasi linier

Larutan KCN 1.10^{-1} sampai 1.10^{-8} M

- diukur potensialnya sampai konstan

Data

L.3.3.2 Penentuan waktu respon

Larutan KCN 1.10^{-1} sampai 1.10^{-8} M

- diukur potensialnya pada tiap selang waktu 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180 detik sampai konstan

Data

L.3.3.3 Usia pemakaian

Larutan KCN 1.10^{-1} sampai 1.10^{-8} M

- diukur potensialnya pada selang waktu 5 -10 hari hingga hasil faktor Nernst yang dihasilkan menyimpang dari harga teoritis

Data

L.3.4 Pengaruh Ion Asing (Selektifitas)

L.3.4.1 Pembuatan larutan

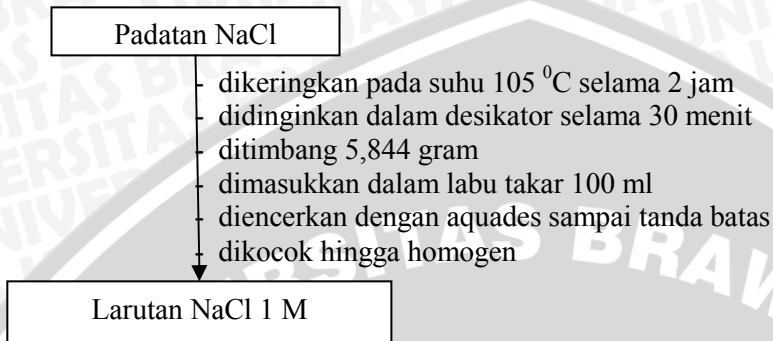
L.3.4.1.1 Larutan H_3PO_4 1M

Larutan H_3PO_4

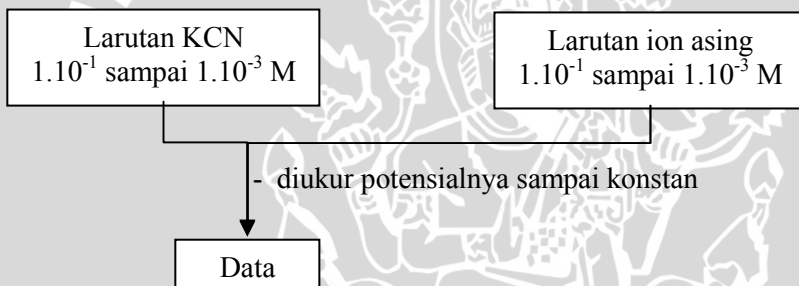
- diambil sebanyak 6,7 mL
- dimasukkan dalam labu takar 100 ml
- diencerkan dengan aquades sampai tanda batas
- dikocok hingga homogen

Larutan H_3PO_4 1 M

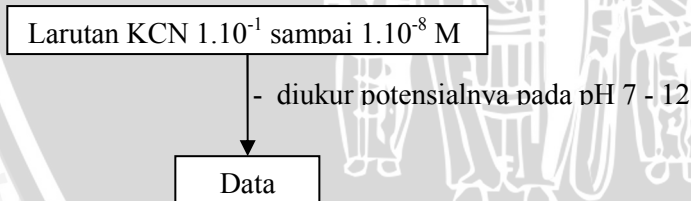
L.3.4.1.2 Larutan NaCl 1M



L.3.4.2 Pengukuran Potensial ion asing



L.3.4.3 Pengaruh pH



L.3.5 Penentuan kadar sianida dalam sampel gadung

L.3.5.1' Preparasi sampel

Sampel gadung

- ditimbang 15 gram
- ditimbang hingga halus dengan penambahan 5 ml NaOH 1.10^{-2} M
- dimasukkan dalam labu takar 100 ml
- diencerkan dengan NaOH 1.10^{-2} M sampai tanda batas
- dikocok hingga homogen
- disentrifugasi agar filtrat terpisah dari endapan
- disaring menggunakan kertas whatman no. 1

Larutan sianida dalam sample gadung

L.3.5.2 Pembuatan kurva baku larutan

Larutan KCN 1.10^{-1} sampai 1.10^{-3} M

- diukur potensialnya sampai konstan
- ditentukan kisaran konsentrasi, persamaan kurva baku dan koefisien korelasi (r)

Data

L.3.5.3 Penentuan kadar sianida pada sampel gadung menggunakan ESI sianida tipe kawat terlapis

Sampel gadung mengandung sianida

- diukur potensialnya sampai konstan
- diplotkan ke kurva baku
- ditentukan % CV dan % kesalahan

Data

L.3.5.3 Penentuan kadar sianida pada sampel gadung menggunakan spektrofotometri UV

Sampel gadung mengandung sianida

didestilasi selama 20 menit
diambil 5 mL
ditambahkan 5 mL ammoniun nikelat
diukur absorbansinya pada panjang gelombang
267 nm

Data



LAMPIRAN 4. DATA HASIL PENELITIAN

L.4.1 Data Penentuan Komposisi Membran

Komposisi membran	% berat			d _{PVC}	d _c	d _{DBP}	d _m	d _c -d _m	s (mV/ dekade)
	Aliquat 336 - sianida	DPB	PVC						
A	5	65	30	9,41	9,50	9,30	8,868	0,632	47,35
B	4	56	40	9,41	9,50	9,30	8,972	0,528	56,8
C	4	52	44	9,41	9,50	9,30	8,976	0,524	58,3

Tabel L.4.1 Hasil penentuan komposisi optimum membran

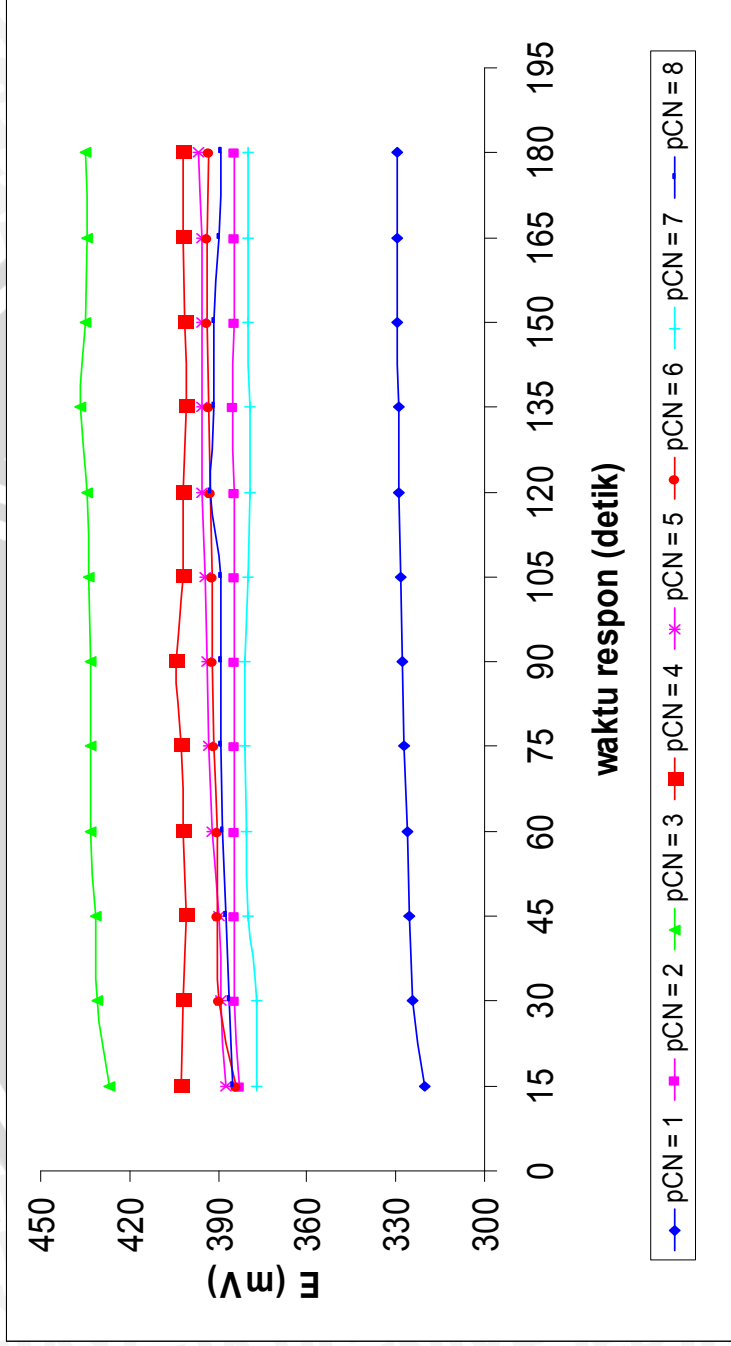
[CN ⁻] (M)	p[CN ⁻]	E (mV) pada komposisi membran		
		A	B	C
1.10 ⁻¹	1	179	669,7	321,7
1.10 ⁻²	2	221	751	380,3
1.10 ⁻³	3	217,7	783,3	438,3
1.10 ⁻⁴	4	216,7	802	442,7
1.10 ⁻⁵	5	214,7	813,3	451,3
1.10 ⁻⁶	6	214,7	811	458
1.10 ⁻⁷	7	169,7	826,3	460,3
1.10 ⁻⁸	8	120	820,3	471,7
Faktor Nernts (mV/dekade konsentrasi)		47,35	56,8	58,3

L.4.2 Data Penentuan Waktu Respon

Tabel L.4.2 Hasil penentuan waktu respon

No	[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida tipe kawat terlapis pada waktu (s)														
			15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180			
1	$1 \cdot 10^{-1}$	1	320,3	324,3	325,3	326,3	327,3	328	328,3	328,7	329	329,3	329,3	329,3	329,7		
2	$1 \cdot 10^{-2}$	2	383	384,3	384,3	384,3	384,3	384,3	384,3	384,3	384,3	385,3	384,7	384,7	384,7		
3	$1 \cdot 10^{-3}$	3	427	431	431,7	433	433,3	433	434	434,3	436,7	435	434,3	435	435		
4	$1 \cdot 10^{-4}$	4	402,3	402	401	401,7	402,7	404,3	401,7	401,7	401	401,3	402	401,7	401,7		
5	$1 \cdot 10^{-5}$	5	387,3	389	390	392,3	393,3	394	394,3	395,3	395,3	395,3	395,7	396,7	396,7		
6	$1 \cdot 10^{-6}$	6	383,7	389,7	390,3	390,3	391,7	392	392,3	392,7	393	394	394	393,3	393,3		
7	$1 \cdot 10^{-7}$	7	377	377	379,7	380,7	381	381	380	379,3	379,3	379,7	379,7	380	380		
8	$1 \cdot 10^{-8}$	8	385,3	386,3	387,7	388,7	389	389,3	389,3	392,7	391,7	391,7	389,7	389,3	389,3		

Grafik L.4.2 Hasil penentuan waktu respon



L.4.3 Data Pengukuran Potensial Selama 7 Hari Pertama

Tabel L.4.3.1 Hasil rata – rata pengukuran potensial (3 kali pengukuran) ESI sianida Tipe Kawat Terlapis selama 7 hari pertama

[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida pada hari ke-						
		1	2	3	4	5	6	7
1.10 ⁻¹	1	371	378,7	395	353	325	360,3	354,7
1.10 ⁻²	2	430,7	433,7	453,7	411,3	383,7	417,7	414
1.10 ⁻³	3	488	493,3	511	470	442,7	476,3	471,3
1.10 ⁻⁴	4	508,7	493,7	514	474,7	454,3	479,7	476,7
1.10 ⁻⁵	5	519,7	493,3	514	481,7	453,7	480,7	463
1.10 ⁻⁶	6	521,3	495,3	519,7	489,7	455,3	482,7	464,3
1.10 ⁻⁷	7	522,3	495,7	521	495	454,7	481,3	454,3
1.10 ⁻⁸	8	522,3	498,7	525	501,3	455,3	487,3	453,3
Faktor Nernst		58,5	57,3	58	58,5	58,85	58	58,3
E ^o		312,9	320,63	337,23	294,43	266,1	302,1	296,73
Koefisien regresi		0,9999	0,9995	1	1	1	1	0,9999

Tabel L.4.3.2 Persamaan Nernst tiap selang waktu 7 hari pertama

t (hari)	Persamaan Nernst
1 (awal)	$E = 312,9 + 58,5 \log a_{\text{sianida}}$
2	$E = 320,63 + 57,3 \log a_{\text{sianida}}$
3	$E = 337,23 + 58 \log a_{\text{sianida}}$
4	$E = 294,43 + 58,5 \log a_{\text{sianida}}$
5	$E = 266,1 + 58,85 \log a_{\text{sianida}}$
6	$E = 302,1 + 58 \log a_{\text{sianida}}$
7	$E = 296,73 + 58,3 \log a_{\text{sianida}}$

L.4.4 Data Faktor Nernst Terhadap Fungsi Waktu (hari)

Tabel L.4.4 Penentuan usia pemakaian

Waktu (hari)	E (mV) pada konsentrasi KCN								Faktor Nernst	r
	1.10 ⁻¹	1.10 ⁻²	1.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁷	1.10 ⁻⁸		
1	371	430,7	488	508,7	519,7	521,3	522,3	522,3	58,5	0,9999
2	378,7	433,7	493,3	493,7	493,3	495,3	495,7	498,7	57,3	0,9995
3	395	453,7	511	514	514	519,7	521	525	58	1
4	353	411,3	470	474,7	481,7	489,7	495	501,3	58,5	1
5	325	383,7	442,7	454,3	453,7	455,3	454,7	455,3	58,85	1
6	360,3	417,7	476,3	479,7	480,7	482,7	481,3	487,3	58	1
7	354,7	414	471,3	476,7	463	464,3	454,3	453,3	58,3	0,9999
10	245	305,7	361,7	349,7	364,3	356,3	356,7	358,3	58,35	0,9995
20	363,7	422,7	478,7	488,7	491,3	495	498,3	509,3	57,5	0,9998
30	238,7	292	349,3	361,3	368,7	368,3	367,7	368	55,3	0,9996
40	360,7	410	464,7	471	473,7	474	475,3	475	52	0,9991
50	327,3	373,3	431	421	436,7	441	437,3	436	51,85	0,9958
60	171,3	218,3	266	273	273,3	277,3	280,3	283	47,35	1
70	247,3	291,7	339,3	356	365,3	367,3	368	369,7	46	0,9996
75	258	306	349,3	374,7	381,3	391,7	381,3	382	45,65	0,9991
80	324,7	285,7	244	329	336,3	338,7	346,3	350,3	40	0,9994

L.4.5 Data Pengaruh Waktu Prakondisi Terhadap Potensial ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.5 Pengaruh lama perendaman terhadap potensial ESI sianida

[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida pada perendaman							
		1 jam	3 jam	6 jam	12 jam	24 jam			
1.10 ⁻¹	1	321	292,7	286,3	321,7	242,7			
1.10 ⁻²	2	375,7	348,7	343,3	380,3	298,7			
1.10 ⁻³	3	426,3	402,7	400,3	438,3	354,3			
1.10 ⁻⁴	4	431,3	417,3	427,7	442,7	366			
1.10 ⁻⁵	5	435	419	429	451,3	378,3			
1.10 ⁻⁶	6	441,3	419,3	437	458	379			
1.10 ⁻⁷	7	445,3	422,3	444,3	460,3	385,3			
1.10 ⁻⁸	8	456	426	452,7	471,7	386,7			
Faktor Nernst (mV/dekade konsentrasi)		52,65	55	57	58,3	55,8			

L.4.6 Pengaruh Ion Asing (Selektifitas) Terhadap Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.6.1 Potensial ESI sianida

[CN ⁻] (M)	pCN	Potensial ESI sianida (mv) pada larutan		
		CN ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻
1.10 ⁻¹	1	238,7	277	232
1.10 ⁻²	2	292	324	281,7
1.10 ⁻³	3	349,3	367,7	337,7

Contoh Perhitungan Harga Koefisien Selektifitas

$$\begin{aligned}
 K_{CN^-, X^-}^{pot} &= 10 \left(\frac{E_2 - E_1}{Slope} \right) \\
 &= 10 \left(\frac{277 - 238,7}{55,3} \right) \\
 &= 4,94
 \end{aligned}$$

Tabel L.4.6.2 Harga koefisien selektifitas esi sianida tipe kawat terlapis

[CN ⁻] (M)	pCN	K _{CN⁻, X⁻} ^{pot} ESI sianida terhadap ion		Log K _{CN⁻, X⁻} ^{pot}	
		Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻
1.10 ⁻¹	1	4,94 ± 0,23	0,76 ± 3,5 10 ⁻²	0,69	-0,12
1.10 ⁻²	2	3,64 ± 0,15	0,62 ± 5,5 10 ⁻²	0,56	-0,20
1.10 ⁻³	3	2,15 ± 0,10	0,61 ± 1,5 10 ⁻²	0,33	-0,21
Rata-rata + SD K _{CN⁻, X⁻} ^{pot}		3,57 ± 0,16	0,66 ± 8,0 10 ⁻²		

L.4.7 Data Pengaruh pH Terhadap Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

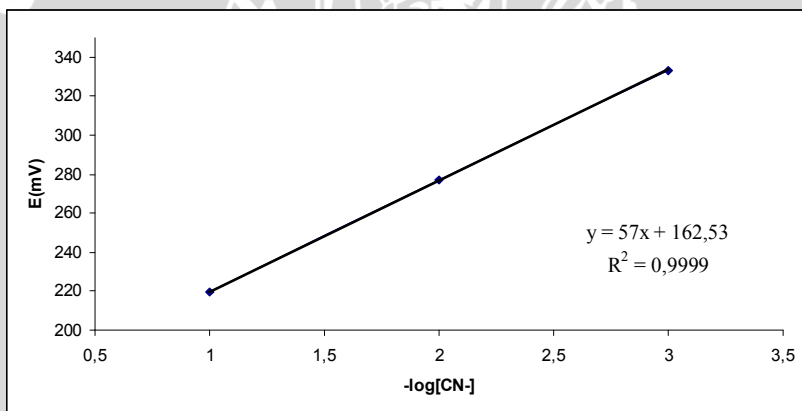
Tabel L.4.7 Pengaruh pH terhadap kinerja esi sianida tipe kawat terlapis

No.	[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida pada pH					
			7	8	9	10	11	12
1	1.10-3	1	372,3 ± 0,58	353 ± 1	389,3 ± 0,58	313,3 ± 0,58	384 ± 1	368 ± 1
2	1.10-2	2	437 ± 1	403,7 ± 0,58	441 ± 1,52	366 ± 0	439 ± 0	427 ± 1
3	1.10-1	3	470 ± 0	456,7 ± 0,58	493,7 ± 0,58	418,3 ± 0,58	496 ± 1	481,7 ± 1,53
4	Slope		48,83 ± 0,29	51,83 ± 0,76	52,17 ± 0,29	52,5 ± 0	56 ± 0,5	56,83 ± 1,04

L.4.8 Data Kurva Baku Secara Potensiometri menggunakan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.8 Hasil pengukuran kurva baku secara potensiometri menggunakan esi sianida tipe kawat terlapis

[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) rata-rata
1.10 ⁻¹	1	219,3
1.10 ⁻²	2	277
1.10 ⁻³	3	333,3
Slope =		57
Intersep =		162,53
R2 =		0,9999

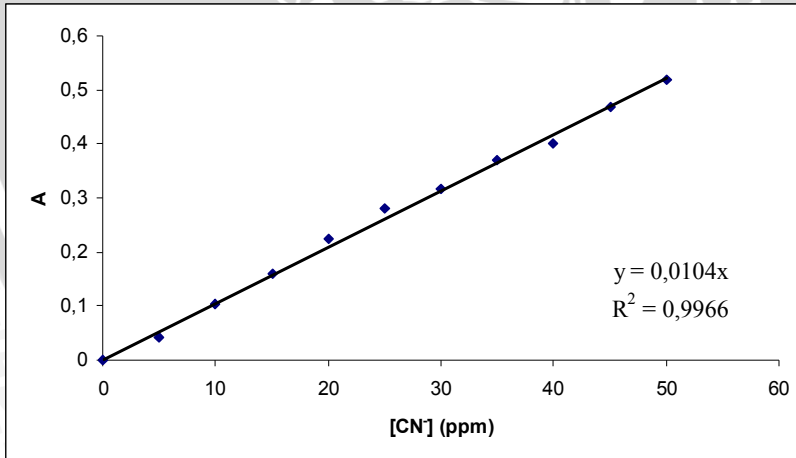


Gambar L.4.8 Kurva baku pengukuran CN⁻ secara potensiometri

L.4.9 Data Kurva Baku Secara Spektrometri UV

Tabel L.4.9 Hasil pengukuran sianida dengan spektrofotometri UV untuk kurva baku

[CN ⁻] (ppm)	A
0	0
5	0,042
10	0,105
15	0,159
20	0,223
25	0,281
30	0,316
35	0,369
40	0,402
45	0,468
50	0,518



Gambar L.4.9 Kurva baku pengukuran CN⁻ secara spektrofotometri UV

L.4.10 Data Pengukuran CN^- Dalam Sampel Gadung Secara Potensiometri Menggunakan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.10 Pengukuran sample gadung secara potensiometri (3 kali pengukuran)

No.	E(mV)	$[\text{CN}^-]$ terukur (M)	$[\text{CN}^-]$ terukur (ppm)
1	326	$1,35 \cdot 10^{-3}$	35,24
2	325	$1,41 \cdot 10^{-3}$	36,70
3	325	$1,41 \cdot 10^{-3}$	36,70
Rata-rata	325,3	$1,39 \cdot 10^{-3}$	36,21
S	0,58	$3,23 \cdot 10^{-5}$	0,84
% Kesalahan	1,78		
% Koefisien Variansi	2,32		

L.4.11 Data Pengukuran CN^- Dalam Sampel Gadung Secara Spektrofotometri UV

Tabel L.4.10 Pengukuran sample gadung secara spektrofotometri UV (3 kali pengukuran)

No.	Absorbansi	$[\text{CN}^-]$ terukur (M)	$[\text{CN}^-]$ terukur (ppm)
1	0,352	$1,3 \cdot 10^{-3}$	33,85
2	0,368	$1,4 \cdot 10^{-3}$	35,38
3	0,359	$1,3 \cdot 10^{-3}$	34,52
Rata-rata	0,360	$1,3 \cdot 10^{-3}$	34,58
S	0,008	$2,97 \cdot 10^{-5}$	0,77
% Kesalahan	1,54		
% Koefisien Variansi	2,23		

LAMPIRAN 5. ANALISA DATA

L.5.1 Perhitungan untuk menentukan persamaan nernst sebagai fungsi waktu (t)

Persamaan nernst sebagai fungsi waktu untuk selang waktu pengukuran selama 7 hari berturut – turut.

- Awal + 1 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari2}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{312,9 - 320,63}{1} \right) mV / hari \\ &= -7,73 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 2 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari3}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{312,9 - 337,23}{2} \right) mV / hari \\ &= -12,16 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 3 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari4}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{312,9 - 294,43}{3} \right) mV / hari \\ &= 6,16 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 4 hari

$$\Delta E^{\circ} = \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari5}}{t} \right)$$

$$= \left(\frac{312,9 - 266,1}{4} \right) mV / \text{hari}$$

$$= 11,7 \text{ mV/hari}$$

- Awal + 5 hari

$$\Delta E^{\circ} = \left(\frac{E^{\circ}_{\text{awal}} - E^{\circ}_{\text{hari6}}}{t} \right)$$

$$= \left(\frac{312,9 - 302,1}{5} \right) mV / \text{hari}$$

$$= 2,16 \text{ mV/hari}$$

- Awal + 6 hari

$$\Delta E^{\circ} = \left(\frac{E^{\circ}_{\text{awal}} - E^{\circ}_{\text{hari7}}}{t} \right)$$

$$= \left(\frac{312,9 - 296,73}{6} \right) mV / \text{hari}$$

$$= 2,69 \text{ mV/hari}$$

- Rata – rata perubahan ΔE° sebagai fungsi waktu adalah

$$\Delta E^{\circ} = \left(\frac{-7,73 + (-12,16) + 6,16 + 11,7 + 2,16 + 2,69}{6} \right) mV / \text{hari}$$

$$= 0,47 \text{ mV/hari}$$

- Persamaan Nernst sebagai fungsi waktu yang diperoleh adalah $\Delta E^{\circ} = (312,9 \pm 0,47) \text{ mV/hari}$

L.5.2 Perhitungan Untuk Uji t

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

$$S^2 = \frac{\{(3-1)(0,84)^2 + (3-1)(0,77)^2\}}{3+3-2}$$

$$S^2 = (1,4112 + 1,1858)/4$$

$$S^2 = 0,65$$

$$S = 0,80$$

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{s\sqrt{1/3 + 1/3}}$$

$$t = \frac{|36,21 - 34,58|}{0,80\sqrt{1/3 + 1/3}}$$

$$t = 1,63/0,66$$

$$t = 2,48$$

