

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF  
ION (ESI) TETRASIANONIKELAT(II) TIPE KAWAT TERLAPIS  
UNTUK PENENTUAN SIANIDA SEBAGAI  
TETRASIANONIKELAT(II)**

**SKRIPSI**

Oleh  
**IKA SETIYAWATI**  
**0710922006**



**JURUSAN KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**UNIVERSITAS BRAWIJAYA**

**MALANG**

**2009**

**LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI**  
**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF**  
**ION (ESI) TETRASIANONIKELAT(II) TIPE KAWAT TERLAPIS**  
**UNTUK PENENTUAN SIANIDA SEBAGAI**  
**TETRASIANONIKELAT(II)**

Oleh  
**IKA SETIYAWATI**  
**0710922006**

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

**Pembimbing I**

**Pembimbing II**

**Dr. Hermin Sulistyarti**  
**NIP. 131 759 832**

**Dr. Hj. Atikah, Apt.MS**  
**NIP. 132 573 958**

**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 : Ika Setiyawati

NIM : 0710922006

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul :

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF ION (ESI) TETRASIANONIKELAT(II) TIPE KAWAT TERLAPIS UNTUK PENENTUAN TETRASIANONIKELAT(II)**

Dengan ini menyatakan bahwa :

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

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juni 2009

Yang menyatakan,

Ika Setiyawati  
NIM. 0710922006

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI ELEKTRODA SELEKTIF  
ION (ESI) TETRASIANONIKELAT(II) TIPE KAWAT TERLAPIS  
UNTUK PENENTUAN SIANIDA SEBAGAI  
TETRASIANONIKELAT(II)**

**ABSTRAK**

Tujuan dari penelitian ini adalah membuat dan mengkarakterisasi ESI tetrasianonikelat tipe kawat berlapis untuk menentukan sianida sebagai kompleks tetrasianonikelat. ESI terdiri dari membran berbahan aktif alikuat 336-tetrasianonikelat serta bahan pendukung campuran polimer polivinil klorida (PVC) dan *plasticizer* dioktilftalat (DOP) dengan % perbandingan komposisi 4 : 46 : 50. Semua komposisi membran dilarutkan dalam tetrahidrofur (THF) dengan perbandingan 1:3<sup>b</sup>/. Membran berbahan aktif alikuat 336-tetrasianonikelat dilapiskan pada konduktor Pt, kemudian dilakukan karakterisasi sifat dasar ESI yang meliputi : faktor Nernst, kisaran konsentrasi pengukuran, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI yang dibuat menghasilkan karakteristik optimum untuk pengukuran analisis dengan faktor Nernst  $30,13 \pm 1,39$  mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi pengukurannya  $1 \times 10^{-7}$  -  $1 \times 10^{-1}$ M atau 0,0004 – 4072,25 ppm, batas deteksinya  $1 \times 10^{-7}$ M atau 0,0004 ppm, waktu respon cepat (60 detik), dan dab usia pakai sampai 5 hari.

Kata kunci : *ESI tipe kawat berlapis, sianida, tetrasianonikelat,*

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COATED WIRE  
IONS SELECTIVE ELECTRODE (ISE)  
TETRACYANONICKELATE(II) FOR DETERMINATION OF  
CYANIDE AS TETRACYANONICKELAT(II)**

**ABSTRACT**

The aims of this research are to prepare and characterize coated wire electrode (CWE) tetracyanonickelate which can be used to determine cyanide as tetracyanonickelate complexes. Tetracyanonickelate-CWE consist of membrane made of aliquat 336-tetracyanonickelate as active material and supported by a mixture of polyvinylchloride (PVC)–diokthylphtalate (DOP) *plasticizer* as supporting material with percentage composition ratio 4:46:50. Membrane with tetracyanonickelate as active material was coated to Pt wire, then CWE basic properties has characterized including of Nernst factor, linearity response, limit detection, response time, and life time. The resulted CWE has basic characteristics of Nernst factor of  $30,13 \pm 1,39$  mV/decade concentration, linearity response from  $1 \times 10^{-1}$ - $1 \times 10^{-7}$  M or 0,0004 – 4072,25 ppm, detection limit of  $1 \times 10^{-7}$  M or 0,0004 ppm, fast response time of 60 second, and its life time until 5 days.

Key word : *CWE, cyanide, tetracyanonickelate*



## 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 Elektroda Selektif Ion (ESI) Tetrasianonikelat(II) Tipe Kawat Terlapis Untuk Penentuan Sianida Sebagai Tetrasianonikelat(II)** ini disusun sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya. Penyusunan skripsi ini tak lepas dari bantuan yang diberikan oleh berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Hermin Sulistyarti selaku dosen pembimbing I atas segala bimbingan, pengarahan dan kesabaran yang diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini
2. Dr. Hj. Atikah, Apt.MS., selaku dosen pembimbing II dan dosen penasehat akademik yang telah memberikan bimbingan selama penyusunan skripsi serta selama kuliah.
3. Para dosen penguji : Dr. Sasangka Prasetyawan, MS, Drs. Suratmo M.Sc, Drs. Budi kamulyan, M.Sc, Yuniar ponco P., S.Si, M.Sc, atas segala masukan dan saran yang diberikan kepada penulis untuk perbaikan naskah skripsi ini.
4. Kedua orang tua yang selalu mengiringi penulis dengan doa, perhatian dan kasih sayang serta dukungan hingga terselesainya tugas akhir ini.
5. Teman-teman Kimia 2004, 2005 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, Juni 2009

Penulis

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	i
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	ii
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b> .....	iii
<b>ABSTRAK</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	vi
<b>DAFTAR ISI</b> .....	vii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	ix
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	x
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xi
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	3
1.3 Batasan Masalah .....	3
1.4 Tujuan Penelitian .....	3
1.5 Manfaat Penelitian .....	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Sianida .....	5
2.2 Elektroda Selektif Ion .....	7
2.3 Prinsip Pengukuran ESI .....	9
2.4 ESI Tipe Kawat Terlapis .....	10
2.5 Membran ESI Tipe Kawat Terlapis .....	11
2.6 Konstruksi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis .....	12
2.7 Karakteristik Sifat Dasar ESI .....	13
2.8 ESI sianida .....	15
2.9 Hipotesis .....	16
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b>	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian .....	17
3.2 Alat dan Bahan .....	17
3.2.1 Alat Penelitian .....	17
3.2.2 Bahan Penelitian .....	17
3.3 Metode Penelitian .....	17

3.4	Prosedur Kerja.....	18
3.4.1	Sintesis $K_2Ni(CN)_4$ .....	18
3.4.2	Pembuatan larutan baku induk $K_2Ni(CN)_4$ 0,1 M...	18
3.4.3	Pembuatan Aliquat 336- tetrasianonikelat.....	18
3.4.4	Pembuatan Badan Elektroda.....	19
3.4.5	Pembuatan Membran.....	19
3.4.6	Pembuatan ESI $[Ni(CN)_4]^{2-}$ .....	20
3.4.7	Uji Kualitas ESI $[Ni(CN)_4]^{2-}$ .....	20
	3.4.7.1 Waktu prakondisi.....	20
	3.4.7.2 Faktor Nernst dan Trayek Pengukuran.....	21
	3.4.7.3 Waktu Respon.....	21
	3.4.7.4 Usia pemakaian.....	22
3.4.8	Analisa Data.....	22
	3.4.8.1 penentuan ketelitian dan ketepatan.....	22

#### **BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN**

4.1	Pembuatan Bahan Aktif tetrasianonikelat .....	24
4.2	Pembuatan Aliquat 336-tetrasianonikelat.....	25
4.3	Pembuatan ESI tipe kawat terlapis menggunakan Pt sebagai konduktor.....	25
	4.3.1 Konstruksi ESI tetrasianonikelat(II).....	25
	4.3.2 Optimasi Komposisi Membran .....	26
	4.3.3 Optimasi Waktu Perendaman.....	27
4.4	Uji Karakteristik ESI Sianida Tipe kawat Terlapis .....	29
	4.4.1 Faktor Nernst, Limit Deteksi dan rentang konsentrasi linier .....	29
	4.4.2 Waktu Respon .....	30
	4.4.3 Usia Pemakaian .....	31
	4.4.3 Reprodusibilitas.....	31

#### **BAB V KESIMPULAN DAN SARAN**

5.1	Kesimpulan .....	33
5.2	Saran .....	33

<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	34
-----------------------------	----

<b>LAMPIRAN</b> .....	37
-----------------------	----



## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Struktur Segiempat planar dari anion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .....	5
Gambar 2.2 .. Mekanisme pertukaran Ion pada antarmuka membran...	7
Gambar 2.3 Rangkaian Pengukuran ESI.....	9
Gambar 2.4 Skema pengukuran menggunakan sel ESI tipe kawat terlapis.....	9
Gambar 2.5 Konstruksi ESI Tipe Kawat Terlapis.....	13
Gambar 2.6 Grafik penentuan batas deteksi .....	14
Gambar 3.1 Konstruksi ESI .....	20
Gambar 4.1 Hasil Sintesis.....	24
Gambar 4.2 Konstruksi ESI sianida tipe kawat terlapis.....	25
Gambar 4.3 Kurva hubungan antara waktu prakondisi dengan faktor Nernst.....	27
Gambar 4.4 Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI sianida tipe kawat terlapis bermembran cair.....	28
Gambar 4.5 Kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ untuk penentuan rentang konsentrasi linier dan limit deteksi .....	29
Gambar 4.6 Grafik waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapi .....	30

## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1 Pengaruh waktu repon tiap konsentrasi.....	30
Tabel 4.2 Hubungan harga faktor Nernst terhadap waktu .....	32

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



# DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

Lampiran 1	Perhitungan dan Pembuatan Larutan .....	38
Lampiran 2	Data Hasil Penelitian .....	40

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Sianida merupakan zat beracun yang sangat mematikan.. Makan dan minum dari makanan yang mengandung sianida dapat mengganggu kesehatan. Setelah terakumulasi dalam tubuh, sianida langsung masuk ke dalam pembuluh darah. Jika sianida yang terakumulasi masih dalam jumlah yang kecil maka sianida akan diubah menjadi tiosianat yang lebih aman dan diekskresikan melalui urin (Utama, 2006). Sianida juga dapat meningkatkan kadar gula dalam darah dan asam laktat (Anonim<sup>b</sup>, 2004). Dosis sianida yang berbahaya yaitu antara 50-200 mg atau setara dengan 0.7-2.9 mg CN<sup>-</sup>/kg berat tubuh. The World Health Organization (WHO) merekomendasikan kadar sianida maksimum yang diperbolehkan untuk air minum yaitu 0.1 mg/L (Sulistyarti, 1999). Oleh karena itu perlu diketahui kadar sianida yang ada dalam makanan dan lingkungan.

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk menganalisa kadar sianida adalah metode potensiometri. Analisa secara potensiometri biasanya menggunakan elektroda selektif ion (ESI). Metode potensiometri menggunakan ESI pelaksanaan analisisnya cepat, tidak membutuhkan tahapan analisis yang kompleks, mudah, hanya memerlukan sampel yang sedikit dan peralatan yang cukup sederhana sehingga cocok untuk analisis di lapangan. Selain itu ESI juga mudah untuk dibuat (Lynde, 1997; Nurmawati, 2007).

Pembuatan ESI sianida yang telah dikembangkan sebelumnya (Pradani, 2009) adalah ESI sianida tipe kawat terlapis menggunakan Ag/AgCl. Keunggulan dari ESI tipe kawat terlapis adalah tidak memerlukan sistem elektroda pembanding dalam sehingga konstruksinya lebih sederhana, mudah dibuat, harga relatif lebih murah, dapat digunakan dalam posisi miring yang sesuai untuk pengukuran. Membran yang dikembangkan sebelumnya (Pradani, 2009) terdiri dari campuran bahan aktif alikuat 336-sianida dalam bahan pendukung PVC (polivinilklorida) dan *plasticizer* DBP (dibutilftalat) dengan pelarut THF (tetrahidrofuran). Penelitian tersebut menghasilkan ESI yang memiliki karakteristik dasar meliputi: harga faktor Nernst 58,85 mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi antara  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  M atau 2600–26 ppm, limit deteksi pada

$7,9 \times 10^{-4}$  M atau 20,54 ppm, waktu respon cepat ( 60 detik), dan usia pemakaian ESI sampai dengan 80 hari. Kekurangan dari ESI sianida tipe kawat terlapis menggunakan Ag/AgCl ini adalah kisaran konsentrasi liniernya masih rendah ( $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ M). Hal ini mungkin disebabkan proses pertukaran ion  $\text{Cl}^-$  oleh ion  $\text{CN}^-$  yang kurang sempurna sehingga perbedaan konsentrasi pada antar muka membran tidak begitu besar dan sensitivitas membran menjadi kecil. Oleh karena itu diperlukan cara agar proses pertukaran ion antara ion  $\text{CN}^-$  dengan  $\text{Cl}^-$  berlangsung sempurna. Salah satunya yaitu dengan mengubah bentuk  $\text{CN}^-$  bebas menjadi kompleks tetrasianonikelat(II).

Hal inilah yang mendasari pembuatan sensor sianida berdasarkan pembentukan tetrasianonikelat(II), dimana kompleks tetrasianonikelat(II) digunakan sebagai gugus aktifnya dengan tujuan ESI yang dihasilkan sensitivitasnya lebih besar yang ditunjukkan dengan harga faktor Nernst yang mendekati teoritis dan limit deteksinya lebih rendah. Hal ini dikarenakan ion sianida ( $\text{CN}^-$ ) dan nikel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) bereaksi membentuk kompleks yang stabil yaitu  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (Sulistiyarti, *et al.*, 1999). Dimana muatan ionnya lebih besar dibandingkan sianida sehingga proses pertukaran  $\text{Cl}^-$  oleh  $\text{CN}^-$  pada saat dilakukan ekstraksi diharapkan lebih sempurna. Pada penelitian ini diharapkan dihasilkan ESI yang baik, dan untuk itu diperlukan membran yang hidrofob yang dapat merespon ion target yang hidrofob pula. Ion target diubah menjadi kompleks tetrasianonikelat(II) dengan harapan agar hidrofobitasnya besar sehingga sulit terikat oleh air dan muatannya tersebar secara merata pada permukaan membran dan mobilitas ion yang disensor dari air ke membran menjadi besar sehingga perbedaan konsentrasi pada antar muka membran menjadi lebih besar kemudian sensitivitas, selektivitas, linieritas dan limit deteksi menjadi lebih rendah. Bila gugus aktifnya tidak hidrofobik maka ion-ion lain yang tidak disensor akan ikut merespon sehingga mempengaruhi selektivitas dan sensitivitas dari sensor yang dibuat. Pada penelitian ini digunakan kawat Pt sebagai pengganti kawat Ag/AgCl karena bersifat inert, tahan terhadap pengaruh kimia dan fisika serta tidak berefek terhadap membran.

Komposisi membran juga berpengaruh terhadap harga faktor Nernst, jika komposisi bahan pembentuk membran tidak homogen maka nilai faktor Nernst yang diperoleh akan jauh dari teoritis serta membuat usia pakai ESI menjadi pendek. Dengan membran yang



homogen diharapkan ESI tetrasianonikelat tipe kawat terlapis bersifat *Nernstian* dengan harga faktor Nernst 29,58, rentang konsentrasi liniernya luas ( $10^{-1}$ - $10^{-6}$  M), waktu respon cepat ( $< 60$  detik), usia pemakaian lama ( $>5$  bulan), harga potensialnya stabil. Dari penelitian ini diharapkan dapat dihasilkan ESI tetrasianonikelat yang sesuai untuk analisa lapangan yang sederhana, akurat, selektivitas tinggi, relatif murah.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, permasalahan yang perlu dikaji pada penelitian ini adalah :

1. Berapa perbandingan komposisi bahan aktif dan bahan pendukung membran yang dilapiskan pada ESI agar didapatkan ESI sianida tipe kawat terlapis menggunakan Pt yang *Nernstian*?
2. Bagaimana karakteristik dasar ESI tetrasianonikelat sehingga didapatkan pengukuran yang optimum?

## 1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Komponen bahan membran yang digunakan adalah bahan aktif aliquat 336-tetrasianonikelat, PVC, dan *plasticizer* DOP dalam pelarut THF dengan % berat perbandingan komposisi 4 : 46 : 50
2. Karakteristik dasar ESI tetrasianonikelat tipe kawat terlapis menggunakan kawat penghantar Pt yang diuji antara lain : Faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, limit deteksi, waktu respon, usia pakai, reproduisibilitas
3. Kisaran konsentrasi larutan baku tetrasianonikelat dalam pengukuran adalah  $10^{-7}$ - $10^{-1}$ M.

## 1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Menghasilkan ESI sianida sebagai tetrasianonikelat tipe kawat terlapis dengan menggunakan kawat Pt sebagai konduktor
2. Mengkarakterisasi sifat-sifat dasar ESI sianida sebagai tetrasianonikelat meliputi harga faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, limit deteksi, waktu respon, usia pakai, reproduisibilitas

### 1.5 Manfaat Penelitian

Dapat menghasilkan elektroda selektif tetrasianonikelat sebagai alat analisis sianida yang cepat, mudah dan murah.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Sianida

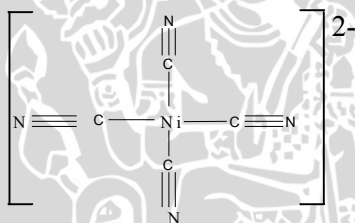
Senyawa sianida adalah senyawa kimia yang mengandung gugus siano  $C\equiv N$ , dengan atom karbon yang mempunyai ikatan rangkap tiga dengan atom nitrogen. Gugus CN yang ditemukan dalam senyawa sianida bisa dalam bentuk gas, padat dan cair. Sebagai contoh senyawa sianida yang sederhana adalah hidrogen sianida (HCN), sodium sianida (NaCN) dan potasium sianida (KCN). Sianida banyak digunakan untuk bidang kimia, pembuatan plastik, penyaringan emas dan perak, metalurgi, anti jamur dan racun tikus (Utama, 2007). Senyawa sianida yang paling beracun di dalam air adalah hidrogen sianida (HCN). Tingkat toksisitas senyawa sianida ditentukan dari kemampuan untuk menghasilkan sianida bebas (HCN dan  $CN^-$ ). Sianida sangat reaktif dan tidak stabil sehingga padatan NaOH atau NaOH jenuh ditambahkan untuk meningkatkan pH sampai 12.

Konsumsi sianida oleh manusia pada jumlah 10mg atau kurang per hari tidak bersifat meracuni tubuh karena ada proses mekanisme detoksifikasi dalam tubuh manusia itu sendiri. Dosis senyawa sianida yang berbahaya yaitu antara 50-200 mg atau setara dengan 0.7-2.9 mg  $CN^-/kg$  berat tubuh. The World Health Organization (WHO) merekomendasikan kadar sianida maksimum yang diperbolehkan untuk air minum yaitu 0.1 mg/L. Sianida bebas (HCN dan  $CN^-$ ) dengan konsentrasi sianida 50 – 200  $\mu g/L$  sangat berbahaya bagi ikan, dan konsentrasi sianida sebesar 10 $\mu g/L$  menyebabkan efek buruk bagi ikan. Oleh karena untuk melindungi ekosistem akuatik, ANZECC, Kanada, USA, dan negara uni Eropa menetapkan panduan yang mengizinkan konsentrasi maksimum sianida dalam air laut dan tawar sebesar 5  $\mu g/L$  (Sulistyarti, 1999).

Rokok juga mengandung sianida, pada perokok pasif dapat ditemukan sekitar 0.06 $\mu g/mL$  sianida dalam darahnya, sementara pada perokok aktif ditemukan sekitar 0.17 $\mu g/mL$  sianida dalam darahnya. Hidrogen sianida sangat mudah diabsorpsi oleh paru-paru, gejala keracunan dapat timbul dalam hitungan detik sampai menit. Ambang batas minimal hidrogen sianida di udara adalah 2-10 ppm, tetapi angka ini belum dapat memastikan konsentrasi sianida yang berbahaya bagi orang disekitarnya (Utama, 2006).

Beberapa kompleks sianida merupakan kompleks yang stabil dan sulit didekomposisi, antara lain besi, nikel, dan kobalt (Sulistiyarti, 1999). Salah satu bentuk kompleks sianida yang cukup stabil yaitu  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (tetrasianonikelat(II)), dan untuk memperolehnya dilakukan sintesis. Sintesis kalium tetrasianonikelat dilakukan dengan cara mereaksikan larutan  $\text{NiSO}_4$  dengan larutan KCN, endapan yang diperoleh disaring dan dilakukan pencucian dengan  $\text{H}_2\text{O}$  hingga bebas sulfat. Endapan tersebut kemudian dilarutkan dalam larutan KCN, dilakukan pemanasan hingga volumenya tinggal setengah, dan didinginkan. Setelah itu dilakukan penyaringan, selanjutnya dipanaskan pada suhu  $105^\circ\text{C}$  hingga diperoleh kristal yang berwarna oranye-kekuningan (Brauer, 1963).

Tetrasianonikelat(II) merupakan senyawa monohidrat, berwarna oranye-kekuningan, berbentuk kristal, bersifat racun, melepaskan  $\text{H}_2\text{O}$  pada  $100^\circ\text{C}$ , larut dalam air (Merck Index, 1990). Struktur dari tetrasianonikelat dijelaskan dalam Gambar 2.1 (Anonim<sup>a</sup>, 2009).



**Gambar 2.1** Struktur segiempat planar dari anion tetrasianonikelat(II)

Ion tetrasianonikelat(II)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , merupakan kompleks yang stabil dengan konstanta pembentukan  $10^{30}$ . Anion ini mempunyai tiga puncak serapan yakni pada 197, 267 dan 284 nm, dengan pita absorpsi maksimum pada 197 nm. Untuk meningkatkan selektivitas deteksi anion tetrasianonikelat (II) panjang gelombang 267 nm dipilih sebagai panjang gelombang maksimum untuk pengukuran, dengan pertimbangan bahwa sebagian besar anion anorganik lainnya menyerap sinar UV pada panjang gelombang yang sangat rendah ( $<260\text{ nm}$ ) (Sulistiyarti, *et al.*, 1999).

## 2.2 Elektroda Selektif Ion (ESI)

Elektroda selektif ion (ESI) adalah suatu elektroda membran yang merespon secara selektif aktivitas ion tertentu (Day and Underwood, 2002). Sensor ini mengukur aktivitas ion, dimana dalam larutan encer, aktivitas ion biasanya sebanding dengan konsentrasi ion. Pengukuran aktivitas ion ini penting karena aktivitas ion menentukan kecepatan reaksi dan kesetimbangan kimia (Williard, *et al.*, 1988).

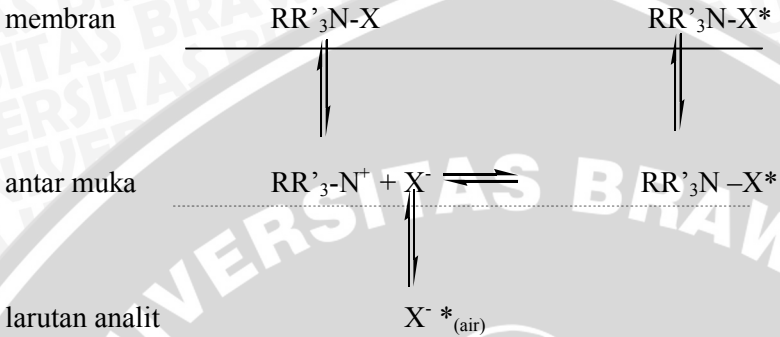
Menurut Pranitis (1992), suatu ESI yang memiliki karakter optimal untuk pengukuran analisis ditunjukkan oleh parameter: (a) sensitif, ditunjukkan oleh sifat *Nernstian* dengan harga faktor nernst untuk ion monovalen adalah 59,2 mV/dekade konsentrasi, (b) kisaran konsentrasi linier luas ( $1-10^{-6}$  M), (c) limit deteksi rendah ( $10^{-6}$  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  $< 5\%$ ).

Menurut Lakshminarayanaiah (1976), membran selektif ion akan memiliki sensitifitas dan selektivitas yang baik terhadap ion yang disensornya apabila mempunyai sifat antara lain: (1) hidrofobik, tetapan dielektriknya tinggi, (2) menghantarkan listrik meskipun kecil  $\approx 10^6$  ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> yang ditimbulkan migrasi ion-ion dan dapat dicapai dengan porositas rendah yang kerapatan muatan tinggi, (3) fluks perpindahan kecil sekali, yang padat dicapai dengan penggunaan bahan pendukung PVC-*plasticizer*, (4) bersifat lentur (fleksible) sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi, meskipun mobilitas bukan merupakan faktor utama yang menentukan selektifitas ESI, (5) stabil terhadap pH, larutan yang mengandung bahan organik dan oksidator.

Pada saat kontak dengan larutan analit, pada sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran – larutan. Hal ini menyebabkan permukaan membran bermuatan positif sehingga anion-anion dari ion yang sejenis dari larutan bermigrasi menuju permukaan membran. Ion-ion tersebut saling menggantikan posisinya untuk berikatan dengan gugus tetap membran. Reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran ini akan berlangsung terus menerus hingga mencapai kesetimbangan elektrokimia (Bailey, 1976). Mekanisme



pertukaran ion pada antarmuka membran dengan larutan dinyatakan dalam Gambar 2.2 (Bailey, 1976).



**Gambar 2.2** Mekanisme pertukaran ion pada antarmuka membran

Menurut (Lynde, 1997) macam membran antara lain :

1. Membran gelas, membran yang merespon ion hidrogen yang merupakan bahan yang pertama kali digunakan pada elektroda selektif ion.
2. Membran garam anorganik tak larut, tersusun dari garam yang mempunyai kelarutan rendah dan terhubung secara elektrik. Pada umumnya membran ini dikenal sebagai membran padat.
3. Membran penukar ion organik dan bahan pengikat, bahan ini dipadukan dengan membran PVC. Membran ini mengikat secara selektif ion tertentu dari fasa cair dan menggantinya melalui membran sehingga timbul potensial.

Kesetimbangan elektrokimia akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran dengan larutan. Beda potensial yang timbul ditentukan oleh aktivitas ion target yang dinyatakan dengan Persamaan 2.1 (Bailey, 1976).

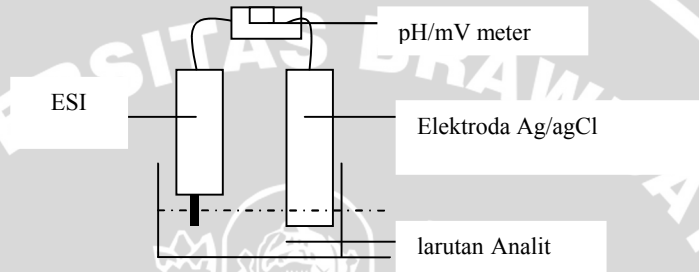
$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{a_{X^{*}}}{a_{X^{-}}} \quad (2.1)$$

dengan

- $E^{\circ}$  = Potensial standar dari elektroda
- $R$  = konstanta gas ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
- $T$  = suhu kamar ( $25^{\circ} \text{ C}$  atau  $298 \text{ K}$ )
- $F$  = bilangan Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )
- $a_{X^{-}}$  = aktivitas ion  $X^{-}$
- $n$  = muatan analit

### 2.3 Prinsip pengukuran ESI

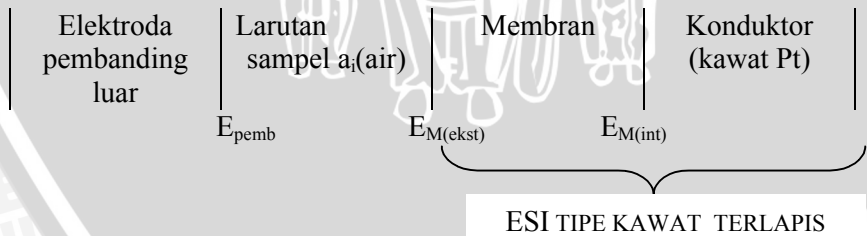
Perbedaan potensial di sekitar membran merupakan beda potensial pada antarmuka membran-larutan. Potensial membran adalah potensial listrik yang timbul pada antarmuka membran yang memisahkan 2 larutan elektrolit (Lakshminarayanaiah,1976). Secara skematis pengukuran suatu larutan dengan menggunakan ESI dapat ditunjukkan pada Gambar 2.3 (Anderson dan Tissue, 1997):



**Gambar 2.3** Gambar rangkaian pengukuran ESI

Bailey (1976) menjelaskan bahwa ESI memiliki kelemahan secara teoritis yakni sistem redoks yang terjadi pada antarmuka konduktor-membran belum diketahui dan harganya tidak menentu. Selama pengukuran potensiometri menunjukkan harga  $E^0$  tidak tetap. Beberapa pelarut organik yang digunakan dalam pembuatan membran ESI dapat melarutkan sebagian air, menimbulkan potensial asimetris (drift potensial).

Adapun skema pengukuran ion menggunakan ESI tipe kawat terlapis yang menggunakan konduktor elektronik Pt dijelaskan dalam Gambar 2.4 ( IUPAC, 1997).



**Gambar 2.4** Skema pengukuran ion pada ESI

Pengukuran potensial sel elektrokimia menggunakan elektroda indikator ESI dan elektroda pembanding Ag/AgCl, maka potensial yang terukur merupakan beda potensial antara ESI dengan elektroda Ag/AgCl, sehingga dapat ditulis sebagai Persamaan 2.2 (Lynde, 1997).

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{ESI}} - E_{\text{pemb}} \quad (2.2)$$

Jika potensial elektroda pembanding ( $E_{\text{pemb}}$ ), potensial kawat Pt dengan permukaan membran ( $E_{M(\text{int})}$ ), sedangkan potensial membran dengan larutan analit ( $E_{M(\text{ekst})}$ ), dan potensial ESI yang terukur adalah jumlah dari semua potensial yang timbul dalam sistem, sehingga diperoleh Persamaan 2.3 (Bailey, 1976).

$$E = E_{\text{Pemb}} + E_{M(\text{int})} + E_{M(\text{ekst})} \quad (2.3)$$

$E_{\text{pemb}}$  dan  $E_{M(\text{int})}$  diharapkan memberikan harga yang tetap, sehingga harga potensial sel yang terukur adalah  $E_{M(\text{ekst})}$  yang ditunjukkan dengan Persamaan 2.4.

$$E = E^{\circ} - \frac{59,2}{n} \log a_{\text{Ni(CN)}_4^{2-}} \quad (2.4)$$

Ion  $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$  merupakan ion bivalen dengan  $n = 2$ , persamaan Nernst untuk ion bivalen dijelaskan oleh Persamaan 2.5.

$$E = E^{\circ} - 29,6 \log a_{\text{Ni(CN)}_4^{2-}} \quad (2.5)$$

Hubungan antara keaktifan ion dengan konsentrasi dinyatakan oleh Persamaan 2.6 (Bailey, 1976) :

$$a_x = \gamma_x \cdot m_x \quad (2.6)$$

dengan  $\gamma_x$  adalah koefisien aktivitas,  $a_x$  adalah aktifitas suatu ion x dalam larutan dan  $m_x$  adalah konsentrasi dari ion x.

#### 2.4. ESI tipe kawat terlapis

Elektroda kawat terlapis merupakan sebuah tipe elektroda selektif ion dimana bahan elektroaktif khusus digabungkan dalam polimer tipis berpendukung lapisan film secara langsung pada konduktor logam. Pergerakan ini untuk menghilangkan secara total dari larutan pengisi internal yang memberikan keuntungan baru. Substrat dalam elektroda kawat terlapis biasanya kawat platina, tetapi perak, tembaga dan grafit juga dapat digunakan (Lakshminarayanaiah, 1976).

Kelebihan ESI tipe kawat terlapis antara lain: karakteristik sama dan kadang-kadang lebih baik jika dibandingkan dengan ESI tipe tabung, berukuran kecil ( $\emptyset$  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, 2005).

## 2.5. Membran ESI Tipe Kawat Terlapis

Untuk menghasilkan ESI yang baik, 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 (Atikah, 2005). Pada ESI tetrasianonikelat tipe kawat terlapis digunakan membran dengan komposisi antara lain polivinilklorida (PVC), *plasticizer* dioktilptalat (DOP), bahan aktif alikuat-336 tetrasianonikelat, yang dilarutkan dalam pelarut tetrahidrofur (THF).

Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC (Vesely, *et al*, 1978). Fungsi PVC disini adalah sebagai matriks polimer homogen yang akan membentuk sebuah fasa membran yang tidak larut dalam air, tidak mudah menguap, dan larutan organik yang akan melarutkan bahan aktif. Bahan ini secara luas digunakan sebagai matriks pada ESI karena sifatnya yang kaku, tahan terhadap pelarut, dan berpori-pori kecil. PVC yang diperdagangkan pada umumnya amorf, memiliki  $T_g$  relatif tinggi (80 °C). Derajat kristalinitas dari PVC ini diperlukan agar membran bersifat permeabel dan fleksibel. Selain itu, PVC ini menunjukkan stabilitas yang baik terhadap bahan kimia dan air (Kesting, 1985).

PVC memiliki  $T_g$  (temperature transisi gelas) sekitar 80 °C, oleh sebab itu perlu ditambahkan *plasticizer* untuk mengurangi suhu transisi-gelas pada membran. *Plasticizer* adalah bahan yang ditambahkan pada polimer agar diperoleh sifat-sifat polimer yang diinginkan. Bahan ini biasanya berupa pelarut organik dengan titik didih tinggi yang ditambahkan pada polimer kaku untuk meningkatkan fleksibilitasnya.



*Plasticizer* yang digunakan dalam penelitian ini adalah dioktilptalat (DOP) yang merupakan senyawa organik dengan viskositas yang tinggi (77-84 cp) pada temperatur 20 °C, mempunyai berat molekul besar (390,56 g/mol) (Anonim, 2008). DOP mengandung plastik sekitar 1%-40% dan mempunyai sifat tidak larut dalam air (Sax and Lewis, 1987).

Bahan elektroaktif yang digunakan pada membran adalah Aliquat 336-tetrasianonikelat (metilammoniumtrioktil tetrasianonikelat) yang merupakan garam ammonium kuaterner yang tidak larut dalam air dan berantai panjang sehingga mempunyai berat molekul besar yang merupakan senyawa organik penukar anion. Senyawa ini mempunyai rantai yang panjang, berat molekul besar serta tidak larut dalam air. Bahan aktif ini biasanya diamobilisasi dalam suatu bahan pendukung yang bersifat hidrofob seperti PVC (Atikah, 1994). Aliquat 336 terdekomposisi dari sejumlah kation organik yang digabung dengan ion tetrasianonikelat,  $[R_3-N^+-CH_3][Ni(CN)_4]^{2-}$ . Karena struktur ammonium yang mempunyai muatan positif (+) sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain, misalnya anion  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ . Bahan elektroaktif tersebut harus tidak larut dalam larutan yang akan ditentukan dan konsentrasinya dalam membran harus dijaga agar tetap konstan (Vesely, *et al*, 1978). Jumlah Aliquat 336 yang digunakan sebagai bahan aktif pada berbagai jenis ESI anion agar dihasilkan ESI yang ideal adalah 4 % (Atikah, 1994; Pradani, 2008).

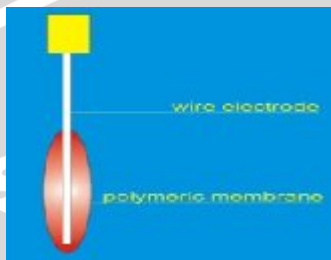
Pelarut yang digunakan pada penelitian ini adalah THF yang mempunyai sifat viskositas rendah dan memiliki aroma seperti dietil eter. Ia termasuk dalam molekul eter yang paling polar. THF adalah pelarut aprotik dengan tetapan dielektrik 7,6 dengan rumus kimia  $(CH_2)_4O$ . Ia memiliki kepolaran yang sedang dan melarutkan berbagai macam senyawa nonpolar maupun polar. THF memiliki titik didih 66 °C, berat molekul 72,12 g/mol, larut dalam air, mempunyai densitas 2.5 (Anonim<sup>c</sup>, 2008).

## 2.6. Konstruksi ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI tipe kawat terlapis merupakan penyederhanaan dari konstruksi ESI tipe tabung. ESI tipe kawat terlapis mengganti sistem pembanding dalam dengan menggunakan konduktor elektronik berupa kawat platina. Elektroda kawat terlapis merupakan sebuah tipe Elektroda Selektif Ion dengan bahan elektroaktif yang



digabungkan dalam membran polimer tipis berpendukung secara langsung pada konduktor logam (Wygladacs, 2005). Konstruksi ESI tipe kawat terlapis, secara sederhana dapat ditunjukkan oleh Gambar 2.5 (Lynde, 1997).



**Gambar 2.5** Konstruksi ESI tipe kawat terlapis

Kabel koaksial tipe RG 58 merupakan kabel noise rendah untuk elektrode. Kabel ini digunakan untuk menghindari timbulnya potensial lain (polarisasi potensial) pada antar muka membran platina yang belum diketahui proses terjadinya (Atikah, 1994).

Kawat platina (Pt) digunakan dalam pembuatan ESI tetrasianonikelat tipe kawat terlapis karena bersifat inert, tahan terhadap pengaruh kimia dan fisika serta tidak berefek terhadap membran, mempunyai sifat konduksi yang baik sehingga arus listrik yang timbul akibat perpindahan massa dalam larutan dapat dihantarkan ke alat pengukur potensial dengan baik (Atikah, 1994). Kawat Pt ini dilapisi oleh membran cair berbahan aktif aliquat 336s tetrasianonikelat (metiltrioktil amonium tetrasianonikelat), bahan ini mempunyai rantai panjang dan bermolekul besar sehingga tidak larut dalam air.

## **2.7. Karakter Dasar ESI**

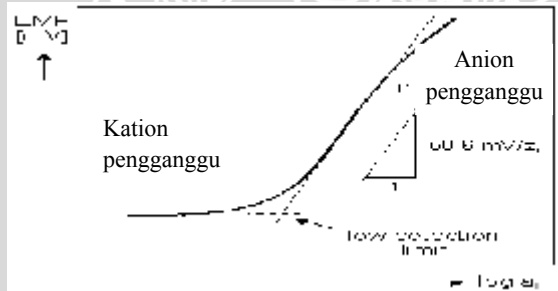
Faktor Nernst dari suatu ESI ditunjukkan oleh kemiringan (*slope*) pada garis lurus yang diperoleh dari grafik hubungan antara E (mV) sebagai sumbu y dengan  $-\log [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  sebagai sumbu x. Harga faktor Nernst suatu ESI untuk anion bivalen  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  sebesar  $29,6 \pm 10\%$  mV/ dekade konsentrasi dan masih dapat digunakan jika harga tersebut mempunyai kedapat ulangan (reproduksibilitas) yang cukup baik (Atikah, 1994).

Waktu respon dari suatu ESI waktu yang dibutuhkan suatu elektroda mencapai potensial dengan nilai tetap (konstan). Waktu respon tidak bergantung pada kondisi percobaan. Untuk tujuan

pengukuran waktu respon dari suatu elektroda diharapkan cepat, sehingga makin cepat elektroda memberi respon potensial yang konstan maka makin baik kinerja dari elektroda tersebut. Beberapa faktor yang mempengaruhi waktu respon adalah (Bailey, 1976):

1. Tipe membran, kecepatan dari elektroda yang berbeda dalam merespon secara umum ditunjukkan sebagai berikut: membran padat > membran PVC > membran cair.
2. Kecepatan perubahan dari aktivitas larutan, makin cepat pergerakan larutan pada permukaan elektroda membantu untuk mengurangi waktu respon.
3. Keberadaan ion pengganggu, secara umum ion pengganggu memperlambat waktu respon.

Batas deteksi menunjukkan batas konsentrasi terendah yang dapat dideteksi secara kuantitatif oleh elektroda. 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  $-\log [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , hal ini dijelaskan pada Gambar 2.6 (Day dan Underwood, 1998; Evans, 1991).



**Gambar 2.6** Grafik penentuan batas deteksi

Kisaran konsentrasi pengukuran merupakan rentang konsentrasi yang masih berada pada daerah linier. Kisaran konsentrasi pengukuran ESI dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari kurva E(mV) terhadap  $-\log [\text{analit}]$  berupa garis lurus yang memenuhi Persamaan Nernst. ESI yang ideal memiliki kisaran konsentrasi yang lebar antara  $1-10^{-6}$  M (Wroblewski, 2005).

Usia pemakaian suatu ESI menunjukkan berapa lama elektroda tersebut masih mampu digunakan untuk pengukuran,

artinya ESI 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 (Atikah, 1994). Hilangnya komponen membran *plasticizer*, ionofor yang terpartisi ke larutan sampel karena kurang hidrofobik memperpendek usia pemakaian ESI (Bailey, 1976).

## 2.8 Elektroda Selektif Ion Sianida

Elektroda selektif ion sianida yang pernah dikembangkan sebelumnya (Pradani, 2009) adalah ESI sianida tipe kawat terlapis yang menggunakan Ag/AgCl, terdiri dari campuran bahan aktif aliat 336 sianida dalam bahan pendukung PVC (polivinilklorida) dan *plasticizer* DBP (dibutilftalat) dengan pelarut THF (tetrahidrofuran). Penelitian tersebut menghasilkan ESI yang memiliki karakteristik dasar, meliputi : harga faktor Nernst 58,7 mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi antara  $10^{-1} - 10^{-3}$  M atau 2600 – 26 ppm, limit deteksi pada  $7,9 \times 10^{-4}$  M atau 20,54 ppm, waktu respon cepat ( 60 detik), dan usia pemakaian ESI sampai dengan 80 hari. Pada ESI ini kisaran konsentrasi liniernya masih rendah ( $1.10^{-1}$ - $1.10^{-3}$  M). Hal ini mungkin disebabkan proses pertukaran ion Cl<sup>-</sup> oleh ion CN<sup>-</sup> yang kurang sempurna sehingga perbedaan konsentrasi pada antar muka membran tidak begitu besar dan sensitivitas membran menjadi kecil. ESI ini menggunakan membran cair (yang menggunakan bahan elektroaktif cair), dan komponen elektroaktifnya adalah suatu senyawa netral atau senyawa bermuatan, sering disebut penukar ion cair. Pada umumnya, membran cair penukar ion mempunyai sifat tidak larut dalam larutan analit, mudah menguap, tidak bercampur dengan air dan suatu reagen yang bersifat sebagai pengekstraksi melalui mekanisme khelat (Vesely, *et al.*, 1978; Khopkar, 2002).

Semua elektroda selektif ion halida dapat digunakan secara tidak langsung untuk mengukur konsentrasi sianida dengan mendeteksi ion halida yang berada pada permukaan membran elektroda. Elektroda selektif ion sianida umumnya terbuat dari AgI dikarenakan elektroda perak iodida memberikan selektivitas yang tinggi (hanya mengukur ion iodida dan sianida) dalam larutan yang

mengandung banyak ion-ion. Reaksi yang terjadi sebagai berikut (Sulistiyarti,1999):



Permasalahan utama jika menggunakan elektroda sianida yaitu membrannya ikut melarut dan kecepatannya sangat cepat di dalam larutan sianida yang lebih pekat dari  $10^{-3}$  M. Bahkan dalam larutan yang lebih encer, penggosokan (*polishing*) secara berkala diperlukan untuk mendapatkan lagi permukaan perak halida yang baru dan mempertahankan performansi elektroda yang optimum. Potensial dari elektroda sianida sangat dipengaruhi oleh kecepatan alir sampel saat menembus membran, oleh karena itu, kecepatan pengadukan harus dijaga tetap konstan antara standar dan sampel (Bailey,1976).

## 2.9 Hipotesis

1. ESI sianida berbasis aliquat  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  memiliki sensitivitas dan linieritas yang lebih baik daripada aliquat  $\text{CN}^-$ .
2. Penggunaan Pt sebagai pengganti elektroda pembanding dalam berpengaruh terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis.



## 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 Agustus hingga Mei 2008.

### 3.2 Alat dan Bahan

#### 3.2.1 Alat-alat

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah: digital pH/mVmeter, neraca analitik merek Adventrer Model AR 2130, oven, elektroda pembanding Ag/AgCl, pengaduk magnet, batang pengaduk, statif, botol semprot, bola hisap, kertas saring whatman No.42, dan seperangkat alat gelas pada umumnya.

#### 3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah KCN (Fluka Chemica),  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck), Aliquat 336-klorida (metiltrioktil-amoniumklorida) (Aldrich), Polivinilklorida (PVC) dengan BM tinggi 160.000 (Sigma), Tetrahidrofuran (THF) (Merck), *plasticizer* dioktilftalat (DOP) (Sigma), alkohol 96 % (teknis),  $\text{HNO}_3$  pekat (teknis), kabel koaksial RG-58, kawat Pt diameter 0,5 mm dan panjang 5 cm, isolasi hitam, *tape* PTFE, timah, dan akuades.

### 3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan berdasarkan prinsip potensiometri dengan cara membuat ESI tetrasianonikat tipe kawat terlapis dengan elektroda pembanding Ag/AgCl untuk mengukur potensial larutan sianida sebagai terasianonikat. Adapun tahapan penelitiannya adalah:

1. Sintesis senyawa aktif kalium tetrasianonikat
2. Preparasi
  - a. Pembuatan larutan induk  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  0,1 M
  - b. Pembuatan larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  M
  - c. Pembuatan larutan aliquat 336- $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
3. Pembuatan Elektoda Selektif  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  tipe kawat terlapis



- a. Pembuatan badan elektroda
  - b. Optimasi komposisi membran
  - c. Pembuatan membran
  - d. Pembuatan elektroda selektif ion tetrasianonikelat tipe kawat terlapis
4. Karakterisasi sifat dasar ESI tetrasianonikelat tipe kawat terlapis meliputi :
- a. Faktor Nernst dan Kisaran Konsentrasi Pengukuran
  - b. Batas deteksi
  - c. Waktu respon
  - d. Waktu Perendaman
  - e. Usia pemakaian
  - f. Reprodusibilitas

### **3.4 Prosedur Kerja**

#### **3.4.1 Sintesis senyawa $K_2Ni(CN)_4$**

Senyawa  $K_2Ni(CN)_4$  dibuat dari 6 gram  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  yang dilarutkan dalam 20 mL akuades, dan dicampurkan dengan larutan KCN (3 gram KCN dalam 7 mL akuades), endapan yang terbentuk disaring dan dicuci sampai bebas sulfat. Untuk menguji keberadaan ion sulfat, filtratnya diuji dengan larutan  $AgNO_3$ . Kemudian endapan dilarutkan dalam larutan KCN, diuapkan pelarutnya hingga volumenya tinggal setengah, didinginkan, dan kristal yang terbentuk disaring. Selanjutnya dikeringkan di dalam pada suhu  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , didinginkan dalam desikator, ditimbang hingga berat konstan.

#### **3.4.2 Pembuatan larutan induk $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 0,1 M dari $K_2Ni(CN)_4$**

Larutan induk yang digunakan berupa larutan kalium tetrasianonikelat 0,1 M. Larutan induk ini dibuat dari padatan kalium tetrasianonikelat yang dikeringkan selama 2 jam, didinginkan dalam desikator selama 30 menit kemudian padatan ditimbang sebanyak 2,4069 gram, dilarutkan dengan akuades dan diencerkan pada labu ukur 100 mL hingga tanda batas. Larutan dengan konsentrasi yang lebih kecil diperoleh dari pengenceran larutan induk.

#### **3.4.3 Pembuatan Aliquat 336-tetrasianonikelat(II)**

Aliquat336-tetrasianonikelat(II) dibuat dari ekstraksi aliat336-klorida dengan  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  0,1M hasil sintesis. Pada saat proses ekstraksi pertama sampai keempat, aliat diekstraksi tanpa

adanya perlakuan suhu. Namun pada ekstraksi kelima, ekstraksi dilakukan pada suhu 70-80 °C karena pada tahapan ini terbentuk suspensi. Ekstraksi dilakukan sampai ion klorida tergantikan seluruhnya dengan ion tetrasianonikelat(II). Untuk mengetahui ada tidaknya ion klorida diuji dengan menggunakan reagen AgNO<sub>3</sub> 0,1 M.

#### 3.4.4 Pembuatan badan elektroda

Badan elektroda ini dibuat dari kawat Pt dengan panjang 3 cm, diameter 0,5 mm dan panjang badan elektroda keseluruhan 10 cm, 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 potensio/pH meter, sedangkan ujung bawahnya dicuci dari kotoran mekanik dan lemak dengan asam nitrat (HNO<sub>3</sub>) pekat. Selanjutnya dibilas dengan air bebas mineral dan selanjutnya dengan alkohol 96 %.

#### 3.4.5 Pembuatan membran

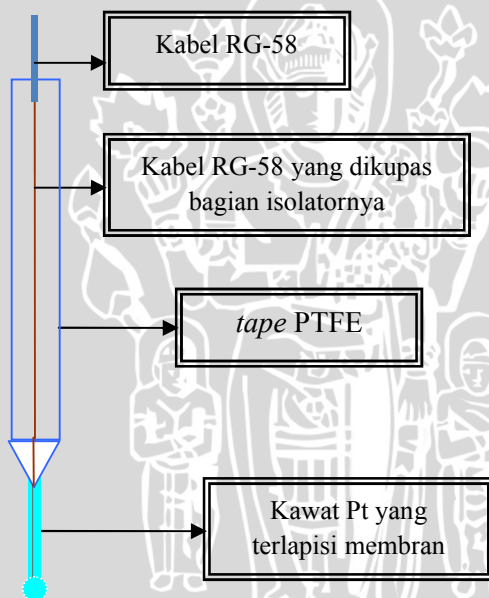
Membran dibuat dengan menimbang bahan aktif Aliquat 336-tetrasianonikelat, bahan pendukung polivinilklorida (PVC) dan plasticizer dioktilftalat (DOP) dengan % komposisi masing-masing 4 : 46 : 50. Komposisi optimum membran dicari berdasarkan harga parameter kelarutan, dimana komposisi membran yang optimum adalah yang memiliki harga  $d_e - d_m$  paling kecil, dengan  $d_e$  = parameter kelarutan Aliquat 336 dan  $d_m$  = parameter kelarutan pendukung membran. Sesuai dengan Persamaan Nielsen dan Hansen (Atikah, 1994).

$$d_e - d_m = \text{ nol, dengan } d_m = W_{\text{PVC}} d_{\text{PVC}} + W_{\text{DOP}} d_{\text{DOP}} \quad (3.1)$$

Semua komposisi membran dilarutkan dengan pelarut THF dengan perbandingan % b/v bahan pembentuk membran : pelarut = 1:3. Membran dibuat dengan perbandingan bahan pembentuk membran : THF = 3 g : 9 mL dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 2-3 jam sampai diperoleh larutan homogen dengan viskositas tertentu dan bebas gelembung udara. Kemudian larutan membran yang terbentuk dilapiskan pada kawat Pt dengan cara mencelupkannya dalam larutan membran hingga ketebalan 0,1-0,2 mm.

### 3.4.6 Pembuatan elektroda selektif $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Larutan membran yang telah dibuat, dilapiskan pada kawat Pt pada ESI dengan cara mencelupkannya dalam larutan membran hingga ketebalan 0,1-0,2 mm. Selanjutnya membran dikeringkan di udara terbuka selama 30 menit yang dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu  $50\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam. ESI didinginkan dan dibalut dengan PTFE di bagian ujung membran dan badan elektroda seperti terlihat pada Gambar 3.1. Selanjutnya dilakukan karakterisasi berdasarkan parameter-parameter yang telah ditentukan. Potensial larutan ditentukan dengan menggunakan Elektroda Ag/AgCl sebagai pembanding. Konstruksi ESI tetrasianonikelat digambarkan sebagai berikut:



**Gambar 3.1 Konstruksi ESI**

### 3.4.7 Uji kualitas ESI $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

#### 3.4.7.1 Waktu Prakondisi

Pengaruh waktu perendaman dalam larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  0,1 M dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu optimum untuk memprakondisikan ESI. Sederetan variasi konsentrasi larutan

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  M, masing-masing diukur potensialnya dimana sebelum dilakukan pengukuran, ESI diprakondisikan dalam larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  0,1 M dengan waktu selama 5; 15; 30; 60; 180; 360; 720; dan 1440 menit. Selanjutnya dari nilai potensial tersebut ditentukan harga faktor Nernstnya terhadap waktu perendaman. Dari harga faktor Nernst yang menunjukkan harga  $29,6 \pm 5$  adalah waktu perendaman yang diperbolehkan untuk memprakondisikan ESI dalam larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  0,1 M.

#### 3.4.7.2 Faktor Nernst dan Trayek pengukuran

Harga faktor Nernst dari suatu ESI sangat penting untuk ditentukan karena faktor ini menentukan apakah suatu ESI tersebut mengikuti persamaan Nernst. cara penentuannya adalah dengan cara menyiapkan sederet variasi konsentrasi larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  M yang diperoleh dengan pengenceran larutan baku induk, selanjutnya diukur harga potensialnya dengan pHmeter. pembacaan potensial dilakukan saat alat pHmeter menunjukkan harga potensial yang tetap. Data hasil pengukuran yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap  $-\log[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Grafik yang diperoleh merupakan garis lurus pada selang konsentrasi tertentu dengan kemiringan sebesar  $-2,303 \cdot \text{RT}/n \cdot \text{F}$  yang merupakan harga faktor Nernst. Sedang grafik yang berupa garis lurus menunjukkan daerah trayek pengukuran.

Limit deteksi dari ESI didapatkan dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dengan garis melengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap  $-\log[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . 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.

#### 3.4.7.3 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  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ M, dengan setiap konsentrasi diukur potensialnya pada selang waktu 15



detik selama 2 menit hingga menunjukkan harga potensial yang tetap.

#### 3.4.7.4 Usia Pemakaian

Untuk mengetahui berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur aktivitas  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  yang ditunjukkan dengan seberapa jauh harga faktor Nernstnya terhadap waktu menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 29,8 mV perdekade konsentrasi. Untuk keperluan ini dilakukan pengukuran potensial sederetan variasi konsentrasi larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  dan  $10^{-1}$  M pada selang waktu tertentu. Makin jauh penyimpangan dari harga faktor Nernst teoritis yaitu 29,6 mV perdekade konsentrasi, maka elektroda tersebut sudah tidak dapat digunakan lagi.

#### 3.4.8. Analisa Data

##### 3.4.8.1 Penentuan ketelitian dan ketepatan

Ketelitian (presisi) merupakan kesesuaian antara data hasil pengulangan dari satu jumlah yang diukur (Clesceri, *et.al.*1989). Untuk menentukan ketelitian dapat dihitung dari persamaan berikut:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

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

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

$$\% \text{ ketelitian} = 100\% - \%CV$$

Ketepatan (akurasi) dapat didefinisikan sebagai kedekatan hasil pengukuran dengan nilai yang sebenarnya dari suatu jumlah yang diukur (Clesceri, *et.al.*,1989). Untuk mengetahui ketepatan, hasil analisis menggunakan ESI dibandingkan dengan harga faktor Nernst teoritis. Ketepatan dapat ditentukan dengan cara:

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



% ketepatan =  $100\% - \% \text{kesalahan}$

Keterangan :

$n$  = jumlah sampel

SD = standar deviasi

$\bar{x}_i$  = data pengukuran sampel ke  $i$

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

CV = koefisien variansi



## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Pembuatan bahan aktif tetrasianonikelat

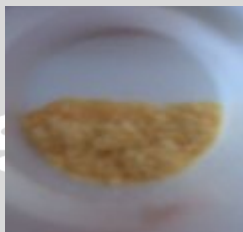
Pada penelitian sebelumnya (Pradani, 2008) bahan aktif yang digunakan adalah kalium sianida, sedangkan pada penelitian ini bahan aktif yang digunakan adalah kalium tetrasianonikelat. Dimana kompleks  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  digunakan sebagai gugus aktifnya dengan harapan ESI yang dihasilkan sensitivitasnya lebih besar dan limit deteksinya lebih rendah.  $\text{CN}^-$  dikomplekskan dengan  $\text{Ni}^{2+}$  dikarenakan  $\text{Ni}^{2+}$  secara langsung dapat membentuk kompleks  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  dengan penambahan larutan KCN yang berlebih, selain itu kompleks ini juga stabil yang dikarenakan ukuran ion  $\text{Ni}^{2+}$  yang besar dan konstanta pembentukan kompleks yang tinggi. Reaksi yang terjadi dijelaskan dalam Persamaan 4.1.



Pada proses sintesis ini, endapan yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades agar bebas sulfat. Kemudian endapan dilarutkan dalam larutan KCN, dipanaskan hingga tinggal setengah volumenya. Fungsi dari pemanasan ini adalah untuk meningkatkan konsentrasi ion-ion di dalam larutan, sehingga diharapkan hasil kali konsentrasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan ion  $\text{CN}^-$  melebihi nilai  $K_{sp}$  nya, sehingga didapatkan endapan  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ . Selanjutnya endapan didinginkan untuk menyempurnakan proses pengendapan, dan kristal yang terbentuk disaring. Setelah itu endapan dipanaskan di dalam oven pada suhu  $105^\circ\text{C}$  untuk menghilangkan  $\text{H}_2\text{O}$ , kemudian didinginkan di dalam desikator untuk menghilangkan sisa  $\text{H}_2\text{O}$  yang masih ada. Tahapan terakhir hasil sintesis ditimbang hingga berat konstan. Dalam pembuatan larutan induk, pelarut yang digunakan adalah air.  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  dapat terlarut dalam air karena konsentrasi larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  yang dibuat masih belum cukup untuk melampaui nilai  $K_{sp}$  nya. Sehingga masih bisa untuk dilarutkan di dalam air. Hasil sintesis ditunjukkan dalam Gambar 4.1.

Untuk mengetahui senyawa yang terkandung dalam hasil sintesis dilakukan uji kualitatif menggunakan Spektrofotometri Infra Merah dan spektrofotometri UV. Dari lampiran 2.2 dan 2.3 dapat

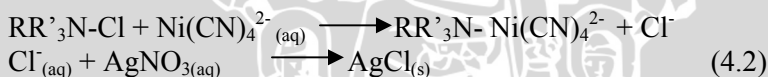
dibuktikan bahwa terlihat gugus sianida  $C\equiv N$  yang menunjukkan serapan dengan puncak yang tajam pada frekuensi  $2273-2000\text{ cm}^{-1}$ . Terbentuknya kompleks terasianonikelat(II) juga ditunjukkan munculnya panjang gelombang maksimum pada  $267\text{ nm}$ . Hal ini sesuai dengan penjelasan dalam teoritis.



**Gambar 4.1** Hasil sintesis

#### **4.2 Pembuatan Aliquat 336-tetrasianonikelat(II)**

Aliquat336-tetrasianonikelat(II) dibuat dari ekstraksi aliuquat336-klorida dengan  $K_2Ni(CN)_4$   $0,1M$ . Ekstraksi dilakukan pada suhu  $70-80\text{ }^\circ C$  karena aliuquat membentuk emulsi seperti minyak beku. Hal ini bisa disebabkan oleh hidrofobisitasnya yang cukup tinggi. Sehingga ekstraksi dilakukan dengan pemanasan sampai ion klorida tergantikan seluruhnya dengan ion tetrasianonikelat(II). Reaksi yang terjadi dijelaskan dalam Persamaan 4.2.



#### **4.3 Pembuatan ESI tetrasianonikelat(II) tipe kawat terlapis menggunakan Pt sebagai konduktor**

##### **4.3.1 Konstruksi ESI tetrasianonikelat(II)**

ESI tetrasianonikelat(II) tipe kawat terlapis yang dihasilkan dalam penelitian ini dibuat dengan menggunakan kawat Pt yang merupakan salah satu konduktor yang dapat digunakan untuk menggantikan sistem elektroda pembanding dalam pada ESI (Hulanicki, 1976). Terjadinya kontak elektrik antara kawat Pt dengan permukaan membran akan menyebabkan terjadinya respon potensial yang konstan (Srianujata, 1978). ESI sianida tipe kawat terlapis yang dihasilkan berukuran kecil, sederhana, dan mudah dibawa. ESI tetrasianonikelat(II) ini dibuat dari kawat Pt dengan panjang  $3\text{ cm}$ , diameter  $0,5\text{ mm}$  dan panjang badan elektroda keseluruhan  $10\text{ cm}$ .

ESI tetrasianonikelat(II) tipe kawat terlapis yang dihasilkan dalam penelitian ini ditunjukkan seperti pada Gambar 4.2:



**Gambar 4.2** Konstruksi ESI sianida tipe kawat terlapis

Keterangan : a. ESI tipe kawat terlapis

b. Kawat Pt bermembran

Pembuatan ESI tetrasianonikelat(II) tipe kawat terlapis ini didasarkan pada kondisi optimum pembuatan membran, yaitu waktu prakondisi sehingga dapat dihasilkan ESI yang memiliki karakteristik sifat dasar yang baik dan dapat digunakan untuk mensensor ion sianida sebagai kompleks tetrasianonikelat(II).

#### 4.3.2 Optimasi komposisi membran

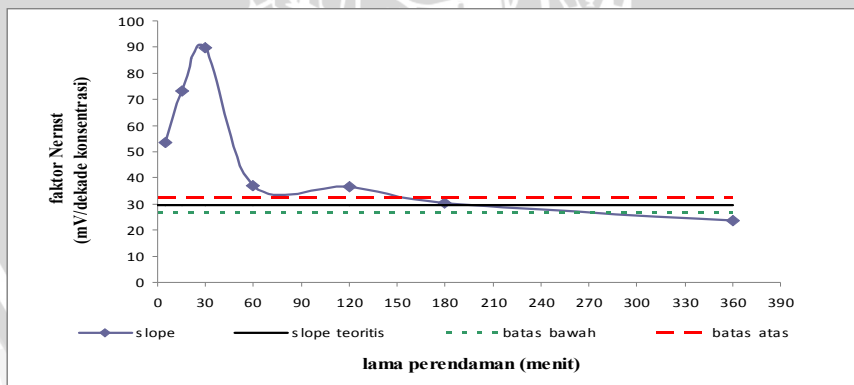
Membran yang dilapiskan pada kawat Pt pada ESI terdiri dari campuran antara Aliquat336-tetrasianonikelat dan *plasticizer* DOP yang dibuat dengan komposisi sesuai Tabel 3.1. Ketiga bahan membran tersebut dilarutkan dalam pelarut THF dalam perbandingan 1:3<sup>b</sup>/<sub>v</sub>. Komposisi membran yang digunakan yaitu dengan perbandingan aliquat 336-tetrasianonikelat(II) 4%, polivinilklorida (PVC) 46%, dioktilftalat (DOP) 50%, dimana diketahui harga parameter kelarutan aliquat-336 (de) adalah 9,5, harga parameter kelarutan PVC dan DOP masing-masing adalah 9,41 dan 9,3. Sedangkan parameter kelarutan pendukung membran yaitu 8,98. dari variasi komposisi membran ini diperoleh harga de-dm sebesar 0,5214.

Harga  $d_c-d_m$  menunjukkan perbedaan kelarutan antara bahan elektroaktif membran (Aliquat336-tetrasianonikelat(II)) dengan bahan pembentuk membran (PVC dan DOP). Sesuai persamaan Nielsen dan Hansen yaitu  $d_c-d_m = nol$ ,  $d_m = W_{PVC} d_{PVC} + W_{DOP} d_{DOP}$ , semakin kecil harga  $d_c-d_m$  maka akan makin terbentuk fasa yang homogen antar bahan pembentuk membran (Nielsen dan Hansen,

1976). Homogenitas dan hidrofobisitas membran dapat menentukan sensitivitas ESI yang ditunjukkan oleh harga faktor Nernst yang dihasilkan. Pada penelitian ini digunakan DOP sebagai *plasticizernya* karena DOP memiliki rantai cabang yang cukup panjang, sehingga lebih hidrofobik bila dibandingkan dengan DBP. Hal ini mengakibatkan air maupun ion-ion pengganggu yang ada di analit tidak bisa masuk ke dalam membran sehingga selektifitasnya makin meningkat dibandingkan DBP. Didapatkan komposisi membran optimum pada ESI tetrasianonikelat(II) tipe kawat terlapis yaitu pada komposisi membran 4 %, dengan harga faktor Nernst sebesar 30,13 mV/dekade konsentrasi. Hal tersebut sesuai dengan pernyataan bahwa komposisi membran berpengaruh terhadap harga faktor Nernst yang menunjukkan kualitas suatu ESI.

### 4.3.3 Optimasi waktu perendaman

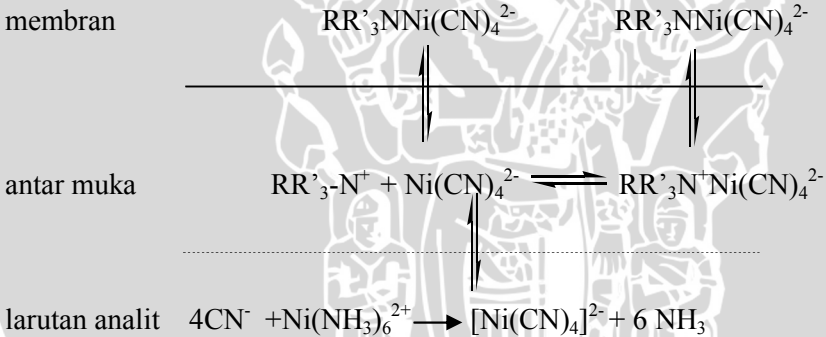
Salah satu faktor yang berpengaruh terhadap kualitas ESI adalah waktu perendaman yang ditunjukkan oleh harga faktor Nernst. Perendaman berfungsi untuk menjenuhkan membran dengan ion yang disensornya dan menghilangkan ion Cl yang masih terdapat pada membran. Waktu perendaman diperlukan supaya menghasilkan ESI yang lebih sensitif yang dilihat dari harga faktor Nernst-nya. Untuk menghasilkan ESI yang berkualitas, ESI harus direndam dalam larutan tetrasianonikelat(II) 0,1 M dalam waktu tertentu. Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst disajikan dalam Gambar 4.3



**Gambar 4.3.** Kurva hubungan antara waktu prakondisi dengan faktor Nernst untuk menentukan waktu prakondisi optimal.



Dari 4.3 dapat dilihat bahwa waktu perendaman optimum adalah 3 jam. Konduktor Pt yang digunakan pada ESI ini dapat bertindak sebagai elektroda pembanding dalam ketika ada air di antar muka membran-logam. Air ini akan mengalami pasangan redoks oksigen sehingga dapat menimbulkan potensial listrik (Hulanicki, 1976). Agar air bisa terdifusi ke antar muka membran-logam, ESI perlu diprakondisi dengan merendam ESI di dalam larutan 0,1 M  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Jumlah air yang ada di antar muka membran-logam juga harus mencukupi agar sensitifitas ESI yang dihasilkan optimum. Oleh sebab itu dilakukan optimasi prakondisi dengan memvariasi waktu prakondisi. Dari Gambar 4.3 dapat dilihat bahwa pada waktu prakondisi 3 jam sensitifitas ESI meningkat dan harga faktor Nernst mendekati teoritis, hal ini disebabkan air yang ada di dalam membran konduktor sudah cukup dan terjadi reaksi redoks. Waktu perendaman akan mempengaruhi kinerja ESI karena pada saat ESI direndam akan terjadi proses disosiasi bahan aktif membran yang ditunjukkan pada Gambar 4.4.



**Gambar 4.4** Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI sianida tipe kawat terlapis bermembran cair.

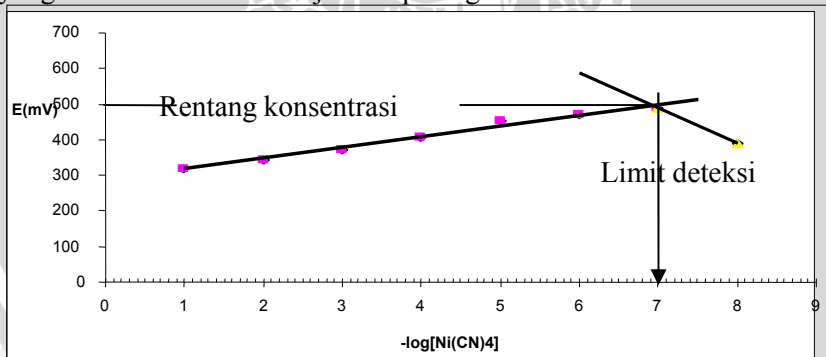
Waktu prakondisi dapat menghilangkan ion-ion pengganggu yang disebabkan pemakaian ESI secara berulang-ulang. Ion-ion pengganggu akan mengalami pertukaran dengan tetrasianonikelat(II) sehingga ion pengganggu akan lepas dari permukaan membran. Pertukaran ion antara ion tetrasianonikelat pada antarmuka membran dengan ion tetrasianonikelat pada larutan ditentukan oleh proses disosiasi yang berlangsung. Jika waktu perendaman terlalu singkat

maka proses disosiasi belum tercapai sehingga pertukaran ion antara ion tetrasianonikelat dalam membran dengan ion tetrasianonikelat dalam larutan tidak berada dalam kesetimbangan. Hal itu disebabkan karena aliquat 336-tetrasianonikelat yang ada pada membran belum terdisosiasi seluruhnya menjadi ion-ionnya dan aliquat 336-tetrasianonikelat masih ada yang dalam bentuk molekulnya sehingga pertukaran ionnya belum setimbang. Pada saat perendaman 3 jam, telah terjadi disosiasi secara sempurna sehingga telah terjadi kesetimbangan pertukaran ion antara ion tetrasianonikelat dalam larutan dengan ion tetrasianonikelat dalam membran yang mengakibatkan dihasilkannya ESI dengan faktor Nernst mendekati teoritis, sesuai dengan reaksi pertukaran ion pada Gambar 4.4. Apabila waktu perendaman lebih dari 3 jam, tidak tercapai harga faktor Nernst mendekati teoritis sehingga waktu perendaman optimum untuk ESI tetrasianonikelat tipe kawat terlapis yang telah dibuat adalah 3 jam.

#### 4.4 Uji karakteristik ESI $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ Tipe Kawat Terlapis

##### 4.4.1 Faktor Nernst, limit deteksi dan rentang konsentrasi linier

Suatu ESI dikatakan memiliki kualitas yang baik jika ESI tersebut memiliki harga faktor Nernst mendekati teoritis yaitu  $29.6 \pm 10\%$  mV/dekade konsentrasi, memiliki limit deteksi yang rendah, dan memiliki rentang konsentrasi linier yang lebar. Faktor Nernst, limit deteksi dan rentang konsentrasi linier dari ESI tetrasianonikelat yang telah dihasilkan ditunjukkan pada gambar 4.4.

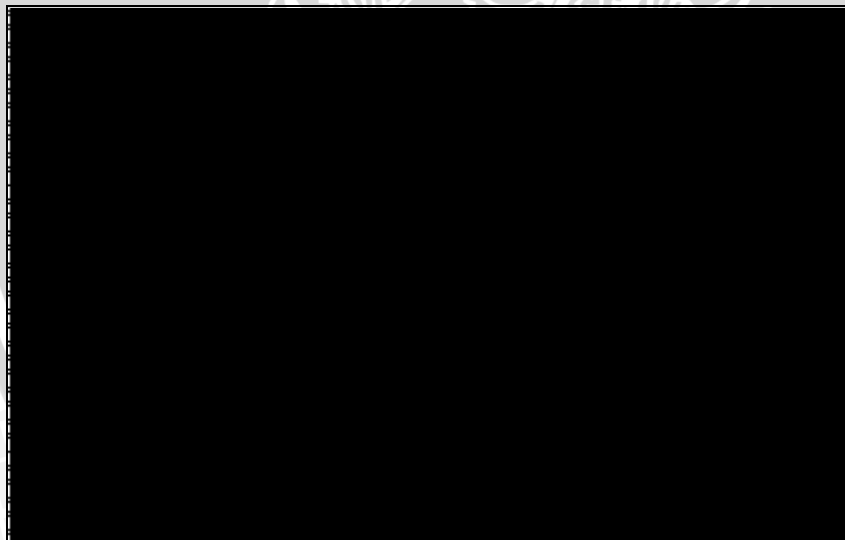


**Gambar 4.5** Kurva  $E$  (mV) terhadap  $-\log [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  untuk penentuan rentang konsentrasi linier dan limit deteksi

Faktor Nernst yang didapatkan pada penelitian ini cukup mendekati dari teoritis yaitu 30,13 dengan kisaran konsentrasi  $10^{-1}$ - $10^{-7}$  M atau 4072,25 – 0,0004 ppm, koefisien regresi sebesar 0.9855. Limit deteksi ESI tetrasianonikelat(II) dengan *plasticizer* ini adalah  $1.10^{-7}$ M atau 0,0004 ppm. Bahan aktif yang digunakan dalam penelitian ini adalah alikuat-336 tetrasianonikelat(II). Alikuat-336 tetrasianonikelat(II) akan cenderung berada di fasa air karena ion-ion penyusun bahan aktif ini berasal dari senyawa anorganik. Fasa organik di sini adalah matriks PVC dan DOP.

#### 4.4.2 Waktu Respon

Waktu respon ESI tetrasianonikelat tipe kawat terlapis ini adalah 60 detik. Dari Tabel 4.1 dapat dilihat bahwa pada konsentrasi  $10^{-7}$  M, waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan adalah 60 detik. Terjadinya kesetimbangan dapat dilihat dari potensial yang dihasilkan dimana sudah mulai stabil atau konstan. Adapun waktu respon tiap konsentrasi ditunjukkan pada Tabel 4.2 dan Gambar 4.6.



**Gambar 4.6** Waktu respon tiap konsentrasi

**Tabel 4.1** Tabel waktu respon tiap konsentrasi

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (M)	$p[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Waktu Respon
$10^{-1}$	1	45 detik
$10^{-2}$	2	45 detik
$10^{-3}$	3	45 detik
$10^{-4}$	4	60 detik
$10^{-5}$	5	60 detik
$10^{-6}$	6	60 detik
$10^{-7}$	7	60 detik

Waktu respon untuk konsentrasi lebih pekat berbeda dengan konsentrasi  $10^{-7}\text{M}$  dimana untuk konsentrasi yang lebih pekat, waktu responnya lebih cepat. Pada grafik terlihat bahwa untuk konsentrasi  $10^{-3}$ - $10^{-1}\text{M}$ , waktu respon yang dihasilkan adalah 45 detik. Hal ini terjadi karena semakin banyak tetrasianonikelat yang ada di dalam larutan, maka makin banyak tetrasianonikelat dalam analit yang berinteraksi dengan bahan aktif, akibatnya makin cepat pula waktu yang diperlukan untuk menggantikan semua tetrasianonikelat yang ada dalam membran dan kesetimbangan akan cepat terjadi.

#### 4.4.3 Usia pemakaian

Penentuan usia pemakaian ESI dilakukan dengan mengamati sensitifitas yang di hasilkan ESI dari hari ke hari. ESI dikatakan tidak bias digunakan lagi bila sensitifitasnya mulai menurun atau menjauhi teoritis. Untuk itu dilakukan penentuan faktor Nernst ESI tiap 24 jam dan diamati perubahannya. Adapun hasil pengamatan persamaan Nernst ditunjukkan pada Tabel 4.2.

**Tabel 4.2** Hubungan Harga faktor Nernst terhadap waktu

waktu (hari)	Faktor Nernst	$R^2$
1	30,13	0,9855
2	30,4	0,9860
3	30,46	0,9906
4	31,78	0,9917
5	31,98	0,9219
6	34,048	0,9229
7	37,262	0,9904

Berdasarkan Tabel 4.3, dapat dilihat bahwa terjadi peningkatan faktor Nernst dari ESI tetrasianonikelat pada hari kedua pengukuran. Hal ini terjadi karena adanya penambahan air diantara membran dan kawat Pt setelah perendaman hari kedua. Oleh sebab itu terjadi peningkatan sensitifitas dari ESI tetrasianonikelat(II).

Pada hari ke-7 pengukuran, ESI tetrasianonikelat sudah tidak berada pada rentang harga faktor Nernst teoritisnya  $29,6 \pm 2,9$  mV dekade konsentrasi, namun harga koefisien korelasinya ( $r$ ) masih menunjukkan hubungan  $E(\text{mV})$  terhadap  $-\log [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  hal ini menunjukkan bahwa sensitifitas ESI menurun. Hal ini bisa dikarenakan perlakuan teknis meliputi penyimpanan dan pemakaian ESI yang kurang benar, Proses pengadukan dan proses pengeringan menggunakan tissue juga akan mempercepat lepasnya bahan aktif dari membran. Selain itu bisa disebabkan campuran mediumnya yang kurang stabil sehingga perlu adanya penambahan bahan-bahan lain untuk menstabilkan agar bahan aktif dapat tercampur secara homogen dengan bahan pendukung lainnya. Selain itu usia pakai juga sangat tergantung pada sifat mekanik membran. Sifat mekanik ini dipengaruhi oleh kelenturan membran. Komposisi membran yang kurang optimum mengakibatkan kehomogenan membran menurun yang akhirnya menurunkan sensitifitas dari ESI. Pada hari ke-7 sebenarnya ESI tetrasianonikelat masih bisa dipakai jika melihat dari linieritasnya, namun jika ditinjau dari harga faktor Nernst nya nilainya sudah jauh menyimpang dari harga teoritis. Hal ini menyebabkan ESI tidak dapat digunakan lagi untuk pengukuran. Sehingga usia pemakaian untuk ESI sianida ini adalah 5 hari.

#### **4.4.4 Reprodusibilitas**

Suatu ESI dikatakan baik apabila mempunyai reprodusibilitas (kedapat ulangan). Berdasarkan Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa dari ketiga elektroda yang dibuat diperoleh, harga faktor Nernst masing-masing elektroda tidak menyimpang jauh dari nilai teoritis. Harga faktor Nernst rata-rata yang diperoleh sebesar 29,65 dan % CV sebesar 3,54. Persen CV (koefisien variasi) yang kecil menunjukkan bahwa ESI tetrasianonikelat mempunyai kedapat ulangan yang baik. Sehingga bisa disimpulkan bahwa ESI tetrasianonikelat yang dihasilkan dapat dipakai secara berulang-ulang.



Adapun reproduibilitas ESI tetrasiaonikelat ditunjukkan pada Tabel 4.2.

**Tabel 4.2.** Reproduibilitas ESI tetrasianonikelat

Elektroda	Faktor Nernst
1	30,13
2	30,38
3	28,45
Rata-rata	29,65
SD	1,049
%CV	3,54
% penyimpangan	0,17



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa:

1. Pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis sebagai kompleks tetrasianonikelat menggunakan komposisi membran dengan perbandingan % berat aliquat 336-tetrasianonikelat : PVC : DOP = 4 : 46 : 50.
2. ESI sianida tipe kawat terlapis dengan waktu prakondisi optimum 3 jam memiliki karakteristik, yaitu bersifat Nernst dengan harga faktor Nernst  $30,13 \pm 1,39$  mV/dekade konsentrasi, rentang konsentrasi antara  $10^{-7}$ – $10^{-1}$  M atau 0,0004 – 4072,25 ppm, limit deteksi pada  $1 \times 10^{-7}$  M atau 0,0004 ppm, waktu respon cepat ( 60 detik), mempunyai reproduisibilitas dengan harga faktor Nernst rata-rata  $29,65 \pm 1,049$ , dan dapat dipakai hingga 5 hari.

#### **5.2 Saran**

Pada penelitian selanjutnya, perlu dibuat ESI sianida tipe kawat terlapis dengan membran berbahan aktif lain sehingga didapatkan ESI yang memiliki usia pakai lebih lama. Serta diperlukan teknik pembuatan, penanganan dan penyimpanan membran yang lebih baik sehingga bisa didapatkan membran yang mempunyai ketahanan mekanik yang lebih besar.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anonim<sup>a</sup>.2003. **Tetracyanonickelate**.<http://journals.iucr.org/e/issues/2003/08/00/ci6241/ci6241contents.gif>. tanggal akses: 17 Juli 2009
- Anonim<sup>b</sup>.2004. **Cyanogenic Glycolides in Cassava Chips**.  
[http://www.foodstandards.gov.au/\\_srcfiles/Cyanogenic%20glycosides.doc](http://www.foodstandards.gov.au/_srcfiles/Cyanogenic%20glycosides.doc). Tanggal akses: 23 September 2008.
- Anonim<sup>c</sup>.2008. **Tetrahydrofuran**.<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/tetrahydrofuran/recognition.html>. tanggal akses: 23 September 2008
- Atikah. 1994. **Pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif nitrat tipe kawat terlapis**. Tesis Pasca Sarjana. ITB. Bandung.
- Atikah. 2005. **Fenomena transport ion nitrat pada elektroda selektif nitrat pada elektroda selektif nitrat tipe kawat terlapis membran dengan alikuat 336-nitrat**. Disertasi Doktor. ITB. Bandung.
- Bailey, P.L., 1976. **Analysis with Ion Selective Electrode**. Heyden & Sons Ltd.. London. pp. 20-24.
- Brauer, G., 1963. **Handbook of Preparation Inorganic**. 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press. New York. pp. 1559.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Trussel, R. R., 1989, **Standart Methode For The Examination Of Water and Wastewater**, American Public Health Association (APHA), 17<sup>th</sup> ed, Washington DC, pp.4-20, 4-34, 4-42.
- Day, R.A., dan A.L. Underwood. 2002. **Quantitative Analysis**. 6<sup>th</sup> ed. Prentice-Hall. New York. pp. 312-322, 667.
- Evans, A., 1991. **Potentiometric and ion selective electrodes**. John Wiley & Sons. New York. 51.

Hulanicki, A., dan M. Trojanowicz. 1976. **Calcium selective electrodes with PVC membranes and solid internal contacts.** *Analytica Chimica Acta.* 87: 411-417.

IUPAC. 1997. **General terms relevant to ion-selective electrode.** IUPAC Compendium Of Chemical Technology. <http://www.iupac.org/cha08sec321.pdf>. tanggal akses : 14 Agustus 2008

Kesting, R.E. 1985. **Synthetic Polymer Membranes, A Structural Perspective.** 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons. New York

Khopkar, S. M., 2002. **Konsep dasar kimia analitik.** Universitas Indonesia Press. Jakarta.

Laksminarayanaiah, N., 1976. **Membranes electrodes.** Academic Press. London.

Lynde, S. A., 1997. **Environmental sampling and monitoring primer.** <http://cwr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/ise/ise.html>. tanggal akses : 18 September 2008.

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.

Nurmawati, E., 2007. **Pengaruh ion asing, pH dan suhu terhadap kinerja elektrode selektif ion  $PbCl_4^{2-}$  tipe kawat terlapis.** Draf Skripsi. Universitas Brawijaya.Malang.

Merck Sharp & Rohme Research laboratories. 1990. **The Merck Index an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals,** editor : Martha Windhols, Merck & Co, Inc. New jersey. USA

Perez, M. D. A., I. C. Nodarse, M. Y. Pedram. 2004. **Construction of Polymeric Liquid Membrane Ion Selective Electrode**

**(ISE) and its Application for Determination of Nitrate in Tomatoes.** *J. Chil. Chem. Soc.*49 (1).

Pradani, D.R., 2009, **Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion (ESI) Sianida Tipe Kawat Terlapis Dengan Konduktor Elektronik Ag/AgCl Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam Gadung (*Dioscorea hispida Dennus*)**, Skripsi, Universitas Brawijaya, Malang.

Sax, N. I. and R. J.Lewis. 1987. **Hawley's Condensed Chemical dictionary 11<sup>th</sup> Ed.**Van Nostrand Reinhold. New York.

Sulistiyarti, H. 1999. **Methods Development for The Determination of Cyanide in Environmental Samples.** La Trobe University.Australia

Skoog, D. A., 1983. **Ion Exchange Membranes.** Ellis Horwood Limited Publishers. Chichester.

U.S. Environmental Protection Agency. 2006. **Cyanide.** [http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw\\_contamfs/cyanide.html](http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/cyanide.html). tanggal akses: 18 September 2008.

Tissue, B.M. 1997. **Ion Selective Electrode.**<http://www.nico2000.net/datasheets/How%20ISE%20Work.htm>. Tanggal akses : 16 juli 2008

Utama,H.W.2006.**Keracunansianida.**<http://klikharry.wordpress.com/2006/12/14/keracunan-sianida/htm>.tanggal akses :16 Juli 2008

Vesely, J., Dalibor, W. dan S. Karel. 1978. **Analysis With Ion Selective Electrodes.** Ellis Horwood limited Publishers. Chichester. pp. 18-20

Williard, H., L. M. Linne, A. S. Frank, dan A. D. John. 1988. **Instrumental methods of analysis** 7<sup>th</sup> Ed. Wadsworth Publishing Company. California



Wroblewski, W., 2005. **Ion selective electrodes.**  
<http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>. tanggal akses : 18 September  
2008.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



## Lampiran 1

### PERHITUNGAN DAN PEMBUATAN LARUTAN

#### L.1.1 Pembuatan larutan induk 0,1 M $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 100 mL

- mol  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  =  $M \times V$   
=  $0,1 \text{ mol/L} \times 0,11 \text{ L}$   
=  $0,01 \text{ mol}$
- massa  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  =  $\text{mol} \times \text{Mr} [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   
=  $0,01 \text{ mol} \times 162,889 \text{ g/mol}$   
=  $1,62889 \text{ g}$
- Massa  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  =  $\frac{\text{Mr} \text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4}{\text{Ar} \text{Ni}(\text{CN})_4} \times \text{massa} [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   
=  $\frac{240,69}{162,889} \times 1,62889 \text{ g}$   
=  $2,4069 \text{ g}$

Jadi  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  yang ditimbang sebesar 2,4069 g

- Untuk membuat 25 mL larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $10^{-2}$  M dari  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  0,1 M maka :  
 $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$   
 $V_1 \times 0,1 \text{ M} = 25 \text{ mL} \times 10^{-2} \text{ M}$   
 $V_1 = 2,5 \text{ mL}$   
Dipipet 2,5 mL  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  0,1 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.
- Untuk membuat 25 mL larutan  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$  M dilakukan cara yang sama dengan pembuatan larutan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   $10^{-2}$  M.

#### L.1.2 Contoh perhitungan konversi ppm sianida dalam larutan $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 0,1 M

Berdasarkan reaksi pembentukan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  dapat diketahui perbandingan mol antara mol sianida dengan mol tetrasianonikelat adalah 4:1. Dengan demikian apabila konsentrasi ion tetrasianonikelatnya adalah  $10^{-1}$  M maka konsentrasi sianidanya adalah  $4 \cdot 10^{-1}$  M, sehingga perhitungannya adalah sebagai berikut:

$$4 \text{ CN}^- = 1 [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]$$

$$10^{-1} \text{ M} = 0,025 \text{ M}$$

Sehingga

$$\begin{aligned} \text{ppm Ni}(\text{CN})_4^{2-} &= 0,025 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times \text{Mr}[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] \times \\ &1000 \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \\ &= 0,025 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times 162,89 \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times \\ &1000 \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \\ &= 4072,25 \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 4072,25 \text{ ppm} \end{aligned}$$

### L.1.3 Perhitungan Komposisi Membran

Perbandingan % PVC : % bahan aktif : % *plasticizer* adalah 46:4:50. Sedangkan berat total bahan membran adalah 3 gram sehingga berat masing-masing komponen adalah sebagai berikut :

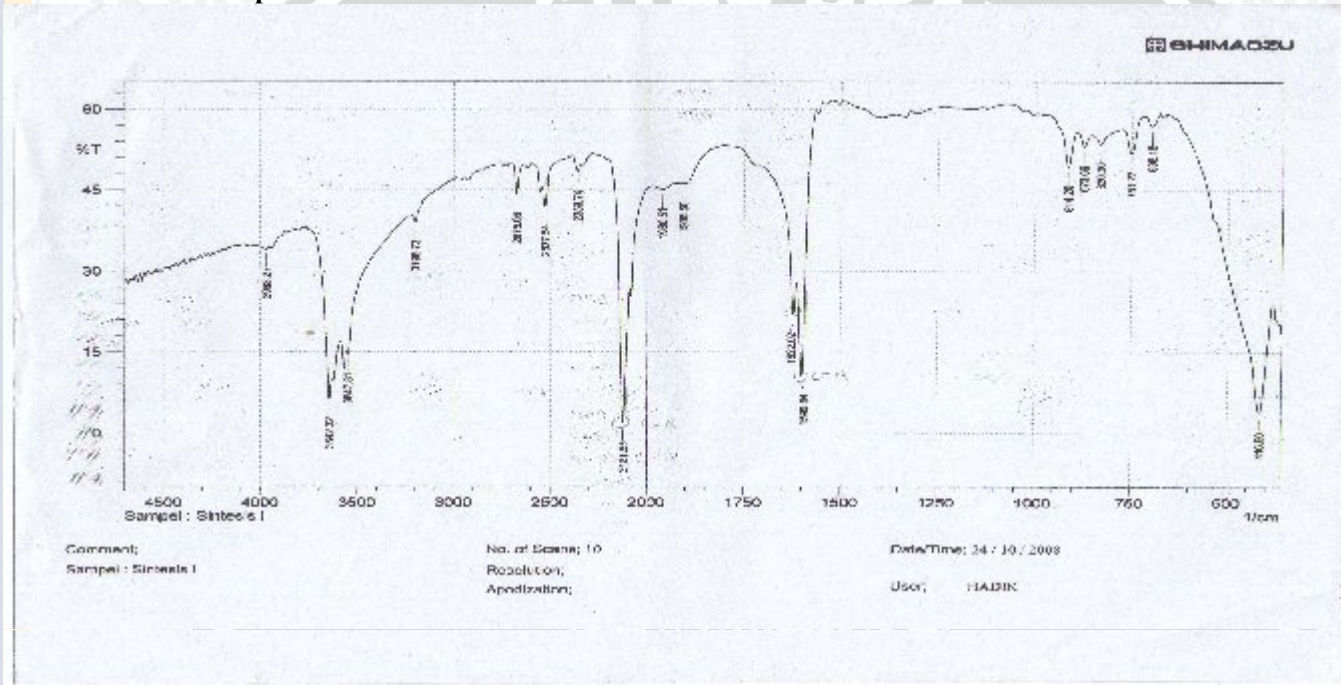
$$\begin{aligned} \text{Berat PVC} &= \% \text{ PVC} \times \text{berat total membran} \\ &= 46 \% \times 3 \text{ gram} \\ &= 1,38 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat bahan aktif} &= \% \text{ bahan aktif} \times \text{berat total membran} \\ &= 4 \% \times 3 \text{ gram} \\ &= 0,12 \text{ gram} \end{aligned}$$

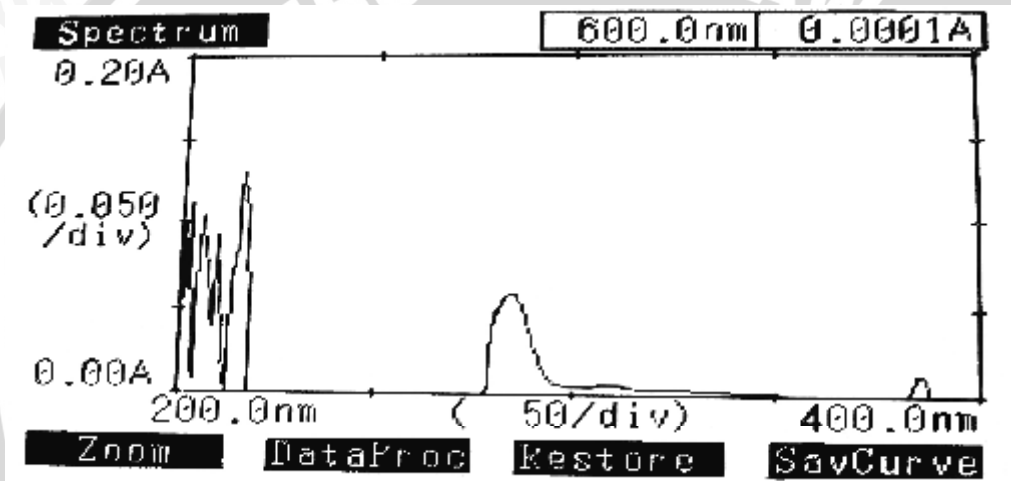
$$\begin{aligned} \text{Berat } \textit{plasticizer} &= 50 \% \times 3 \text{ gram} \\ &= 1,5 \text{ gram} \end{aligned}$$

## Lampiran 2. DATA HASIL PENELITIAN

### L.2.1 Data Spektrum IR



## L.2.2 Data penentuan panjang gelombang maksimum menggunakan spektrofotometri UV





**Tabel L.2.3.**Data Karakterisasi ESI Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>dengan *plasticizer* DOP

Parameter	Pengulangan		
	1	2	3
E <sub>sel</sub> 10 <sup>-8</sup> M (mV)	390	390	407
E <sub>sel</sub> 10 <sup>-7</sup> M (mV)	488	488	455
E <sub>sel</sub> 10 <sup>-6</sup> M (mV)	470	470	467
E <sub>sel</sub> 10 <sup>-5</sup> M (mV)	452	452	423
E <sub>sel</sub> 10 <sup>-4</sup> M (mV)	408	408	400
E <sub>sel</sub> 10 <sup>-3</sup> M (mV)	371	371	381
E <sub>sel</sub> 10 <sup>-2</sup> M (mV)	342	342	323
E <sub>sel</sub> 10 <sup>-1</sup> M (mV)	317	319	300
Kisaran konsentrasi	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup> M
Faktor Nernst	30,13	30,38	28,45
Waktu Respon (detik)	60	60	60
Limit Deteksi (M)	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>
Koefisien Regresi	0,9855	0,986	0,9432
Faktor Nernst rata-rata		29,65	
SD Faktor Nernst		1,049	
% CV		3,54	
% ketelitian		96,46	
% penyimpangan dari teoritis		0,17	

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



### L.2.4 Data Optimasi Waktu Perendaman

Tabel L.2.4 Hasil Penentuan Waktu Perendaman Optimum

No	[Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	E(mV) ESI tetrasianonikelat pada perendaman						
		5 menit	15 menit	30 menit	60 menit	120menit	180menit	360 menit
1	1.10 <sup>-1</sup>	55,3	-30	119,3	400,7	262,7	319	202,7
2	1.10 <sup>-2</sup>	83,3	-18	166,3	438,7	289	342,3	235,7
3	1.10 <sup>-3</sup>	167,7	42,3	257,7	433,7	310,7	371,3	265,7
4	1.10 <sup>-4</sup>	246,7	154,7	593	430,3	397,7	408	303,3
5	1.10 <sup>-5</sup>	275,3	246,7	639,7	561	454,7	452	322,3
6	1.10 <sup>-6</sup>	303	303	687,7	577,3	411	470,3	331
7	1.10 <sup>-7</sup>	372,3	372,3	483	586	471,7	488	340,3
8	1.10 <sup>-8</sup>	352	352	492	429	310,7	390	268
9	faktor nernst	53,5	73,33	89,82	37.094	36,25	30.13	23,58
10	koef regresi	0.9607	0.9755	0,6749	0.8401	0.8856	0.9855	0.9444
11	rentang kons linier	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup>
12	intersept	0,81	140,33	60,619	269,81	191,53	286,76	191,53

## L.2.5 Data Penentuan Waktu Respon untuk *Plasticizer* DOP

Tabel L.2.5 Hasil penentuan waktu respon

[Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	Pengu- langan	0 s	15 s	30 s	45 s	60 s	75 s	90 s	105 s	120 s
<b>10<sup>-7</sup></b>	1	505	499	498	494	491	491	491	491	492
	2	510	503	503	491	488	488	488	488	485
	3	506	494	493	485	485	485	485	483	482
<b>10<sup>-6</sup></b>	1	489	479	474	473	469	469	469	469	469
	2	495	482	474	475	471	471	471	471	467
	3	486	478	475	474	471	471	471	471	471
<b>10<sup>-5</sup></b>	1	467	465	464	458	456	456	456	453	451
	2	468	458	453	450	450	450	450	450	450
	3	480	473	465	460	450	450	450	450	450
<b>10<sup>-4</sup></b>	1	438	432	416	412	409	409	409	409	410
	2	422	416	412	412	409	409	409	409	407
	3	426	416	412	410	406	406	405	405	403
<b>10<sup>-3</sup></b>	1	396	384	378	377	374	374	374	374	372
	2	386	376	371	371	370	370	370	370	366
	3	386	376	371	370	370	370	370	370	368

	1	367	353	350	348	344	344	344	344	343
<b>10<sup>-2</sup></b>	2	359	348	345	343	342	342	342	342	342
	3	363	350	347	345	342	342	342	342	338
	1	345	327	321	319	319	319	319	319	317
<b>10<sup>-1</sup></b>	2	330	319	317	317	317	317	317	318	318
	3	336	334	329	323	321	321	321	321	321





### L.2.6. Data Pengukuran Potensial untuk Penentuan Life Time

Tabel L.2.6. Data Pengukuran Potensial untuk Penentuan Life Time

-log [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Hari						
	1	2	3	4	5	6	7
8	390	390	331	331	407	352	455
7	488	488	414	414	455	500	478
6	470	470	384	378	467	503	417
5	452	452	355	355	423	492	398
4	408	408	326	326	400	448	355
3	371	371	283	282	381	409	321
2	342	342	260	265	323	351	276
1	319	317	218	218	267	312	250
Faktor Nerst	30,13	30,4	30,46	31,78	31,98	34,048	37,262
E°	286,76	285,43	199,61	192,52	259,91	294,43	207,29
R	0,9855	0,986	0,9906	0,9917	0,9219	0,9229	0,9904
Limit Deteksi	10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-7</sup> M
SD	3,4						
%CV	10,55						

### L.2.7 Tabel Pengaruh waktu perendaman terhadap harga faktor Nernst

waktu perendaman (menit)	faktor nernst (mV/dekade konsentrasi)
5 menit	55.821
15 menit	81.136
30 menit	143.68
60 menit	35.49
120 menit	56.33
180 menit	<b>30,13</b>
360 menit	21.44



### L.2.8 Perkiraan hasil teoritis hasil sintesis



$$\begin{aligned} \text{Mol NiSO}_4 &= \frac{\text{g}}{\text{Mr}} \\ &= \frac{6}{58,69+32+64} \\ &= \frac{6}{154,69} \\ &= 0,039 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol KCN} &= \frac{\text{g}}{\text{Mr}} \\ &= \frac{6}{39,098+12+14} \\ &= \frac{6}{65,098} \\ &= 0,0922 \text{ mol} \end{aligned}$$

$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  yang dihasilkan secara teoritis :

$$= 0,0922 \text{ mol KCN} \times \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4}{4 \text{ mol KCN}} \times \frac{240,69 \text{ K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4}{1 \text{ mol K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4}$$

$$= 5,547 \text{ gram}$$

Sedangkan yang dihasilkan dari sintesis adalah 3 gram

$$\begin{aligned} \% \text{ yield} &= \frac{3 \text{ gram}}{5,547 \text{ gram}} \times 100\% \\ &= 54,08\% \end{aligned}$$