

**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

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

Oleh

DINA RAHMANIA PRADANI

0410923013-92



**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 KONDUKTOR ELEKTRONIK Ag/AgCl UNTUK
PENENTUAN KADAR SIANIDA DALAM GADUNG
(*Dioscorea hispida Dennus*)**

Oleh
DINA RAHMANIA PRADANI
0410923013-92

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. Ir. Chasan Bisri
NIP.130 809 316

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

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

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Dina Rahmania Pradani
NIM : 0410923013-92
Jurusan : Kimia
Penulis skripsi berjudul : Pembuatan dan Karakterisasi,
Esi Sianida Tipe Kawat Terlapis Dengan Konduktor
Elektronik Ag/AgCl Untuk Penentuan Kadar Sianida Dalam
Gadung (*Dioscorea hispida Dennus*)

Dengan ini menyatakan bahwa :

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

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Januari 2009
Yang menyatakan,

Dina Rahmania Pradani
NIM. 0410923013-92

**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*)**

ABSTRAK

Tujuan dari penelitian ini adalah membuat dan mengkarakterisasi ESI sianida tipe kawat berlapis serta mengaplikasikannya pada sampel gadung. ESI terdiri dari membran berbahan aktif aliquat 336-sianida serta bahan pendukung campuran polimer polivinil klorida (PVC) dan dibutilftlat (DBP) dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) dengan perbandingan 1:3 ^{b/v}. Konduktor elektronik yang digunakan adalah Ag/AgCl. ESI yang dibuat, dilakukan karakterisasi sifat dasar ESI yang meliputi : faktor Nernst, kisaran konsentrasi pengukuran, batas deteksi, waktu respon, dan usia pemakaian. Selain itu dipelajari juga pengaruh pH dan ion asing klorida (Cl⁻) dan fosfat (PO₄³⁻) menggunakan metode larutan terpisah dalam larutan ion utama dan ion asing yang memiliki konsentrasi sama yaitu 10⁻¹ – 10⁻³ M. ESI diaplikasikan pada sampel gadung untuk penentuan sianida dalam gadung. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI yang dibuat menghasilkan karakteristik optimum untuk pengukuran analisis dengan faktor Nernst 58,85 ± 0,76 mV/dekade konsentrasi, kisaran konsentrasi pengukurannya 1x10⁻¹-1x10⁻³ M atau 2,6 – 2600 ppm, batas deteksinya 7,9x10⁻⁴M atau 20,54 ppm, waktu respon cepat (60 detik), dan dapat digunakan sampai 80 hari. Kinerja ESI diganggu oleh ion Cl⁻ dan kurang diganggu oleh ion PO₄³⁻. ESI dapat digunakan pada pH 12. Berdasarkan uji t (α= 0,05), metode ESI memberikan hasil yang tidak berbeda nyata dengan metode spektrofotometri UV.

Kata kunci : *ESI tipe kawat berlapis, sianida, konduktor Ag/AgCl*

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COATED
WIRE CYANIDE SELECTIVE ELECTRODE USING
ELECTRONIC CONDUCTOR Ag/AgCl FOR
DETERMINATION OF CYANIDE IN GADUNG
(*Dioscorea hispida Dennus*)**

ABSTRACT

The aim of this research is to prepare and characterize CWE which are selective to cyanide and can be used as alternative method to determine cyanide in gadung. Cyanide-CWE consist of membrane as sensor material which made from aliquat336-cyanide as active material and mixture of polyvinylchloride (PVC) – dibuthylftalat (DBP) as supporting material dissolved in THF with ratio 1:3 w/v. Ag/AgCl was used for electronic conductor in cyanide-CWE. The basic properties characteristic of cyanide-CWE includes of Nernst factor, linearity response, limit detection, response time, and life time, stability to pH, and selectivity toward foreign ion (Cl^- and PO_4^{3-}). The resulted CWE was then used for determination of cyanide in gadung. The CWE has basic characteristics of Nernst factor of $58,85 \pm 0,76$ mV/decade concentration, linearity response from 1×10^{-1} - 1×10^{-3} M or 2,6 – 2600 ppm, detection limit of $7,9 \times 10^{-4}$ M or 20,54 ppm, fast response time of 60 second, and life time of 80 days. Ion Cl^- interfered the performance of cyanide-CWE, while ion PO_4^{3-} wasn't interfered. pH 12 were the optimum pH of cyanide-CWE. Statistical analysis showed that ISE method and UV spectrophotometric method had no different significant result.

Key word : *coated wire ESI, cyanide, Ag/AgCl 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 Konduktor Elektronik Ag/AgCl 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 selaku dosen pembimbing I atas segala bimbingan, pengarahan dan kesabaran yang diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini
2. Dr. Ir. Chasan Bisri selaku dosen pembimbing II dan dosen penasehat akademik yang telah memberikan bimbingan selama penyusunan skripsi serta selama kuliah
3. Para dosen penguji : Ir. Bambang Poerwadi, M.S, M. Farid Rahman, S.Si, M.Si, Arie Srihardyastutie, S.Si, M.Kes, dan Dra. Tutik Setyaningsih, M.Si 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 emua 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

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Elektroda Selektif Ion	6
2.2 Membran ESI	7
2.3 ESI Tipe Kawat Terlapis	8
2.4 ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis	10
2.5 Karakteristik Sifat Dasar ESI	13
2.5.1 Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linear, dan Limit Deteksi	13
2.5.2 Waktu Respon	14
2.5.3 Usia Pakai	14
2.5.4 Pengaruh Ion Asing	14
2.5.5 Pengaruh pH	16
2.6 Sianida dalam Gadung	17
2.7 Penentuan Kadar Sianida dalam Gadung dengan Metode Potensiometri	18
2.8 Penentuan Kadar Sianida dalam Gadung dengan Metode Spektrofotometri UV	19
2.9 Analisis Data	19

2.10	Hipotesis.....	21
BAB III METODOLOGI PENELITIAN		
3.1	Waktu dan Tempat Penelitian.....	22
3.2	Alat dan Bahan.....	22
3.2.1	Alat Penelitian.....	22
3.2.2	Bahan Penelitian.....	22
3.3	Metode Penelitian.....	22
3.4	Cara Kerja.....	23
3.4.1	Preparasi Larutan.....	23
3.4.1.1	Pembuatan larutan baku induk KCN 1 M dan larutan baku KCN 1.10^{-1} – 1.10^{-8} M.....	23
3.4.1.2	Pembuatan Larutan KCl 10^{-2} M.....	23
3.4.1.3	Pembuatan Aliquat 336 sianida.....	24
3.4.1.4	Pembuatan Bufer Fosfat.....	
3.4.1.5	Pembuatan Larutan KCN 10^{-1} – 10^{-3} M pH 7 - 12.....	24
3.4.2	Pembuatan Elektroda.....	24
3.4.2.1	Pembuatan Ag/AgCl.....	24
3.4.2.2	Persiapan Elektroda.....	25
3.4.2.3	Pembuatan Membran.....	25
3.4.2.4	Pembuatan Elektrode Selektif CN^{-}	26
3.4.2.5	Optimasi Waktu Prakondisi.....	27
3.4.3	Karakterisasi Sifat Dasar ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis.....	27
3.4.3.1	Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linear dan Limit Deteksi.....	27
3.4.3.2	Waktu Respon.....	28
3.4.3.3	Usia Pemakaian.....	28
3.4.4	Pengaruh pH.....	29
3.4.5	Pengaruh Ion Asing.....	29
3.4.6	Aplikasi terhadap Sampel Gadung.....	29
3.4.6.1	Preparasi Sampel Gadung.....	29
3.4.6.2	Pembuatan Kurva Baku Larutan KCN.....	29
3.4.6.3	Penentuan Kadar Sianida dalam Gadung dengan Metode Potensiometri....	30
3.4.6.4	Penentuan Kadar Sianida dalam Gadung dengan Metode Spektrofotometri UV.....	30
3.4.7	Uji Presisi dan Akurasi.....	30

3.4.8 Uji t	31
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Pembuatan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis Menggunakan Ag/AgCl sebagai Konduktor	32
4.1.1 Konstruksi ESI Sianida	32
4.1.2 Optimasi Waktu Elektrolisis	33
4.1.3 Optimasi Komposisi Membran	35
4.1.4 Optimasi Waktu Perendaman	36
4.2 Uji Karakteristik ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis	38
4.2.1 Faktor Nernst, Limit Deteksi dan Rentang Konsentrasi Linear	38
4.2.2 Waktu Respon	41
4.2.3 Usia Pakai	43
4.3 Pengaruh Ion Asing dan pH terhadap Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis	45
4.3.1 Pengaruh Ion Asing	45
4.3.2 Pengaruh pH	47
4.4 Aplikasi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis terhadap Penentuan Sianida dalam Sampel Gadung	48
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	50
5.2 Saran	50
DAFTAR PUSTAKA	51
LAMPIRAN	56

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Skema pengukuran ESI.....	5
Gambar 2.2 ESI tipe kawat terlapis	8
Gambar 2.3 Skema sel pengukuran ESI tipe kawat terlapis .	10
Gambar 2.4 Reaksi pertukaran ion pada membran ESI.....	10
Gambar 2.5 Kurva penentuan limit deteksi	13
Gambar 2.6 Diagram skematis sistem membran cair penukar ion sianida dengan adanya ion asing (Cl^- dan PO_4^{3-}).....	15
Gambar 2.7 Reaksi pertukaran ion dalam suasana basa Dengan adanya ion OH^-	16
Gambar 2.8 Reaksi hidrolisis glikosida sianogenik.....	17
Gambar 3.1 Skema konstruksi ESI sianida tipe kawat terlapis.....	26
Gambar 4.1 Konstruksi ESI sianida tipe kawat terlapis.....	31
Gambar 4.2 Pengaruh waktu elektrolisis terhadap harga faktor Nernst untuk penentuan kawat Ag/AgCl dengan waktu elektrolisis optimum....	32
Gambar 4.3 Harga faktor Nernst dari ESI sianida tipe kawat terlapis dengan menggunakan konduktor Ag/AgCl dan platina.....	33
Gambar 4.4 Kurva pengaruh waktu prakondisi terhadap harga faktor Nernst	35
Gambar 4.5 Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI sianida tipe kawat terlapis bermembran cair.....	36
Gambar 4.6 Kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{CN}^-]$ untuk penentuan rentang konsentrasi linier dan limit deteksi.....	39
Gambar 4.7 Waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapis...	41
Gambar 4.8 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari).....	42
Gambar 4.9 Kurva pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis	45
Gambar 4.10 Pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis	47

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 3.1	Perbandingan % berat komposisi bahan pembentuk membran..... 25
Tabel 4.1	Pengaruh komposisi bahan pembentuk membran terhadap harga faktor Nernst (S) untuk penentuan membran dengan komposisi optimum 34
Tabel 4.2	Pengaruh waktu prakondisi terhadap harga faktor Nernst..... 36
Tabel 4.3	Potensial ESI sianida tipe kawat terlapis..... 38
Tabel 4.4	Harga potensial, faktor Nernst, E^0 , dan koefisien regresi pada ESI sianida tipe kawat terlapis dalam pengukuran 7 hari pertama pengukuran..... 40
Tabel 4.5	Waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapis.... 41
Tabel 4.6	Hubungan harga faktor Nernst terhadap waktu.. 43
Tabel 4.7	Harga koefisien selektifitas (K_{CN^-, X^-}^{pot}) ESI sianida tipe kawat terlapis..... 45
Tabel 4.8	Perbandingan Hasil Pengukuran [CN ⁻] pada Gadung Secara Potensiometri dan Spektrofotometri UV..... 48

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
Lampiran 1	Tahapan Kerja..... 55
Lampiran 2	Skema Kerja..... 57
Lampiran 3	Perhitungan Pembuatan Larutan 63
Lampiran 4	Data Hasil Penelitian..... 73
Lampiran 5	Analisa Data..... 88



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Elektroda selektif ion (ESI) merupakan sensor kimia yang merespon secara selektif ion tertentu. ESI memiliki kelebihan, antara lain mempunyai selektivitas dan sensitivitas yang cukup tinggi sehingga pada umumnya tidak memerlukan proses pemisahan terlebih dahulu. Selain itu ESI merupakan salah satu metode potensiometri yang pelaksanaan analisisnya cepat, mudah, hanya memerlukan sampel yang sedikit dan peralatan yang cukup sederhana sehingga cocok untuk analisis di lapangan (Lynde, 1997; Nurmawati, 2007). Metode ESI memiliki harga yang relatif murah dan memiliki presisi yang cukup tinggi ($< 1\%$). ESI tidak hanya dapat digunakan untuk mensensor anion atau kation dalam larutan, tetapi juga dapat digunakan untuk mensensor gas seperti NH_3 , CO_2 , NO_x , SO_2 , dan senyawa organik seperti asam amino, amygdalin, kolesterol, urea dan penisilin (Camman, 1979).

Pada pertengahan tahun 1970, Freiser memperkenalkan ESI tipe kawat terlapis yang merupakan suatu konduktor yang langsung dilapisi dengan membran polimer selektif ion yang diinginkan. Respon dari ESI kawat terlapis sama dengan ESI tipe klasik (tabung). ESI tipe kawat terlapis bermembran cair yang telah dibuat antara lain dapat digunakan untuk mensensor ion Cl^- , FeCl_3^- , Br^- dan SCN^- (Lakshminarayanaiah, 1976). Salah satu keuntungan dari ESI tipe kawat terlapis adalah tidak memerlukan sistem elektroda pembanding dalam sehingga konstruksinya lebih sederhana (Stradiotto *et al*, 2003). Menurut Atikah (1994), ESI tipe kawat terlapis menggunakan Pt (platina) sebagai pengganti sistem elektroda pembanding dalam. Pt memiliki harga yang relatif mahal serta menghasilkan potensial yang tidak stabil pada saat dilakukan pengukuran, sehingga diperlukan pengganti elektroda pembanding dalam yang memiliki potensial yang stabil serta mudah didapatkan seperti Ag, Cu, dan Ag/AgCl. Hulanicki (1976) dan Srianujata (1978) menggunakan kawat Ag/AgCl (perak yang dilapisi dengan perak klorida) sebagai konduktor pada ESI tipe kawat terlapis bermembran cair PVC. Adanya kontak elektrik antara Ag/AgCl dengan permukaan membran menyebabkan ESI akan memberikan potensial yang lebih stabil (Srianujata, 1978). Selain itu, kawat

Ag/AgCl memiliki kelebihan, yaitu mudah didapatkan serta proses pembuatannya yang cepat dan mudah, yaitu dibuat dengan elektrolisis kawat Ag (perak) dalam larutan Kalium Klorida (KCl). Endapan AgCl yang terbentuk diharapkan merupakan endapan yang tipis dan merata yang dapat dicapai dengan mengoptimasi waktu elektrolisis sebagai salah satu parameter yang berpengaruh. Endapan AgCl yang terbentuk akan berpengaruh terhadap konduktivitas, yang selanjutnya akan mempengaruhi faktor Nernst dari ESI yang dihasilkan (Agustina, 2006).

Membran cair penukar ion yang dibuat oleh Freiser (1970) menggunakan Aliquat336S sebagai bahan aktif penukar ion telah dapat digunakan untuk mensensor berbagai macam anion. Bahan komponen pembentuk membran pada ESI bermembran cair dapat menentukan sifat hidrofobisitas dan homogenitas membran. Kedua sifat ini dapat menghasilkan ESI yang sensitif dan selektif. Sifat hidrofobisitas akan mempengaruhi sifat dasar ESI, yaitu: faktor Nernst, limit deteksi, rentang konsentrasi linear, waktu respon dan usia pakai. Menurut Nurmawati (2007), harga faktor Nernst dapat dihitung jika terjadi respon potensial. Respon potensial terjadi jika ion analit yang ada dalam larutan menembus batas antarmuka larutan-membran sehingga terjadi beda potensial. Beda potensial ini terukur sebagai potensial sel yang dinyatakan dalam persamaan Nernst. Potensial yang terukur sebanding dengan konsentrasi ion analit yang terukur. Agar memenuhi harga faktor Nernst teoritis maka konsentrasi ion analit baik yang ada dalam larutan maupun membran harus dalam keadaan kesetimbangan. Kesetimbangan ion analit dipengaruhi oleh pH dan anion lain (ion asing) yang ada dalam larutan. Pada umumnya ESI tipe kawat terlapis 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). Sebelum digunakan ESI harus direndam terlebih dulu dalam larutan analit yang disensornya (KCN 0,1 M) yang bertujuan untuk meningkatkan sensitifitas ESI (Freiser, 1972). Waktu perendaman juga berfungsi untuk memfasilitasi terjadinya reaksi disosiasi, menjenuhkan membran dengan ion sianida dan menghilangkan ion klorida pada permukaan membran (Atikah, 1994).

ESI yang dihasilkan diaplikasikan untuk penentuan kadar sianida dalam Gadung (*Dioscorea hispida Dennst*). Gadung merupakan salah satu alternatif sumber karbohidrat sebagai pengganti beras yang keberadaannya sangat melimpah di Indonesia. Tetapi, gadung mengandung komponen yang merugikan, yaitu terdapatnya zat beracun sianida (Purwantisari, 2008). Adanya sianida organik dalam gadung dapat terhidrolisis menjadi asam sianida sehingga akan menyebabkan keracunan pada tubuh. Umbi gadung bisa mengandung asam sianida sampai sebanyak 400 mg/kg bahan (Gsianturi, 2002). Namun diperkirakan rata-rata dalam gadung yang menyebabkan keracunan adalah 0,3 - 3,5 mg/kg berat tubuh (Purwantisari, 2008). Adanya sianida dalam gadung dalam konsentrasi yang cukup rendah tersebut dapat ditentukan dengan menggunakan metode ESI karena ESI memiliki limit deteksi rendah dan presisi yang cukup tinggi. Berdasarkan hal tersebut diatas, maka pada penelitian ini akan dikaji mengenai pembuatan elektroda selektif ion sianida tipe kawat terlapis yang menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor elektronik beserta karakterisasinya sehingga dapat diaplikasikan untuk penentuan kadar sianida dalam gadung.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah diatas maka perumusan masalah yang akan dikaji adalah:

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

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Evaluasi didasarkan pada sifat *Nernstian*.

2. Larutan yang digunakan dalam proses elektrolisis Ag/AgCl adalah KCl 10^{-2} M dengan variasi waktu elektrolisis selama 0,5; 1; dan 1,5 menit.
3. Komposisi bahan pembentuk membran didasarkan pada perbedaan harga parameter kelarutan $d_c - d_m = 0$. Komponen bahan membran yang digunakan adalah bahan aktif aliquat 336-sianida, polivinilklorida (PVC), dan *plasticizer* dibutilftalat (DBP) dalam pelarut tetrahidrofuran (THF). Komposisi membran optimum didapatkan dengan memvariasi komponen membran secara teoritis.
4. Variasi waktu perendaman yang digunakan adalah 1, 3, 6, 12, dan 24 jam.
5. Karakteristik dasar ESI yang diuji antara lain : faktor Nernst, rentang konsentrasi linear, limit deteksi, waktu respon dan usia pakai dengan kisaran konsentrasi larutan baku KCN dalam pengukuran sebesar $10^{-8} - 10^{-1}$ M. Dilakukan pula pengujian terhadap pengaruh pH dan ion asing.
6. pH diukur pada kisaran pH 7-12 menggunakan bufer fosfat. Ion asing yang digunakan adalah PO_4^{3-} dan Cl^- menggunakan metode larutan terpisah. Konsentrasi ion asing dan ion utama CN^- yang diukur sama, yaitu dengan konsentrasi $10^{-3} - 10^{-1}$ M.
7. Sampel yang diuji adalah gadung yang diambil dari Desa Tunjungrejo, Kecamatan Yosowilangun, Kabupaten Lumajang yang berumur 6 bulan.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah:

1. Menghasilkan suatu ESI sianida tipe kawat terlapis menggunakan konduktor elektronik Ag/AgCl dengan waktu elektrolisis yang menghasilkan karakteristik sifat dasar yang Nernstian.
2. Menghasilkan ESI dengan komposisi membran yang menghasilkan karakteristik sifat dasar optimum untuk pengukuran analisis.
3. Menghasilkan ESI dengan waktu prakondisi dalam KCN 0,1 M yang menghasilkan karakteristik yang Nernstian.
4. Mengetahui aplikasi ESI untuk penentuan sianida dalam gadung dengan kesalahan $< 5\%$, yang kemudian dibandingkan dengan metode spektrofotometri UV.

1.5 Manfaat Penelitian

Dapat menentukan kadar sianida pada gadung (*Dioscorea hispida Dennust*) dengan metode Elektroda Selektif Ion (ESI) sianida tipe kawat terlapis.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

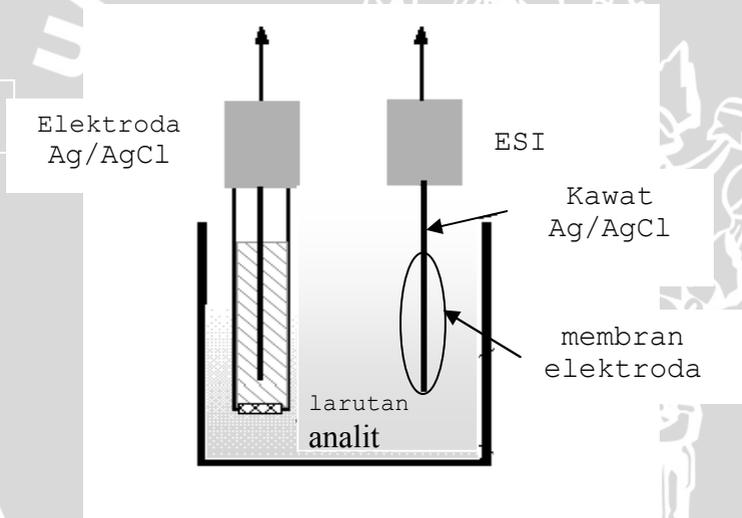


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Elektroda Selektif Ion

Sensor kimia yang merespon secara selektif ion dalam matrik kompleks disebut dengan elektroda selektif ion (ESI). ESI telah ditemukan aplikasinya secara luas dalam kimia klinis dan kimia lingkungan (Lynde, 1997; Fouskaki dan Nikolas, 2005). 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).

Skema pengukuran suatu larutan dengan menggunakan ESI dapat ditunjukkan pada Gambar 2.1 (Brian,1997).



Gambar 2.1 Skema pengukuran ESI

ESI terdiri dari membran sebagai komponen penting yang dapat memisahkan dua larutan yang mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan oleh membran, tersebut. Membran yang digunakan dalam sel elektrokimia dan berfungsi sebagai sensor ion tertentu disebut membran selektif ion (Mulder, 1996).

Berdasarkan membran yang digunakan sebagai sensor elektrokimia, ESI dapat dibagi menjadi: elektroda gelas (contohnya

elektroda pH), elektroda bermembran cair, elektroda bermembran padat, elektroda penunjuk gas dan elektroda enzim (Laksminarayanaiah, 1976).

2.2 Membran ESI

Membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dan mengatur perpindahan massa dari kedua fasa yang dipisahkan (Laksminarayanaiah, 1976). Membran yang digunakan dalam sel elektrokimia dan berfungsi sebagai ion tertentu disebut membran selektif ion (Bailey, 1976).

Tipe membran yang digunakan dalam ESI dikategorikan menjadi dua macam, yaitu membran padat dan membran cair. Pada ESI membran padat menggunakan bahan padat sebagai membrannya. Bahan yang digunakan dapat berupa kristal tunggal, pelet polikristal atau campuran kristal (Lakshminarayanaiah, 1976). Sedangkan pada ESI membran cair 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).

Dari gambaran elektrokimianya, membran yang dapat digunakan sebagai membran ESI adalah: membran berpori, membran permelektif dan membran spesifik ion. Membran berpori adalah lapisan membran yang memisahkan larutan elektrolit dan membiarkan difusi baik kation maupun anion. Halangan difusi hanya disebabkan oleh ukuran pori. Dengan demikian, kation atau anion yang memiliki ukuran sama atau lebih kecil dari ukuran pori membran saja yang mampu melewati membran.

Membran permelektif ion adalah membran yang dalam komponen bahan pendukungnya terikat gugus ionik yang menyebabkan membran bermuatan tertentu. Jumlah maksimum ion yang ditranspor ditentukan oleh jumlah muatan dalam membran. Namun membran ESI ini tidak membedakan ion yang ditranspornya secara individu, karena membran ini mampu mengadakan pertukaran ion dengan beberapa ion yang memiliki muatan berlawanan dengan muatan membran. Ion yang bermuatan sama dengan muatan gugus ionik membran (koion) ditolak keluar membran dengan tolakan

elektrostatik. Derajat tolakan ini sangat tergantung pada konsentrasi elektrolit yang berkesetimbangan dengan membran. Kemampuan membran menolak koion ini menyebabkan membran bersifat permselektif. Potensial listrik yang timbul pada permukaan membran disebabkan oleh proses pertukaran ion dan fenomena difusi ion-ion di dalam membran (Laksminarayanaiah, 1976; Pranitis, 1992).

Membran spesifik ion adalah membran yang memiliki sifat pertukaran yang spesifik dan benar-benar bersifat semipermeabel. Membran yang selektif hanya pada satu ion tertentu dapat dicapai hanya oleh membran spesifik ion.

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 (Laksminarayanaiah, 1976), fluks perpindahan kecil sekali, yang dapat dicapai dengan penggunaan bahan pendukung PVC-*plasticizer*, bersifat lentur sehingga ion-ion di dalamnya memiliki mobilitas tinggi dan dapat bermigrasi, meskipun mobilitas bukan merupakan faktor utama yang menentukan selektivitas ESI, stabil terhadap pH, larutan yang mengandung bahan organik dan oksidator (Laksminarayanaiah, 1969).

Komposisi optimum membran dapat ditentukan dengan mencari harga parameter kelarutan dalam bahan aktif membran (d_e) yang harganya sama dengan harga parameter kelarutan bahan pendukung membran (d_m), $d_e - d_m = 0$, akan tetapi berdasarkan eksperimen dinyatakan bahwa harga $d_e - d_m = 5$ dapat menghasilkan karakteristik dasar yang tidak berbeda dengan $d_e - d_m = 0$ (Nielsen dan Hansen, 1976).

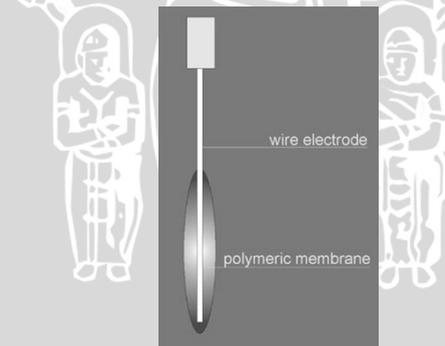
2.3 ESI Tipe Kawat Terlapis

ESI tipe kawat terlapis pertama kali diperkenalkan oleh James, Carmack, Freiser pada tahun 1972 menggunakan membran yang terdiri dari bahan elektroaktif cairan penukar ion alikuat336S yang diamobilisasi pada matrik PVC dan dilapiskan pada kawat platina. Respon dari elektroda kawat terlapis ini sama dengan elektroda selektif ion tipe klasik. Salah satu keuntungan dari desain

ini adalah desain ini menghilangkan kebutuhan akan suatu elektroda pembanding internal. Elektroda tipe kawat terlapis ini dapat digunakan untuk keperluan biomedis dan memonitor berbagai macam analit (Stradiotto, *et al*, 2003).

Kelebihan ESI tipe kawat terlapis antara lain: karakteristik sama dan kadang-kadang lebih baik jika dibandingkan dengan ESI tipe tabung, berukuran kecil ($\text{\O} 1\text{-}2 \text{ mm}$), 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).

Elektroda kawat terlapis merupakan sebuah tipe elektroda selektif ion dimana bahan elektroaktif digabungkan dalam membran polimer tipis berpendukung secara langsung pada konduktor logam. Konduktor yang dapat digunakan pada ESI tipe kawat terlapis antara lain Pt, Ag, Cu, dan grafit. Hulanicki (1976) dan Srianujata (1978) juga menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor dalam ESI tipe kawat terlapis. Elektroda kawat terlapis dibuat dengan merendam sebuah kawat logam dalam larutan dari campuran logam. Gambar dari elektroda kawat terlapis dapat dilihat pada Gambar 2.2 (Wygladacs, 2005).



Gambar 2.2 ESI tipe kawat terlapis

2.4 ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

ESI sianida tipe kawat terlapis tersusun dari beberapa komponen antara lain membran cair dengan bahan pendukung polimer serta badan elektroda.

Membran pada ESI sianida tipe kawat terlapis terdiri dari bahan pendukung polimer (PVC), bahan elektroaktif, pelarut untuk polimer dan *plasticizer*. Bahan pendukung yang paling banyak digunakan pada membran adalah PVC (Vesely, *et al*, 1978). PVC 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). *Plasticizer* yang digunakan harus mengurangi suhu transisi-gelas pada membran dan tidak larut dalam larutan yang akan ditentukan, *plasticizer* yang baik adalah pelarut non volatil untuk bahan elektroaktif dan mampu mempertahankan selektifitas dari bahan tersebut. (Vesely, *et al*, 1978). Karena itu digunakan dibutilftalat (DBP) yang merupakan senyawa ester hidrofobik (Thomas, 1985).

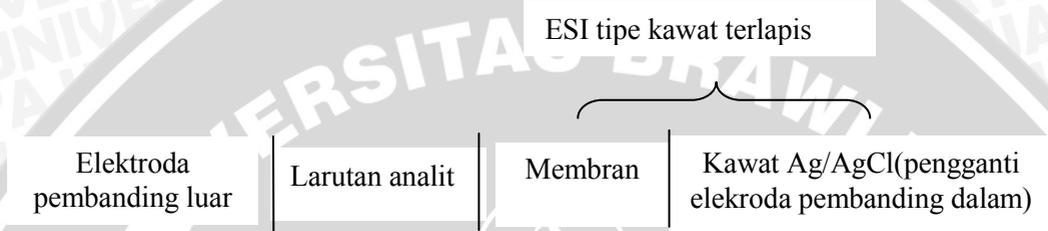
Bahan elektroaktif yang digunakan pada membran adalah Aliquat336-sianida (metilammoniumtrioktil sianida) yang merupakan garam ammonium kuartener yang tidak larut dalam air dan berantai panjang sehingga mempunyai berat molekul besar. Aliquat336 terdekomposisi dari sejumlah kation organik yang digabung dengan ion sianida, $[R_3-N^+ - CH_3] CN^-$. Karena struktur ammonium yang mempunyai muatan positif (+) sehingga dapat membentuk garam dengan anion lain, misalnya anion CN^- (Cognis, 2006). Bahan elektroaktif tersebut harus tidak larut dalam larutan yang akan ditentukan dan konsentrasinya dalam membran harus dijaga agar tetap konstan (Vesely, *et al.*, 1978).

Pembuatan membran elektroda yaitu dengan menguapkan pelarut THF dari campuran PVC dan bahan elektroaktif yang ditambahkan dengan suatu *plasticizer*, selanjutnya membran dibentuk dengan ketebalan 0,2 mm (Vesely, *et al.*, 1978).

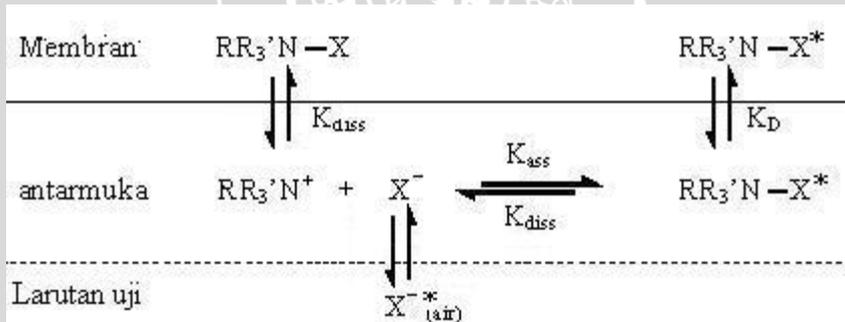
Badan elektroda yang digunakan pada ESI sianida tipe terlapis adalah kawat Ag/AgCl. Kawat Ag/AgCl dipilih karena Ag/AgCl merupakan konduktor penghantar listrik yang dapat menghasilkan potensial stabil pada ESI, mudah didapatkan serta proses pembuatannya yang cepat dan mudah (Srianujata, 1978).

Bagian kawat Ag/AgCl yang tidak dilapisi membran dibungkus dengan plastik polietilen yang bersifat inert serta isolator yang baik sehingga mampu mencegah kontak langsung logam dengan larutan analit yang dapat menimbulkan kesalahan pembacaan potensial (Laksminarayanaiah, 1976).

Skema sel elektrokimia pada pengukuran ESI sianida tipe kawat terlapisi dapat digambarkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Skema sel pengukuran ESI tipe kawat terlapisi



Gambar 2.4 Reaksi pertukaran pada membran ESI

Saat digunakan dalam pengukuran, sisi luar dari membran ESI mengadakan kontak dengan larutan yang mengandung ion yang dianalisis dan bagian dalamnya kontak dengan larutan yang mempunyai aktifitas ion tetap yang mengadakan kontak dengan elektroda pembanding yang sesuai (Laitenan dan Harris, 1975 dalam Yulianingsih, 2007). Pada sisi-sisi luar membran yang bersentuhan langsung dengan larutan, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran – larutan. 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. Kesetimbangan ini akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran – larutan. (Bailey, 1976). Reaksi pertukaran ion pada antarmuka membran – larutan analit dinyatakan pada Gambar 2.4.

Respon potensial ESI terjadi jika ion dapat menembus batas antarmuka dua fasa sehingga akan terjadi kesetimbangan elektrokimia, menyebabkan timbulnya beda potensial. Beda potensial yang terukur dapat dinyatakan dengan persamaan Nernst pada Persamaan 2.1.

$$E_{sel} = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{nF} \log a \quad (2.1)$$

- dengan E = beda potensial sel
- E° = potensial elektroda standar
- a = 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 (96.485 Cmol^{-1})

Pengukuran pada ESI adalah aktivitas ion, bukan merupakan konsentrasi ion dalam larutan. Aktivitas merupakan konsentrasi efektif ion. Aktivitas ion dipengaruhi oleh total kekuatan ion dalam larutan (γ).

$$\alpha = \gamma \cdot [i] \quad (2.2)$$

Pada larutan encer, aktivitas ion biasanya sebanding dengan konsentrasi ion karena total kekuatan ion dalam larutan sama dengan satu, sehingga Persamaan Nernst 2.1 diatas dapat ditulis menjadi Persamaan 2.3.

$$E_{sel} = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{nF} \log [i] \quad (2.3)$$

2.5 Karakteristik Sifat Dasar ESI

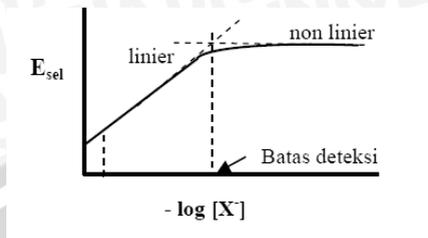
Diketahui beberapa parameter yang menunjukkan karakteristik suatu elektroda yaitu kisaran konsentrasi pengukuran, waktu respon, limit deteksi, faktor Nernst dan usia pemakaian. Suatu ESI yang memiliki karakter optimal untuk pengukuran analisis ditunjukkan oleh parameter: (a) sensitif, ditunjukkan oleh sifat *Nernstian* dengan harga faktor Nernst untuk ion monovalen adalah 59,12 mV/dekade konsentrasi, (b) kisaran konsentrasi linier luas (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%) (Pranitis, 1992).

2.5.1 Faktor Nernst, rentang konsentrasi linear, dan limit deteksi

Kepekaan pengukuran elektroda terhadap suatu ion tertentu yang dapat dilihat dari harga bilangan Nernst. Bilangan Nernst ditentukan dengan cara membuat kurva hubungan potensial sel (Esel) terhadap $-\log$ konsentrasi ion X yang ditunjukkan dengan besarnya kemiringan garis dari kurva tersebut. Harga bilangan Nernst teoritis adalah $2,303 RT/nF$. Jika nilai $R = 8,314 \text{ J/mol}$, $F = 96.500 \text{ C}$ pada temperatur 298 K maka harga bilangan Nernst adalah 0,0592 V/dekade. Bilangan Nernst elektrode yang semakin mendekati nilai bilangan Nernst teoritis maka kepekaan elektrode akan semakin tinggi (Bailey, 1983).

Suatu elektroda yang baik diharapkan memiliki kisaran konsentrasi yang lebar (Wang, 1994). Kisaran konsentrasi linier dinyatakan sebagai batas konsentrasi dari grafik hubungan potensial sel (Esel) terhadap $-\log$ konsentrasi ion X, berupa garis lurus yang memenuhi persamaan Nernst (Bailey, 1983).

Batas deteksi menunjukkan batas konsentrasi terendah yang dapat direspon oleh elektroda. Batas deteksi ditentukan dengan kurva hubungan $-\log$ konsentrasi ion X dengan potensial sel (Esel) pada daerah linier (masih memenuhi persamaan Nernst) dan nonlinier (di luar persamaan Nernst). Titik potong antara kedua daerah tersebut merupakan batas deteksi elektrode (Evans, 1991).



Gambar 2.5 Kurva penentuan limit deteksi

2.5.2 Waktu respon

Waktu respon elektroda merupakan waktu yang diperlukan elektroda untuk merespon suatu ion, mulai awal dicelupkan dalam larutan hingga diperoleh potensial sel tetap. Semakin cepat suatu elektroda memberikan potensial tetap, semakin baik elektroda tersebut (Evans, 1991).

2.5.3 Usia pakai

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

2.5.4 Pengaruh ion asing

Pada umumnya, hasil pengukuran tidak selalu memberikan harga faktor Nernst yang sesuai dengan nilai teoritis. Hal itu dapat disebabkan adanya pengaruh dari temperatur, pH dan ion pengganggu (Lynde, 2007).

ESI tidak ada yang hanya merespon ion utama yang ditentukan, namun dapat merespon terhadap ion-ion lain yang terdapat pada cuplikan. Selektifitas dari ESI ditunjukkan dengan harga koefisien selektifitas (K) yang ditentukan dengan menggunakan persamaan Nicolsky-Eisemann, nilai negatif untuk koefisien selektifitas menunjukkan bahwa elektroda lebih peka terhadap ion utama dibandingkan dengan ion pengganggunya,

sedangkan nilai menunjukkan bahwa keberadaan ion pengganggu sangat mengganggu proses pengukuran (Bailey, 1976).

Dalam larutan pada umumnya tidak hanya terdapat ion utama saja, melainkan terdapat adanya beberapa ion pengganggu. Potensial ESI dengan adanya ion pengganggu dapat diukur dengan menggunakan persamaan Nicolsky-Eisemann pada Persamaan 2.4.

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log(a_A + K_{A,B} a_B^{n/z}) \quad (2.4)$$

dimana E = potensial standar elektroda

E^0 = konstanta

a_A, a_B = aktivitas ion utama dan ion pengganggu

n, z = muatan ion utama dan ion pengganggu

A = ion utama

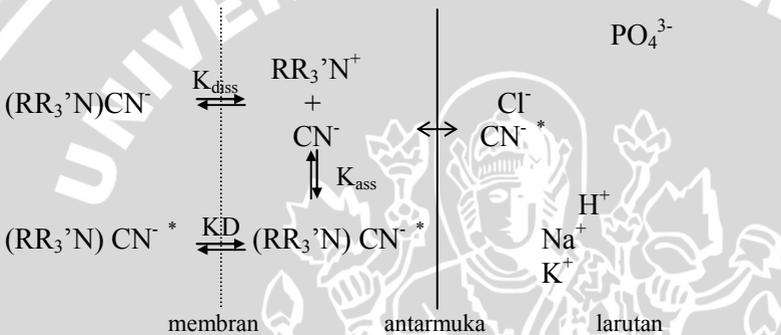
B = ion pengganggu

Ada dua cara untuk menentukan harga koefisien selektifitas yaitu metode larutan terpisah dan metode larutan tercampur. Metode larutan terpisah merupakan metode yang sangat sederhana. Pada metode larutan terpisah, potensial elektroda diukur dalam larutan yang mengandung ion utama i tanpa adanya ion pengganggu j, kemudian dalam larutan yang mengandung ion pengganggu j tanpa adanya ion utama i (Atikah, 1994). Koefisien selektivitasnya dapat dihitung dengan Persamaan 2.5.

$$K_{A^-, B^-}^{pot} = 10^{\left(\frac{E_B - E_A}{slope} \right)} \quad (2.5)$$

Proses selektivitas ion yang terjadi pada membran dan larutan dapat 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. Reaksinya dapat digambarkan sebagai Gambar 2.6 (Astuti, 2008).



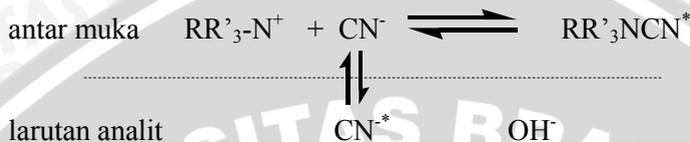
Gambar 2.6 Diagram skematis sistem membran cair penukar ion sianida dengan adanya ion asing (Cl^- dan PO_4^{3-}).

2.5.5 Pengaruh pH

Penambahan larutan bufer diperlukan pada pengukuran sampel agar diperoleh kestabilan. Tetapi, dengan penambahan bufer dapat menyebabkan kesalahan yang signifikan dengan adanya perubahan potensial sehingga akan berpengaruh terhadap harga faktor Nernst yang diperoleh (Isildak, 2000; Arkadani, dkk, 2004).

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 2.7. 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).



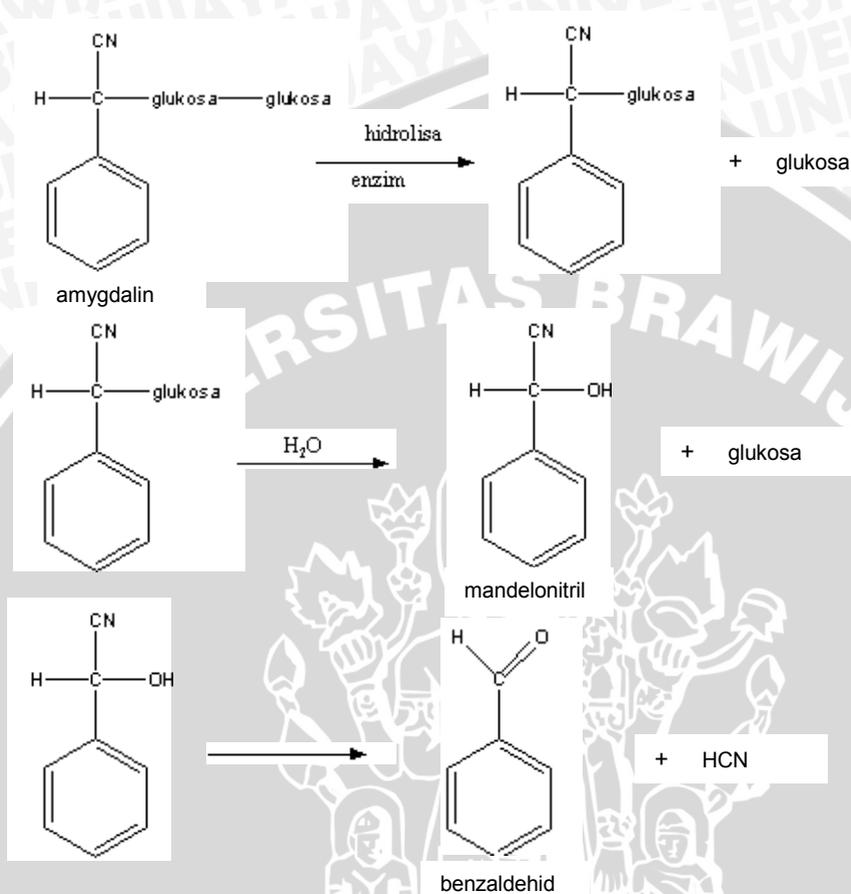
Gambar 2.7 Reaksi pertukaran ion dalam suasana basa dengan adanya ion OH⁻

2.6 Sianida dalam Gadung

Umbi gadung biasa dikonsumsi masyarakat sebagai makanan ringan, dikarenakan rasanya enak dan renyah serta kandungan mineral dan vitaminnya cukup tinggi (DepKes RI, 1989, Kusyati, 2003). Selain itu gadung juga dapat digunakan sebagai karbohidrat untuk menggantikan peran beras sebagai sumber karbohidrat alternatif. Namun gadung mengandung sianida organik yang beracun dan dapat mengakibatkan kematian (Purwantisari, 2007).

Glikosida sianogenik yang terdapat pada umbi gadung adalah amygdalin. Sianida akan dibebaskan apabila terjadi hidrolisis yang dibantu oleh enzim. Reaksinya ditunjukkan pada Gambar 2.8 (Widarto, 2008).

Mengonsumsi umbi gadung kurang lebih setengah kilogram dengan kualitas kurang baik, dapat mengakibatkan keracunan. Sebaliknya, bila mengonsumsi umbi gadung beresidu sianida rendah, meski tidak merasakan gejala keracunan secara langsung namun dapat mengganggu sistem metabolisme tubuh. Jika asam sianida dikonsumsi sebanyak 0,3 - 3,5 mg/kg berat tubuh atau sebesar 30 - 210 mg untuk orang dewasa dapat berakibat fatal atau kematian. Umbi gadung bisa mengandung asam sianida sebanyak 50 - 400 mg per kilogram bahan (Gsianturi, 2002).



Gambar 2.8 Reaksi hidrolisis glikosida sianogenik

2.7 Penentuan Kadar Sianida dalam Gadung dengan metode potensiometri

Kadar sianida dalam gadung dapat ditentukan dengan metode potensiometri dan metode standar spektrofotometri UV. Penentuan sianida secara potensiometri menggunakan ESI sianida dilakukan dengan metode kurva baku yang dilakukan dengan mengukur potensial sederetan larutan sampel yang termasuk dalam rentang konsentrasi *Nernstian*nya. Nilai potensial yang dihasilkan dari masing-masing konsentrasi dapat dibuat grafik hubungan E (mV) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$ yang merupakan kurva baku larutan

standar. Larutan sampel yang akan ditentukan kandungan sianidanya juga diukur nilai potensialnya, kemudian diplotkan pada kurva baku sehingga dapat diketahui kadar sianida dalam sampel (Skoog, *et al.*, 1988).

2.8 Penentuan Kadar Sianida dalam Gadung dengan metode spektrofotometri UV

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 mengikutu hukum Lambert-beer yang dapat dituliskan pada Persamaan 2.6 (Ewing, 1985).

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = abc \text{ atau } A = abc \quad (2.6)$$

Dimana: A = serapan (Absorbansi)

I_0 = intensitas radiasi sinar masuk

I = intensitas radiasi sinar keluar

a = nilai absorpsivitas

b = tebal kuvet

c = konsentrasi zat

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

2.9 Analisa data

Ketepatan (akurasi) dapat didefinisikan sebagai kedekatan hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya dari suatu jumlah yang diukur. Akurasi ditentukan dengan menghitung % kesalahan relatif

dari suatu perlakuan percobaan (Miller dan Miller, 1991; Skoog, *et al.*, 1990).

$$\%kesalahan = \frac{\bar{x} - x_i}{x} \times 100\% \quad (2.7)$$

$$\%akurasi = 100\% - \%kesalahan \quad (2.8)$$

Keterangan:

x_i = nilai data sampel ke i

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

Kecermatan (presisi) digunakan untuk menunjukkan seberapa jauh nilai hasil pengujian suatu ulangan dengan ulangan lainnya (Miller dan Miller, 1991). Ketelitian hasil pengukuran dapat ditentukan dengan menghitung s (standar deviasi) dan CV (*Coefficient of variation*) dari suatu perlakuan percobaan (Skoog, *et al.*, 1990):

$$CV \text{ (Coefficient of variation)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2.9)$$

$$\text{Presisi} = 100\% - CV \quad (2.10)$$

Uji T (keberartian) dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode tidak memiliki beda nyata. Hipotesis nol (H_0) menyatakan bahwa kedua metoda memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata (Miller dan Miller, 1991):

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (2.11)$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (2.12)$$

Keterangan:

n = jumlah pengulangan

s_1 = standar deviasi metode ke-1

s_2 = standar deviasi metode ke-2

x_1 = nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode ke-1

x_2 = nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode ke-2

2.10 Hipotesis

1. Ag/AgCl dapat digunakan sebagai pengganti elektroda pembanding dalam pada pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis.
2. Komposisi membran, waktu elektrolisis, dan lama waktu prakondisi berpengaruh terhadap kinerja ESI sianida.
3. pH dan ion asing berpengaruh terhadap kinerja ESI sianida.
4. ESI sianida dapat digunakan untuk penentuan sianida dalam gadung (*Dioscorea hispida Dennust*).



BAB III

METODE 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 pada bulan Februari hingga Agustus 2008.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat-alat Penelitian

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah: potensio/pHmeter merek LH, elektroda pembanding Ag/AgCl, voltmeter, neraca analitik merek Adventurer model AR 2130, motor listrik merek Ikamag RH Janke & Kunkel Ika Labortechnik, alat sentrifugasi, oven, batang pengaduk, statif, baterai, kaca pembesar, botol sampel, botol semprot, sendok takar, kertas lilin, alumunium foil, kertas Whatman No.1, dan seperangkat alat gelas yang lazim digunakan di laboratorium.

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai derajat kemurnian pro analisis, antara lain: KCN (E-Merck), HNO₃ (Sigma), benzydine (Sigma), Cu-asetat, Aliquat336-klorida (Sigma), KCl (Riedel-de Haen), polimer PVC (Polivinilklorida) (Sigma), *plasticizer* dibutillftalat (DBP)(Sigma), Tetrahidrofuran (THF) (E-Merck), NaCl (E-Merck), H₃PO₄ 85% (Sigma), NaOH (Sigma), KNO₃ (AnalaR), plastik polietilen, alkohol 96 % (teknis), kawat Ag, kabel RG-58, dan akuades.

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini didasarkan pada prinsip potensiometri yang dilakukan dalam beberapa tahapan, yaitu:

- a. Preparasi larutan
 - Pembuatan larutan baku induk KCN 1 M dan larutan baku KCN 10⁻¹ – 10⁻⁸ M
 - Pembuatan larutan KCl 10⁻² M
 - Pembuatan Aliquat336-sianida
 - Pembuatan bufer fosfat

- Pembuatan larutan KCN $10^{-1} - 10^{-3}$ M pH 7-12
- b. Pembuatan elektroda
 - Pembuatan Ag/AgCl
 - Pengkonstruksian badan elektroda
 - Pembuatan membran
 - Pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis dengan menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor
 - Optimasi waktu prakondisi
- c. Karakterisasi sifat dasar ESI sianida tipe kawat terlapis
 - Faktor Nernst dan rentang konsentrasi linear
 - Limit deteksi
 - Waktu respon
 - Usia pemakaian
- d. Kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis
 - Koefisien selektifitas
 - Pengaruh pH
- e. Aplikasi ESI sianida tipe kawat terlapis melalui pengukuran potensial ESI sianida pada sampel gadung

3.4 Cara kerja

3.4.1 Preparasi Larutan

3.4.1.1 Pembuatan larutan baku induk KCN 1 M dan larutan baku KCN $10^{-1} - 10^{-8}$ M

Larutan induk yang digunakan berupa larutan kalium sianida 1 M. Larutan kalium sianida 1 M dibuat dari padatan kalium sianida yang dioven selama 2 jam, dimasukkan desikator selama 30 menit kemudian ditimbang sebanyak 6,512 gram dan diencerkan dengan NaOH 0,01 M pada labu takar 100 ml. Larutan dengan konsentrasi yang lebih kecil diperoleh dari pengenceran larutan induk yang dilakukan dengan menggunakan NaOH 0,01 M.

3.4.1.2 Pembuatan larutan KCl 10^{-2} M

Larutan kalium klorida 10^{-2} M dibuat dari pengenceran larutan kalium klorida 1 M. Larutan KCl 1 M dibuat dari padatan kalium klorida yang dioven selama 2 jam, dimasukkan desikator selama 30 menit kemudian ditimbang sebanyak 7,455 gram dan diencerkan dengan air bebas mineral pada labu takar 100 ml.

3.4.1.3 Pembuatan Aliquat336-sianida

Pembuatan Aliquat336-sianida dilakukan dengan mengekstraksi aliat336-klorida dengan larutan KCN 1 M menggunakan corong pisah. Ekstraksi dilakukan dengan memipet 10 mL aliat336-klorida dan dimasukkan ke dalam corong pisah. Kemudian ditambah dengan 10 mL KCN 1 M. Setelah didiamkan, maka akan terbentuk dua fasa yaitu fasa air dan fasa organik. Fasa air diambil dan dilakukan pengujian dengan menggunakan benzidine dan Cu-asetat. Ekstraksi dilakukan sampai ion klorida tergantikan seluruhnya dengan ion sianida yang dapat diketahui dengan pengujian fase air menggunakan benzidine dan Cu-asetat. Ekstraksi dihentikan ketika fasa air menghasilkan warna biru tua pada saat dilakukan pengujian dengan benzidine dan Cu-asetat.

3.4.1.4 Pembuatan bufer fosfat

Bufer fosfat dibuat dengan menambahkan NaOH 0,1 M sejumlah volume tertentu pada 50 mL asam fosfat 0,1 M yang diletakkan pada gelas kimia sampai larutan memiliki pH sesuai yang diinginkan.

3.4.1.5 Pembuatan larutan KCN 10^{-1} – 10^{-3} M pH 7-12

Larutan KCN 1 M dipipet 2,5 mL, dimasukkan ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan dengan bufer fosfat dengan pH sesuai yang diinginkan sehingga dihasilkan larutan KCN 10^{-1} M. Pembuatan larutan 10^{-2} dan 10^{-3} M dibuat dengan cara yang sama dari larutan KCN dengan konsentrasi lebih besar.

3.4.2 Pembuatan Elektroda

3.4.2.1 Pembuatan Ag/AgCl

Pembuatan Ag/AgCl dilakukan dengan elektrolisis dalam larutan KCl 10^{-2} M menggunakan kawat perak dengan diameter 0,5 mm di anoda dan diameter 0,8 mm di katoda. Elektrolisis dilakukan dengan variasi waktu tertentu dengan potensial tetap sebesar 1,5 volt. Variasi waktu elektrolisis yang digunakan pada penelitian ini adalah 0,5 menit, 1,5 menit, dan 2,5 menit. Sebelum dilakukan elektrolisis kawat perak harus dicuci dengan asam nitrat (HNO_3), selanjutnya dibilas dengan air bebas mineral dan dikeringkan dengan alkohol 96%.

Tiap-tiap ESI dengan waktu elektrolisis yang berbeda selanjutnya digunakan untuk pengukuran potensial pada sederetan variasi konsentrasi larutan KCN 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} dan 10^{-1} M sehingga didapatkan harga faktor Nernst terhadap waktu elektrolisis. Harga faktor Nernst terhadap waktu elektrolisis yang mendekati teoritis 59,2 mV/dekade konsentrasi merupakan waktu elektrolisis yang optimum untuk ESI sianida yang dihasilkan. Kawat Ag/AgCl dengan waktu elektrolisis optimum akan digunakan pada tahapan penelitian selanjutnya.

3.4.2.2 Persiapan Elektroda

Badan elektroda yang digunakan berupa plastik polietilen. Didalamnya terdapat kawat tembaga dan kawat Ag/AgCl. Kawat Ag/AgCl yang dibuat pada 3.4.2.1, ujung atasnya dililitkan/disolder pada kawat tembaga. Kemudian, bagian ujung bawah dibiarkan terbuka (akan dilapisi membran) sedang bagian ujung atasnya yang telah disambung dengan kawat tembaga ditutup dengan plastik polietilen (PE) yang bersifat inert. Ujung kawat tembaga bagian atas disambung dengan kabel koaksial RG-58 sebagai penghubung ESI ke alat potensio/pH meter.

3.4.2.3 Pembuatan Membran

Membran dibuat dengan mencampur bahan aktif Aliquat 336-sianida, bahan pendukung PVC yang mempunyai berat molekul tinggi dan *plasticizer* DBP dengan perbandingan % berat tertentu.

Komposisi optimum membran dicari berdasarkan harga parameter kelarutan, dimana komposisi membran yang optimum adalah yang memiliki harga perbedaan parameter kelarutan antara bahan aktif aliquat336-sianida dan bahan pendukung membran (PVC dan DBP) yang paling kecil ($d_e - d_m$), dimana:

$$d_e - d_m = d_e - (W_{PVC} \cdot d_{PVC} + W_{DBP} \cdot d_{DBP}) \quad (3.1)$$

Keterangan:

W = % berat

d_e = parameter kelarutan bahan aktif (kal.cm^{-3})^{1/2}

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

d_{PVC} = parameter kelarutan bahan PVC = 9,41 (kal.cm^{-3})^{1/2}

Tabel 3.1 Perbandingan % berat komposisi bahan pembentuk membran

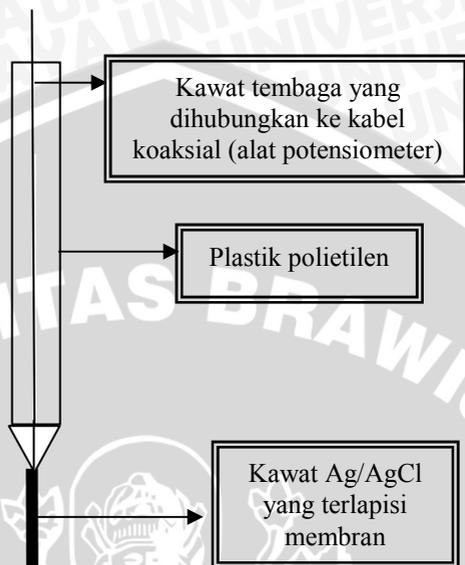
Komposisi membran	% berat			d_e-d_m
	Aliquat 336-sianida	PVC	DBP	
A	5	30	65	0,6320
B	4	40	56	0,5280
C	4	44	52	0,5236

Aliquat336-sianida, PVC, dan DBP yang telah dimasukkan dalam gelas piala ditambah dengan THF dengan perbandingan 1:3 $\frac{b}{v}$. Campuran tersebut kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 2-3 jam sampai diperoleh larutan homogen dengan kekentalan tertentu yang ditandai dengan tidak adanya gelembung udara.

ESI dengan komposisi berbeda yang telah dibuat, akan digunakan untuk pengukuran potensial pada sederetan variasi konsentrasi larutan KCN 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} dan 10^{-1} M sehingga didapatkan harga faktor Nernst terhadap komposisi membran. Harga faktor Nernst terhadap komposisi membran yang mendekati teoritis 59,2 mV/dekade konsentrasi merupakan komposisi membran yang optimum untuk ESI sianida yang dihasilkan. Membran dengan komposisi optimum digunakan untuk tahapan penelitian selanjutnya.

3.4.2.4 Pembuatan Elektrode Selektif CN⁻

Elektroda yang telah dibuat pada 3.4.2.2, ujung bawahnya dilapiskan pada larutan membran yang dibuat pada 3.4.2.3 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 °C selama 12 jam. ESI didinginkan dan dilakukan karakterisasi berdasarkan parameter-parameter yang telah ditentukan. Potensial larutan ditentukan dengan menggunakan Elektroda Ag/AgCl sebagai pembanding. Skema konstruksi ESI sianida tipe kawat terlapis dengan menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor ditunjukkan oleh Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Skema konstruksi ESI sianida tipe kawat terlapis

3.4.2.5 Optimasi Waktu Prakondisi

Dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu yang optimum untuk memprakondisikan ESI sianida yang dihasilkan. ESI diprakondisikan dalam larutan KCN 0,1 M dengan waktu selama 1, 3, 6, 12, dan 24 jam. Pengaruh waktu perendaman dalam larutan KCN 0,1 M dilakukan untuk mengetahui berapa lama waktu optimum untuk memprakondisikan ESI. Tiap-tiap waktu perendaman ESI selanjutnya dilakukan pengukuran potensial pada sederetan variasi konsentrasi larutan KCN 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} dan 10^{-1} M sehingga didapatkan harga faktor Nernst terhadap waktu prakondisi. Harga faktor Nernst terhadap waktu prakondisi yang mendekati teoritis 59,2 mV/dekade konsentrasi merupakan waktu prakondisi yang optimum untuk ESI sianida yang dihasilkan.

3.4.3 Karakterisasi Sifat Dasar ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

3.4.3.1 Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linear dan Limit Deteksi

Cara menentukan faktor Nernst adalah dengan menyiapkan sederet variasi konsentrasi larutan KCN 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3}

10^3 , 10^2 dan 10^1 M yang diperoleh dengan pengenceran larutan baku induk KCN 1 M, kemudian dilakukan pengukuran potensial dengan ESI sianida sebagai elektroda indikator dan elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Harga faktor Nernst dari suatu ESI sangat penting untuk ditentukan karena faktor ini menentukan apakah suatu ESI tersebut mengikuti persamaan Nernst dengan harga faktor Nernst sebesar 59,2 mV/dekade konsentrasi.

Dari data potensial yang didapatkan, dapat dibuat grafik hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$ seperti pada Gambar 2.5. Grafik yang diperoleh merupakan garis lurus pada selang konsentrasi tertentu. Slope yang dihasilkan merupakan harga faktor Nernst, sedangkan grafik yang berupa garis lurus menunjukkan daerah trayek pengukuran/ rentang konsentrasi linear. Limit deteksi dari ESI didapatkan dari perpotongan garis singgung pada fungsi garis lurus dengan garis melengkung dari kurva hubungan antara E (mV) terhadap $-\log[\text{CN}^-]$. 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.

3.4.3.2 Waktu Respon

Penentuan waktu respon dilakukan dengan 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. Uji parameter ini dilakukan 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.

3.4.3.3 Usia Pemakaian

Uji karakteristik yang dilakukan 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/dekade konsentrasi. Uji ini dilakukan dengan mengukur potensial sederetan variasi konsentrasi larutan KCN 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} dan 10^{-1} M pada selang waktu 7 hari

selama 85 hari. ESI tidak dapat dipakai ketika harga faktor Nernst-nya menyimpang jauh dari harga faktor Nernst teoritis.

3.4.4 Pengaruh pH

Pengaruh pH terhadap kualitas kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis diketahui dengan melakukan pengukuran pada rentang pH 7 – 12. Pengukuran pengaruh pH dilakukan dengan mengukur potensial larutan KCN pada rentang konsentrasi yang telah ditentukan sebelumnya yaitu pada 10^{-3} - 10^{-1} M pada pH 7-12 yang dibuat dengan penambahan larutan bufer fosfat. Adanya penyimpangan harga faktor Nernst menunjukkan adanya pengaruh pH terhadap ESI.

3.4.5 Pengaruh ion asing

Penentuan koefisien selektifitas pada penelitian ini menggunakan metode larutan terpisah yang dilakukan dengan mengukur potensial larutan yang mengandung ion utama (CN^-) pada rentang konsentrasi linear yang telah ditentukan sebelumnya, yaitu pada larutan KCN dengan konsentrasi 10^{-3} , 10^{-2} dan 10^{-1} M. Selanjutnya, dilakukan pula pengukuran potensial pada larutan H_3PO_4 dan NaCl yang merupakan larutan pengganggu. Pengukuran potensial dilakukan pada konsentrasi yang sama dengan konsentrasi ion utama. Selanjutnya ditentukan koefisien selektifitas berdasarkan persamaan Nicolski-Eisemann.

3.4.6 Aplikasi terhadap Sampel Gadung

3.4.6.1 Preparasi Sampel Gadung

Gadung mentah ditimbang sebanyak 15 gram, ditambahkan dengan 5 mL NaOH 10^{-2} M, kemudian ditumbuk hingga halus dengan menggunakan mortar. Gadung yang telah dihaluskan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu takar 100 ml, diencerkan dengan NaOH 10^{-2} M sampai tanda batas dan dihomogenkan. Setelah itu dilakukan sentrifugasi terhadap larutan tersebut dan kemudian disaring dengan menggunakan kertas Whatman sehingga didapatkan larutan sampel yang jernih.

3.4.6.2 Pembuatan kurva baku larutan KCN

Kurva baku digunakan untuk menentukan kadar sianida yang terkandung dalam sampel gadung. Kurva baku dibuat dari

pengukuran potensial larutan KCN pada rentang konsentrasi linear yang telah ditentukan sebelumnya yaitu $10^{-1} - 10^{-3}$ M, kemudian dibuat kurva hubungan antara $-\log [CN^-]$ dengan potensial yang terukur.

3.4.6.3 Penentuan Kadar Sianida dalam Sampel Gadung dengan Metode Potensiometri

Larutan sampel yang didapatkan dari 3.4.6.1 dimasukkan dalam botol film sebanyak 20 ml, kemudian dilakukan pengukuran potensial terhadap sampel tersebut. Potensial yang didapatkan dari pengukuran, diekstrapolasikan ke sumbu x pada kurva baku yang telah dibuat sehingga dapat diketahui kadar sianida yang terkandung dalam sampel gadung.

3.4.6.4 Penentuan Kadar Sianida dalam Sampel Gadung dengan Metode Spektrofotometri UV

Metode spektrofotometri UV merupakan metode standar yang digunakan untuk perbandingan dengan metode potensiometri. Penentuan sianida dilakukan mendestilasi larutan sampel pada 3.4.6.1, kemudian destilat yang dihasilkan diambil 5 ml. Setelah itu ditambah dengan 5 ml larutan ammonium nikelat dan dilakukan pengukuran absorbansi larutan pada panjang gelombang 267 nm.

3.4.7 Uji presisi dan akurasi

Uji presisi dapat dilakukan dengan menentukan persen presisi berdasarkan Persamaan 3.4.

$$SD = \left[\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

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

$$\%presisi = 100\% - \%CV \quad (3.4)$$

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

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

$$\%akurasi = 100\% - \%kesalahan \quad (3.6)$$

Keterangan:

SD = simpangan baku

n = jumlah sampel

x_i = nilai data sampel ke i

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

CV = koefisien variansi

3.4.8 Uji t

Uji t (keberartian) dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode tidak memiliki beda nyata. Hipotesis nol (H_0) menyatakan bahwa kedua metoda memberikan hasil yang sama atau tidak berbeda nyata (Miller dan Miller, 1991). Uji t dilakukan berdasarkan persamaan 2.11 dan 2.12.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis menggunakan Ag/AgCl sebagai konduktor

4.1.1 Konstruksi ESI sianida

ESI sianida tipe kawat terlapis yang dihasilkan dalam penelitian ini ditunjukkan seperti pada Gambar 4.1:



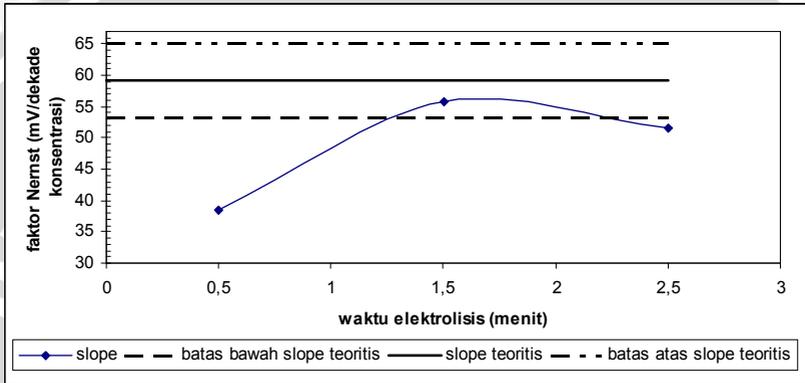
Gambar 4.1 Konstruksi ESI sianida tipe kawat terlapis

ESI sianida tipe kawat terlapis yang dihasilkan dalam penelitian ini dibuat dengan menggunakan kawat Ag/AgCl yang merupakan salah satu konduktor yang dapat digunakan untuk menggantikan sistem elektroda pembanding dalam pada ESI (Hulanicki, 1976). Terjadinya kontak elektrik antara kawat Ag/AgCl dengan permukaan membran akan menyebabkan terjadinya respon potensial yang konstan (Srianujata, 1978). Setelah pengkonstruksian, maka dihasilkan ESI sianida tipe kawat terlapis yang kecil, sederhana, dan mudah dibawa seperti pada Gambar 4.1. ESI yang telah dibuat terdiri dari: (1) kawat Ag/AgCl bermembran, (2) badan elektroda, dan (3) kabel koaksial RG-58.

Pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis ini didasarkan pada kondisi optimum pembuatan membran, waktu elektrolisis dan waktu prakondisi sehingga dapat dihasilkan ESI yang memiliki karakteristik sifat dasar yang baik dan dapat digunakan untuk mensensor ion sianida dalam sampel gadung.

4.1.2 Optimasi waktu elektrolisis

Waktu elektrolisis berpengaruh terhadap faktor Nernst , sehingga waktu optimum elektrolisis dapat ditentukan dari harga faktor Nernst yang dihasilkan. Hasil penentuan faktor Nernst terhadap ESI dengan variasi waktu elektrolisis disajikan dalam Gambar 4.2 dan data pada Lampiran L.4.2.



Gambar 4.2 Pengaruh waktu elektrolisis terhadap harga faktor Nernst untuk penentuan kawat Ag/AgCl dengan waktu elektrolisis optimum

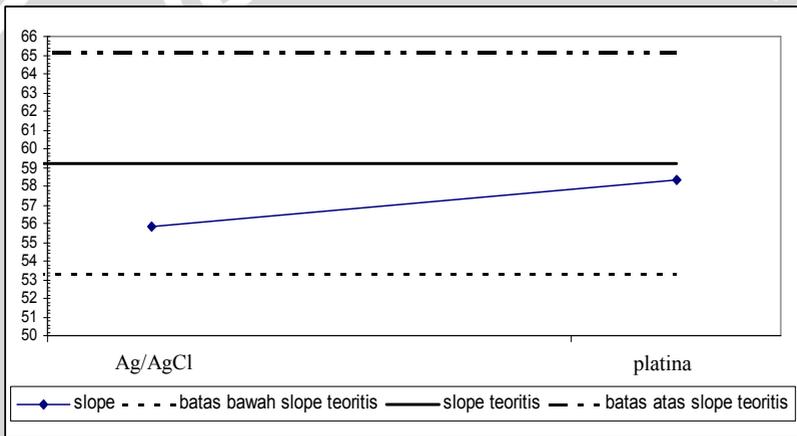
Dari Gambar 4.1 dapat dinyatakan bahwa waktu elektrolisis dengan harga faktor Nernst yang mendekati teoritis adalah pada waktu elektrolisis selama 1,5 menit. Makin lama waktu elektrolisis (t), maka AgCl yang terendapkan pada kawat Ag (W) akan semakin banyak, seperti ditunjukkan pada Persamaan 4.1.

$$W = \frac{e \times i \times t}{96500} \quad (4.1)$$

Endapan AgCl pada permukaan kawat akan berpengaruh terhadap faktor Nernst yang dihasilkan. Jika waktu elektrolisis terlalu lama, maka endapan AgCl pada kawat akan terlalu tebal dan rapat sehingga akan memperbesar jarak antara membran dengan kawat dan hambatannya akan semakin besar sehingga menyebabkan konduktivitas akan semakin menurun yang mengakibatkan harga faktor Nernst juga akan semakin menurun (Agustina, 2006). Pada saat waktu elektrolisis 1,5 menit, telah dihasilkan endapan AgCl yang

tipis dan merata sehingga dihasilkan harga faktor Nernst yang mendekati teoritis yaitu sebesar 55,85 mV/dekade konsentrasi. Jadi waktu elektrolisis optimum pada kawat Ag/AgCl untuk pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis adalah pada elektrolisis selama 1,5 menit.

Harga faktor Nernst yang dihasilkan dari optimasi waktu elektrolisis Ag/AgCl ESI sianida tipe kawat terlapis yang dibuat selanjutnya dibandingkan dengan harga faktor Nernst pada ESI sianida tipe kawat terlapis menggunakan platina sebagai konduktornya yang disajikan dalam Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Harga faktor Nernst dari ESI sianida tipe kawat terlapis dengan menggunakan konduktor Ag/AgCl dan platina.

Berdasarkan data pada Tabel 4.3 dapat diketahui bahwa konduktor platina memberikan harga faktor Nernst yang lebih mendekati teoritis daripada konduktor Ag/AgCl, sehingga dapat dinyatakan ESI sianida tipe kawat terlapis dengan konduktor platina memiliki kinerja yang lebih bagus daripada ESI sianida dengan konduktor Ag/AgCl dilihat dari harga faktor Nernst-nya. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh adanya endapan AgCl yang mengakibatkan konduktivitas dari ESI yang dihasilkan semakin menurun sehingga harga faktor Nernst yang dihasilkan juga semakin kecil. Endapan AgCl akan menghambat terjadinya transfer elektron sehingga juga akan menghambat konduktivitas dari Ag.

4.1.3 Optimasi komposisi membran

Membran yang dilapiskan pada kawat Ag/AgCl pada ESI terdiri dari campuran antara Aliquat336-sianida, PVC, dan *plasticizer* DBP yang dibuat dengan komposisi sesuai Tabel 3.1. Ketiga bahan membran tersebut dilarutkan dalam pelarut THF dalam perbandingan 1:3 $\frac{b}{v}$. Hasil penentuan harga faktor Nernst (S) ESI dengan variasi komposisi membran yang memiliki perbedaan parameter (d_e - d_m) berbeda-beda disajikan dalam Tabel 4.1. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.4.1.

Tabel 4.1 Pengaruh komposisi bahan pembentuk membran terhadap harga faktor Nernst (S) untuk penentuan membran dengan komposisi optimum.

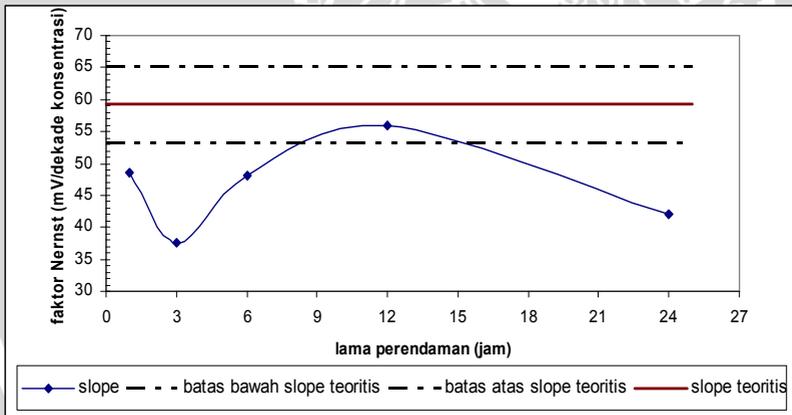
Komposisi membran	% berat			d_e	d_{PVC}	d_{DBP}	d_m	d_e - d_m	S (mV/ dekade)
	Aliquat 336-sianida	PVC	DBP						
A	5	30	65	9,5	9,41	9,3	8,868	0,632	34,28
B	4	40	56	9,5	9,41	9,3	8,972	0,528	54,5
C	4	44	52	9,5	9,41	9,3	8,9764	0,5236	58,85

Data pada Tabel 4.1 menyatakan bahwa komposisi % berat bahan pembentuk membran yang berbeda akan menghasilkan harga perbedaan parameter kelarutan (d_e - d_m) yang berbeda pula. Selanjutnya, harga d_e - d_m dapat berpengaruh pada kualitas dan kinerja daripada ESI yang dihasilkan yang tercermin dari harga faktor Nernst-nya. Harga d_e - d_m menunjukkan perbedaan kelarutan antara bahan elektroaktif membran (Aliquat336-sianida) dengan bahan pembentuk membran (PVC dan DBP), sesuai persamaan 3.1. Semakin kecil harga d_e - d_m maka akan makin terbentuk fasa yang homogen antar bahan pembentuk membran (Nielsen dan Hansen, 1976). Data Tabel 4.1 menunjukkan bahwa ketika harga d_e - d_m -nya kecil, maka harga faktor Nernst-nya semakin mendekati harga faktor Nernst teoritis yaitu 59,2 mV/dekade konsentrasi (anion monovalen). Ketika d_e - $d_m = 0$, membran membentuk fasa homogen. Homogenitas dan hidrofobisitas membran dapat menentukan sensitivitas ESI yang ditunjukkan oleh harga faktor Nernst yang dihasilkan. Didapatkan komposisi membran optimum pada ESI sianida tipe kawat berlapis yaitu pada komposisi membran C dengan harga faktor Nernst sebesar 58,82 mV/dekade konsentrasi. Hal

tersebut sesuai dengan pernyataan bahwa komposisi membran berpengaruh terhadap harga faktor Nernst yang menunjukkan kualitas suatu ESI. Komposisi membran C yang merupakan komposisi membran optimum akan digunakan pada tahapan penelitian selanjutnya.

4.1.4 Optimasi waktu perendaman

Waktu perendaman merupakan salah satu faktor yang berpengaruh terhadap kualitas ESI 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 KCN 0,1 M dalam waktu tertentu. Pengaruh lama perendaman terhadap harga faktor Nernst disajikan dalam Gambar 4.4 dan Tabel 4.2.

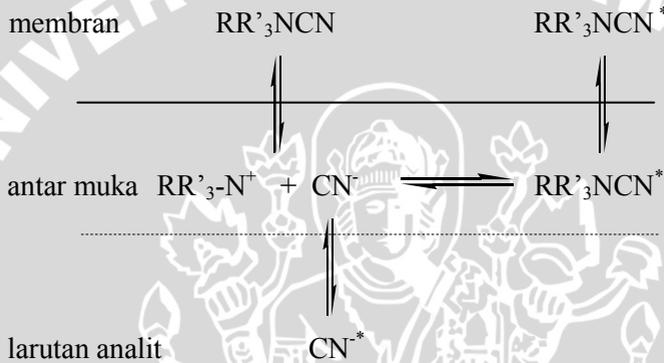


Gambar 4.4 Kurva pengaruh waktu prakondisi terhadap harga faktor Nernst

Dari Tabel 4.2 dan Gambar 4.4 dapat diketahui bahwa waktu perendaman optimum adalah 12 jam. Waktu perendaman akan mempengaruhi kinerja ESI karena pada saat ESI direndam akan terjadi proses disosiasi bahan aktif membran yang ditunjukkan pada Gambar 4.5.

Tabel 4.2 Pengaruh waktu prakondisi terhadap harga faktor Nernst

waktu perendaman (jam)	faktor nernst (mV/dekade konsentrasi)
1	48.5
3	37.5
6	48
12	55.85
24	42



Gambar 4.5 Reaksi pertukaran ion yang terjadi pada ESI sianida tipe kawat terlapis bermembran cair.

Proses disosiasi akan menentukan terjadinya pertukaran ion antara ion sianida pada antarmuka membran dengan ion sianida pada larutan. Jika waktu perendaman terlalu singkat maka proses disosiasi belum tercapai sehingga pertukaran ion antara ion sianida dalam membran dengan ion sianida dalam larutan tidak berada dalam kesetimbangan. Hal itu disebabkan karena aliquat336-sianida yang ada pada membran belum terdisosiasi seluruhnya menjadi ion-ionnya dan aliquat336-sianida masih ada yang dalam bentuk molekulnya sehingga pertukaran ionnya belum setimbang. Pada saat perendaman 12 jam, telah terjadi disosiasi secara sempurna sehingga telah terjadi kesetimbangan pertukaran ion antara ion sianida dalam larutan dengan ion sianida dalam membran yang mengakibatkan dihasilkannya ESI dengan faktor Nernst mendekati teoritis, sesuai dengan reaksi pertukaran ion pada Gambar 4.5. Apabila waktu

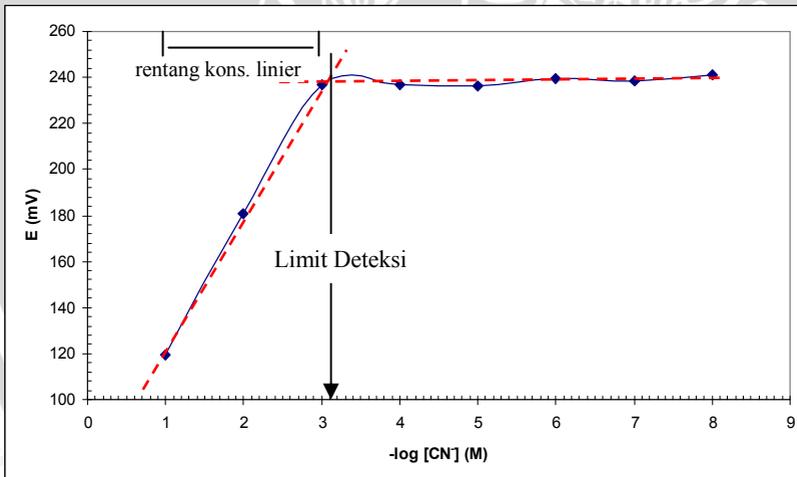
perendaman lebih dari 12 jam, tidak tercapai harga faktor Nernst mendekati teoritis sehingga waktu perendaman optimum untuk ESI sianida tipe kawat terlapis yang telah dibuat adalah 12 jam.

4.2 Uji karakteristik ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Karakteristik suatu ESI merupakan parameter apakah ESI yang dihasilkan layak. Karakteristik ESI yang ingin diketahui dari ESI sianida tipe kawat terlapis yang telah dihasilkan meliputi faktor Nernst, rentang konsentrasi linier, limit deteksi, waktu respon dan usia pakai.

4.2.1 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 $59,2 \pm 10\%$ 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 sianida yang telah dihasilkan ditunjukkan pada Tabel 4.3.



Gambar 4.6 Kurva E (mV) terhadap $-\log [\text{CN}^-]$ untuk penentuan rentang konsentrasi linier dan limit deteksi

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	119	119	120	119,3 ± 0,58
1.10 ⁻²	2	181	181	180	180,7 ± 0,58
1.10 ⁻³	3	238	237	236	237 ± 1
1.10 ⁻⁴	4	237	236	237	236,7 ± 0,58
1.10 ⁻⁵	5	236	237	236	236,3 ± 0,58
1.10 ⁻⁶	6	240	239	240	239,7 ± 0,58
1.10 ⁻⁷	7	240	238	238	238,7 ± 1,15
1.10 ⁻⁸	8	242	241	241	241,3 ± 0,58
Faktor Nernst		59,5	59,0	58,0	58,85 ± 0,76
E ^o		60,333	61	62,667	61,3
Koefisien regresi		0,9994	0,9991	0,9996	0,9994
Rentang kons. Linier		10 ⁻¹ -10 ⁻³ M atau 26000 – 26 ppm			
Limit deteksi		7,9.10 ⁻⁴ M atau 20,54 ppm			
S.D. slope		0,76			
% S.D. slope relatif		1,37			

Berdasarkan tabel 4.3 dapat diketahui bahwa ESI yang dihasilkan masih berada dalam rentangan harga faktor Nernst yang diperbolehkan yaitu sebesar 58,85 mV/dekade konsentrasi. Hal ini menunjukkan bahwa ESI sianida tipe kawat terlapis yang dihasilkan memiliki kualitas yang baik ditinjau dari harga faktor Nernst-nya. ESI yang dihasilkan memiliki rentang konsentrasi linier yang tidak terlalu lebar, yaitu antara 10⁻¹-10⁻³ M atau 26000 – 26 ppm. Hal tersebut menunjukkan bahwa kapasitas penukar ion dari ESI yang dihasilkan tidak terlalu besar.

Limit deteksi dari ESI sianida merupakan konsentrasi terendah dari ion sianida yang dapat memberikan sinyal yang signifikan terhadap perubahan konsentrasi. Limit deteksi pada ESI yang telah dihasilkan adalah 7,9.10⁻⁴ M atau setara dengan 20,54 ppm. Hal ini mengakibatkan ESI yang telah dihasilkan ini tidak

dapat digunakan pada pengukuran kadar sianida pada konsentrasi yang terlalu kecil. Penentuan limit deteksi didasarkan pada perpotongan antara titik-titik linier yang mengikuti persamaan Nernst dan titik-titik non-linier lainnya. Cara menentukan limit deteksi dan rentang konsentrasi linier ditunjukkan pada Gambar 4.6. ESI yang telah dibuat bersifat *reproducible* yang ditunjukkan oleh harga S.D slope < 5%.

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

[CN] (M)	E (mV) ESI sianida tipe kawat terlapis pada hari ke						
	1	2	3	4	5	6	7
1.10^{-1}	114	117,7	119,3	110	75,7	90,7	74
1.10^{-2}	173	176	180,7	169,7	133,3	150	137,3
1.10^{-3}	229	230,7	237	226,3	189,7	208	191,3
1.10^{-4}	249	240,3	236,7	239,3	198,7	211,3	203
1.10^{-5}	248	244,3	236,3	234,3	197,7	211	208,7
1.10^{-6}	247	245	239,7	234,3	200	211	210
1.10^{-7}	232,7	232,7	238,7	225	195,3	206,7	203,3
1.10^{-8}	233,7	235	241,3	230	202,7	210,3	200,3
slope	57,65	56,5	58,85	58,15	57	58,65	58,65
E°	56,8	61,8	61,3	16,9	18,9	32,3	52,4
R^2	0,9998	0,9997	0,9994	0,9998	1	1	0,998

Potensial elektroda standar (E°) dari ESI yang diukur memiliki harga yang berbeda-beda tiap kali pengukuran. Harga E° akan berpengaruh terhadap persamaan Nernst, sehingga untuk mengetahui kestabilan harga E° maka perlu dilakukan pengukuran potensial selama 7 hari yang dilakukan mulai dari hari pertama ESI dibuat sampai hari ke-7 yang disajikan pada Tabel 4.4.

Pada Tabel 4.4 dapat diketahui persamaan Nernst yang dihasilkan dari pengukuran potensial tiap selang waktu 1 hari selama

7 hari pertama. Dari Tabel 4.4 dan data pada Lampiran L.4.4 dapat ditentukan persamaan Nernst terhadap fungsi waktu dari perhitungan yang disajikan pada Lampiran L.5.1, yang menghasilkan Persamaan 4.2.

$$E^{\circ} = (56,8 + 3,53t) \text{ mV/hari} \quad (4.2)$$

Dari Tabel 4.4 dan Persamaan 4.2 dapat diketahui bahwa selama pengukuran dalam rentang waktu 7 hari harga faktor Nernst yang didapatkan masih dalam rentang harga faktor Nernst teoritis walaupun harga E° -nya berubah-ubah. Dari Tabel 4.4 diketahui bahwa perubahan potensial tidak disebabkan oleh perubahan sensitifitas tetapi disebabkan oleh perubahan E° yang disebabkan karena masuknya air dalam rentang 7 hari tersebut tidak menentu sehingga harga E° yang dihasilkan juga menjadi tidak menentu.

4.2.2 Waktu respon

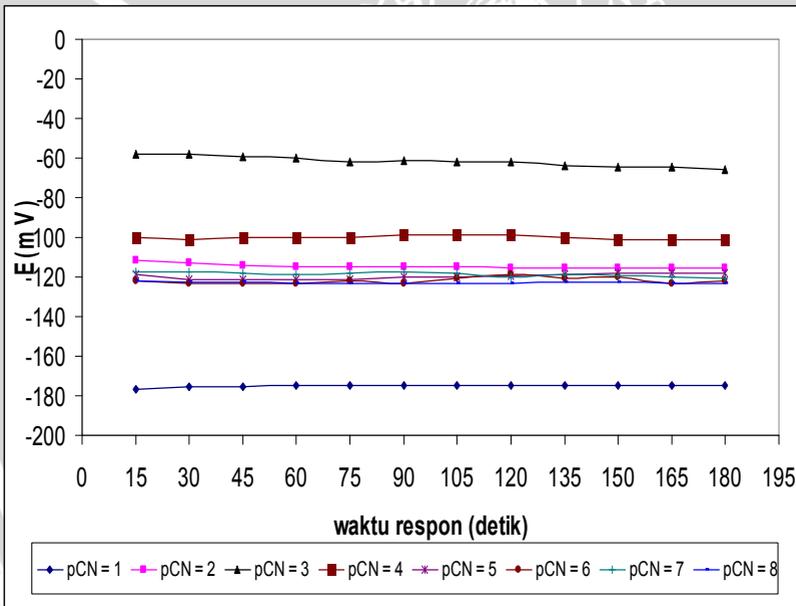
Waktu respon merupakan waktu yang dibutuhkan untuk tercapainya kesetimbangan antara ion sianida dalam larutan dengan membran pada setiap pengukuran larutan KCN hingga masing-masing larutan sianida menunjukkan harga potensial sel yang konstan. Kesetimbangan terjadi pada antarmuka larutan dengan membran, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.5. Dalam proses reaksi tersebut terjadi pertukaran antara ion sianida dalam larutan dengan ion sianida yang berada pada antarmuka membran berbahan aktif aliquat336-sianida. Pada saat pertukaran ion mencapai kesetimbangan maka harga potensial yang dihasilkan akan konstan.

Penentuan waktu respon dilakukan dengan membuat kurva hubungan antara waktu pengukuran terhadap potensial sel (E_{sel}), yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.4.5.

Berdasarkan Tabel 4.5 dan Gambar 4.7 dapat diketahui bahwa waktu respon pada ESI sianida pada rentang konsentrasi liniernya yaitu antara 10^{-1} - 10^{-3} M adalah sebesar 60 detik. Hal ini menunjukkan bahwa ESI yang telah dibuat memiliki waktu respon yang cepat yaitu 1 menit.

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	60
1.10 ⁻²	2	45
1.10 ⁻¹	1	45



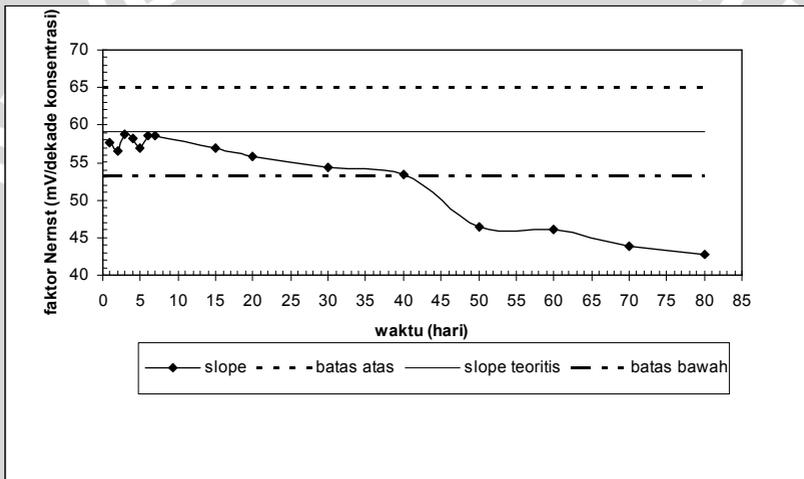
Gambar 4.7 Waktu respon ESI sianida tipe kawat terlapis

Dari Tabel 4.5 juga ditunjukkan bahwa, waktu respon sangat dipengaruhi oleh konsentrasi larutan. Makin pekat atau makin tinggi konsentrasi larutan maka waktu responnya akan makin cepat. Hal ini disebabkan karena dalam larutan yang lebih tinggi konsentrasinya,

terdapat lebih banyak ion sianida sehingga akan mengakibatkan waktu kesetimbangan akan makin cepat.

4.2.3 Usia pakai

Uji karakteristik usia pakai dilakukan dengan mengukur potensial ESI sianida tipe kawat terlapis pada larutan KCN pada selang waktu tertentu selama 80 hari sehingga akan didapatkan harga faktor Nernst terhadap waktu. Gambar 4.8 dan Tabel 4.6 merupakan hasil penentuan hubungan antara harga faktor Nernst terhadap waktu (hari). Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.4.6.



Gambar 4.8 Kurva hubungan faktor Nernst terhadap waktu (hari)

Usia pakai merupakan suatu karakteristik ESI yang digunakan untuk mengetahui berapa lama suatu ESI masih dapat digunakan untuk mengukur adanya ion sianida dalam larutan. Hal tersebut dapat dilihat dari harga faktor Nernst yang dihasilkan. Makin jauh harga faktor Nernst menyimpang dari harga faktor Nernst teoritis maka ESI tersebut sudah tidak bisa digunakan untuk mendeteksi adanya ion sianida. Dari Gambar 4.8 dapat disimpulkan bahwa ESI sianida tipe kawat terlapis yang telah dibuat masih dalam rentang faktor Nernst teoritis sampai 40 hari setelah pembuatan, namun sampai hari ke 80, ESI masih memiliki koefisien regresi yang mendekati 1 yang menunjukkan bahwa masih ada hubungan antara

potensial dengan log [CN⁻] sehingga dapat disimpulkan bahwa ESI masih bisa digunakan sampai 80 hari setelah pembuatan.

Tabel 4.6 Hubungan harga faktor Nernst terhadap waktu

waktu (hari)	Faktor Nernst	R ²
1	57,65	0,9998
2	56,5	0,9997
3	58,85	0,9994
4	58,15	0,9998
5	57	1
6	58,65	1
7	58,65	0,9979
15	57	0,9997
20	55,85	0,9987
30	54,35	0,9998
40	53,5	0,9994
50	46,35	0,991
60	46,15	0,9993
70	43,85	1
80	42,85	1

Berdasarkan Gambar 4.8, dapat diketahui bahwa secara umum terjadi penurunan faktor Nernst seiring dengan bertambahnya hari yang berarti bahwa sensitifitas ESI yang dihasilkan juga semakin menurun. Penurunan sensitifitas ESI ini disebabkan oleh terdegradasinya salah satu komponen membran. DBP memiliki parameter kelarutan paling kecil diantara semua komponen membran, yang berarti DBP kurang bersifat hidrofobik dan akan lebih mudah tertarik oleh air. Oleh sebab itu, mengakibatkan DBP akan menuju ke permukaan membran dan menutupi permukaan membran sehingga akan menghalangi terjadinya reaksi pertukaran ion yang selanjutnya akan mempengaruhi usia pakai.

Usia pakai sangat ditentukan oleh homogenitas membran. Apabila DBP perlahan-lahan terdistribusi dalam air maka lama kelamaan membran menjadi kurang homogen. Hal ini dapat menyebabkan kesensitivan ESI makin menurun sehingga berakibat pada harga faktor Nernst yang diperoleh.

4.3 Pengaruh Ion Asing dan pH terhadap Kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis

4.3.1 Pengaruh ion asing

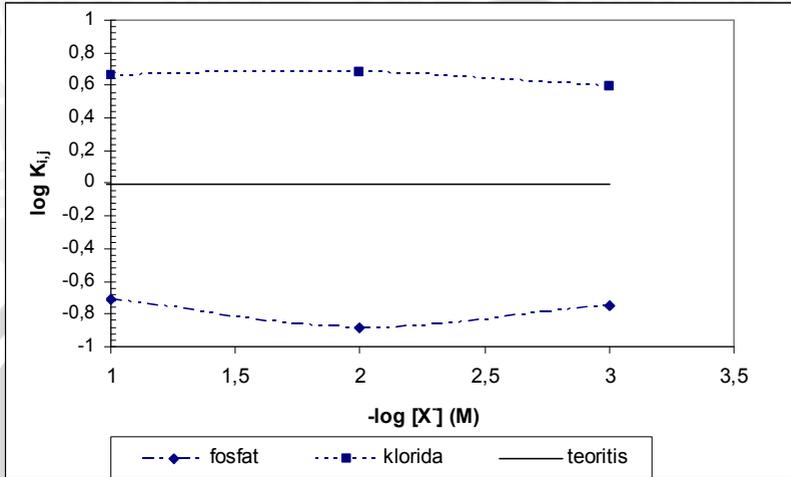
Pengaruh ion asing melalui penentuan harga koefisien selektifitas dilakukan dengan menggunakan metode larutan terpisah. Dalam metode ini pengukuran dilakukan pada larutan ion utama yaitu CN^- dan larutan ion asing yaitu PO_4^{3-} dan Cl^- secara terpisah pada masing-masing larutan dengan konsentrasi 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} . 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 4.3.

$$K_{\text{CN}^-, \text{X}^-}^{\text{pot}} = 10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{\text{slope}} \right)} \quad (4.3)$$

Hasil dari penentuan harga koefisien selektifitas ditunjukkan pada Tabel 4.7 dan Gambar 4.9. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.4.8.

Tabel 4.7 Harga koefisien selektifitas ($K_{\text{CN}^-, \text{X}^-}^{\text{pot}}$) ESI sianida tipe kawat terlapis terhadap ion asing $1.10^{-1} - 1.10^{-3}$ M dan ion utama sianida pada $1.10^{-1} - 1.10^{-3}$ M.

[CN ⁻] (M)	pCN	$K_{\text{CN}^-, \text{X}^-}^{\text{pot}}$ ESI sianida terhadap ion	
		Cl ⁻	PO ₄ ³⁻
1.10 ⁻¹	1	4,61 ± 1,79	1,94.10 ⁻¹ ± 4,6.10 ⁻³
1.10 ⁻²	2	4,86 ± 0,12	1,30.10 ⁻¹ ± 5,4.10 ⁻³
1.10 ⁻³	3	3,89 ± 0,33	1,77.10 ⁻¹ ± 11.10 ⁻³
Rata-rata ± SD $K_{\text{CN}^-, \text{X}^-}^{\text{pot}}$		4,45 ± 0,75	1,67.10 ⁻¹ ± 7.10 ⁻³



Gambar 4.9 Kurva pengaruh ion asing terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis

Data pada Tabel 4.7 menunjukkan bahwa ion Cl^- merupakan ion pengganggu karena koefisien selektifitas ion Cl^- terhadap ion CN^- memiliki harga lebih dari 1. ESI akan lebih selektif terhadap anion hidrofobik. Ion Cl^- bersifat lebih hidrofobik daripada ion CN^- sehingga respon ESI terhadap ion Cl^- akan lebih besar daripada respon ESI terhadap 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). Smith (1977) menyatakan bahwa ΔH°_{hyd} berbanding terbalik dengan jari-jari ion dan berbanding lurus dengan kuadrat kerapatan muatan. Maka dapat dinyatakan bahwa ΔH°_{hyd} 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. Hal itulah yang menyebabkan membran lebih mudah merespon anion Cl^- sehingga Cl^- digolongkan sebagai ion pengganggu terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis.

Ion PO_4^{3-} memiliki harga koefisien selektifitas yang kurang dari satu, sehingga dinyatakan bahwa ion PO_4^{3-} tidak mengganggu kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis. Hal itu disebabkan ion PO_4^{3-} bersifat lebih hidrofilik karena ion PO_4^{3-} memiliki muatan -3 . Akibatnya ion PO_4^{3-} kurang terekstrak ke membran sehingga ESI kurang merespon terhadap ion PO_4^{3-} . Berdasarkan data pada Tabel 4.7 dapat disimpulkan bahwa urutan selektifitas ESI sianida terhadap ion asing adalah $\text{Cl}^- > \text{CN}^- > \text{PO}_4^{3-}$. 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).

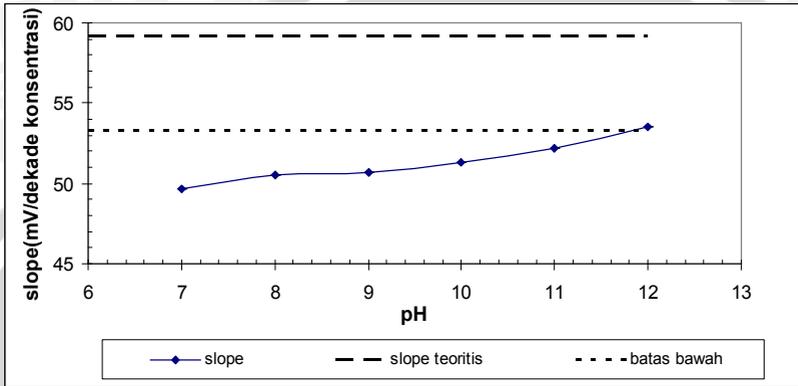
Gambar 4.9 menunjukkan bahwa konsentrasi tidak berpengaruh pada harga koefisien selektifitas. Hal ini dikarenakan pengukuran dilakukan melalui metode terpisah sehingga konsentrasi antara ion sianida dengan ion asing pada saat pengukuran adalah sama. Selain itu juga disebabkan oleh tidak adanya kompetisi antara ion utama dengan ion asing pada saat pengukuran karena pengukuran dilakukan secara terpisah.

4.3.2 Pengaruh pH

Pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat terlapis dilakukan dengan pengukuran potensial pada pH antara 7 – 12. Hal ini disebabkan karena pada saat kondisi pH asam atau $\text{pH} < 7$ maka ion sianida tidak lagi berada dalam larutan, tapi lepas sebagai gas HCN. Karena itu, pada $\text{pH} < 7$ tidak dilakukan pengukuran karena ion sianida sudah tidak terdapat dalam larutan yang mengakibatkan tidak ada ion sianida yang akan merespon oleh ESI.

Pengujian pengaruh pH dilakukan dengan penambahan buffer fosfat. Hasil pengujian pengaruh pH ditunjukkan dalam Gambar 4.10. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.4.7. Dari Gambar 4.10 ditunjukkan bahwa makin basa pH yang dikondisikan maka harga faktor Nernst makin mendekati teoritis. Moran, 1999, menyatakan bahwa ion sianida merupakan bentuk sianida bebas stabil yang dominan diatas pH sekitar 9 – 9,5. Sehingga dapat diketahui bahwa semakin basa pH larutan maka ion sianida dalam larutan akan semakin stabil. Hal ini akan

menyebabkan ion sianida dalam larutan akan direspon seluruhnya oleh ESI dan akan berpengaruh terhadap harga faktor Nernst yang dihasilkan.



Gambar 4.10 Pengaruh pH terhadap kinerja ESI sianida tipe kawat berlapis

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 4.4.



4.4 Aplikasi ESI sianida tipe kawat berlapis terhadap penentuan sianida dalam sampel gadung

Untuk mengaplikasikan ESI sianida yang telah dibuat maka ESI tersebut digunakan untuk pengukuran kadar sianida dalam sampel gadung yang merupakan salah satu sampel alam yang banyak mengandung sianida. Tetapi, penentuan kadar sianida dengan metode potensiometri menggunakan ESI sianida tipe kawat berlapis ini masih perlu dibandingkan dengan metode standart yaitu spektrofotometri UV. Hal ini dilakukan untuk mengetahui apakah kedua metode tersebut memberikan hasil yang tidak berbeda nyata, yang dapat

diperoleh melalui uji t yang perhitungannya ditunjukkan pada Lampiran L.5.2. Selain itu juga dilakukan penentuan presisi dan akurasi untuk mengetahui apakah kedua metode memiliki presisi dan akurasi yang sama.

Dari pengukuran sampel gadung menggunakan metode spektrofotometri UV dan potensiometri maka didapatkan data pada Tabel 4.8. Data selengkapnya ditunjukkan pada Lampiran L.4.9. – L.4.12. Dari hasil perhitungan kedua metode didapatkan presisi dan akurasi < 95 %. Hal tersebut membuktikan bahwa kedua metode memiliki akurasi dan presisi yang sama.

Berdasarkan perhitungan pada L.5.2, diperoleh t_{hitung} sebesar 2,25, yang selanjutnya dibandingkan dengan t_{tabel} pada $\alpha = 0,05$ dan derajat bebas = 2 yaitu 2,920. Dari hasil perbandingan diketahui bahwa bahwa $t_{hitung} < t_{tabel}$ 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 Perbandingan Hasil Pengukuran $[CN^-]$ pada Gadung Secara Potensiometri dan Spektrofotometri UV

Uraian	Potensiometri	Spektrofotometri UV
$[CN^-]$ terukur	$33,18 \pm 0,76$	$34,58 \pm 0,77$
% Akurasi	98,11	98,46
% Presisi	97,70	97,77

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa:

1. ESI sianida tipe kawat terlapis dengan konduktor elektronik Ag/AgCl yang memiliki karakteristik sifat dasar yang Nernstian dihasilkan pada waktu elektrolisis selama 1,5 menit.
2. Pembuatan ESI sianida tipe kawat terlapis dengan konduktor elektronik Ag/AgCl menghasilkan komposisi membran optimum pada komposisi perbandingan % berat aliquat336-sianida : PVC : DBP = 4 : 44 : 52.
3. ESI sianida tipe kawat terlapis dengan waktu prakondisi optimum 12 jam memiliki karakteristik, yaitu bersifat Nernst dengan 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. pH paling baik yang dapat digunakan untuk melakukan pengukuran adalah pH 12 dan dari kedua ion asing yang diuji yaitu Cl^- dan PO_4^{3-} , Cl^- dapat mengganggu pengukuran sedangkan PO_4^{3-} tidak mengganggu pengukuran.
4. 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 31,45 ppm, sedangkan dengan metode spektrofotometri UV sebesar 34,58 ppm.

5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya, perlu dibuat ESI sianida tipe kawat terlapis dengan membran berbahan aktif lain sehingga didapatkan ESI yang memiliki rentang konsentrasi yang lebih lebar dan limit deteksi yang lebih rendah.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, L.A., P.K.I. Yahya, K.W. Hapsari. 2006. Inovasi detektor iodium dengan metode potensiometri. http://dikti.go.id/pkm/pkmi_award_2006/pdf/pkmi06_047.pdf, tanggal akses : 21 Februari 2008.
- Ardakani, M., Zare, H.R., Nasirizadeh, N., Safari, J. 2004. Highly selective lead (II) membrane electrode based on new Oxim Phenyl 2-Keto Methyl Quinoline (OPKMQ). Department of chemistry. 49(4):228, 230.
- Astuti, M.D., 2008. Pengaruh ion asing, temperatur dan pH terhadap kinerja elektroda selektif ion nitrat tipe kawat terlapis untuk penentuan nitrat dalam buah tomat (*Solanum lycopersicum* L.). Draf Skripsi. Universitas Brawijaya. Malang. hal 25-26.
- Atikah. 1994. Pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif nitrat tipe kawat terlapis. Tesis Pasca Sarjana. ITB. Bandung.
- Bailey, P.L., 1976. Analysis with ion selective electrodes. Heyden and Son Ltd.. Britain. pp 35-36, 55-57.
- Bailey, P.L., 1983. Analysis with ion selective electrode. Heyden & Sons Ltd.. London. hal 20-24.
- Brian, M., 1997. Ion selective electrodes: measurement considerations. <http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/chem/ise.htm>. tanggal akses : 12 Oktober 2007.
- Cammann, K., 1979. Working with ion selective electrodes. Springer-Verlag. Berlin: 1-5.
- Chee, Lip Chew. 2005. Kajian kekonduksian ionik terhadap adunan elektrolit polimer pvc-getah asli terepoksi dan pvdg-getah asli terepoksi. <Http://Eprints.Utm.My/4212/1/Cheelipchewmsd2005ttt.Pdf>. tanggal akses : 22 april 2008.

Cognis, C., 2006. Aliquat 336. www.cognis.com. tanggal akses: 3 januari 2007.

DepKes R.I., 1989. Materia medika indonesia. jilid V. Dirjen POM. Jakarta..

Evans, A., 1991. Potentiometric and ion selective electrodes. John Willey & Sons. New York. 51.

Ewing, G.W., 1985. Instrumental methods of chemical analysis. 4th Ed. Mc Graw-Hill Co. New York. 44.

Fouskaki, M., and Nikolas, A.C. 2005. Thich membrane solid contact Ion Selective Electrode for the detection of lead at picomolar levels. *Anal. Chem.* March 15. 77(6):1780.

Freiser, H., H. James, G. Carmarck. 1972. Coated wire ion selective electrodes. *Anal. Chem.* 44(4):856-857.

Greenberg, A.E., J.C. Joseph, and J. David. 1981. Standard methods for the examination of water and wastewater. 15th Ed. American Public Healt Assosiation. Washington:367-375.

Gsianturi. 2002. Horas bung! Tak ada beras makanlah gadung!. <http://www.gizi.net/cgi-bin/berita/fullnews.cgi?newsid1024023069,63586,..>, tanggal akses : 19 Agustus 2008.

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

Isildak, I. 2000. All solid-state contact lead(II) ion-selective PVC membrane electrode using Dimethylene bis(4-methylpiperidinedithiocarbamate) neutral ionophore. *Turk. J. Chem.* April 24:392.

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

- Kusyati. 2003. Efek Pemberian Umbi Gadung (*Dioscorea hispida* Dennst) terhadap Struktur Histologi Lambung Tikus Putih (*Rattus norvegicus*). Skripsi. Universitas Negeri Semarang, Semarang.
- Laitinen, H. A., dan W. E. Harris. 1975. Chemical analysis 2rd Ed. Mc Graw – Hill. Kogakusha.
- 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 : 12 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, hidrogeologi. Geochemistry Golden. Colorado. USA. hal 7-12.
- Mulder, M., 1996. Basic principles of membrane technology. Klnwer Academic Publisher. Dordrecht.
- 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. Draft Skripsi. Universitas Brawijaya.Malang.
- 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?option=com_content&task=view&id=14475&Itemid=62., tanggal akses : 19 Agustus 2008.

Skoog, D. A., 1983. Ion exchange membranes. Ellis Horwood Limited Publishers. Chichester.

Skoog, D. A., Donald, M. W., dan James, H. 1990. Analytical Chemistry an Introduction. 5th 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.

Srianujata, S., W. R. White, T. Higuchi, dan L. A. Sternson. 1978. Direct potentiometric and titrimetric determination of methadone in urine with plastic electrodes selective for hydrophobic cations. *Anal. Chem.* 50(2)

Stradiotto, N. R., H. Yamanaka, dan M. V. B. Zanoni. 2003. *J. Braz. Chem. Soc.* 14(2): 159-173.

Thomas, J. D. R., 1985. Solvent polymeric membrane ion selective electrodes. *anal. Chim. Acta.*

Wang, J., 1994. Analytical electrochemistry. VCH Publishers, Inc., New York. 109

Vesely, J., W. Dalibor, dan S. Karel. 1978. Analysis with ion selective electrodes. Ellis Horwood limited Publishers. Chichester.

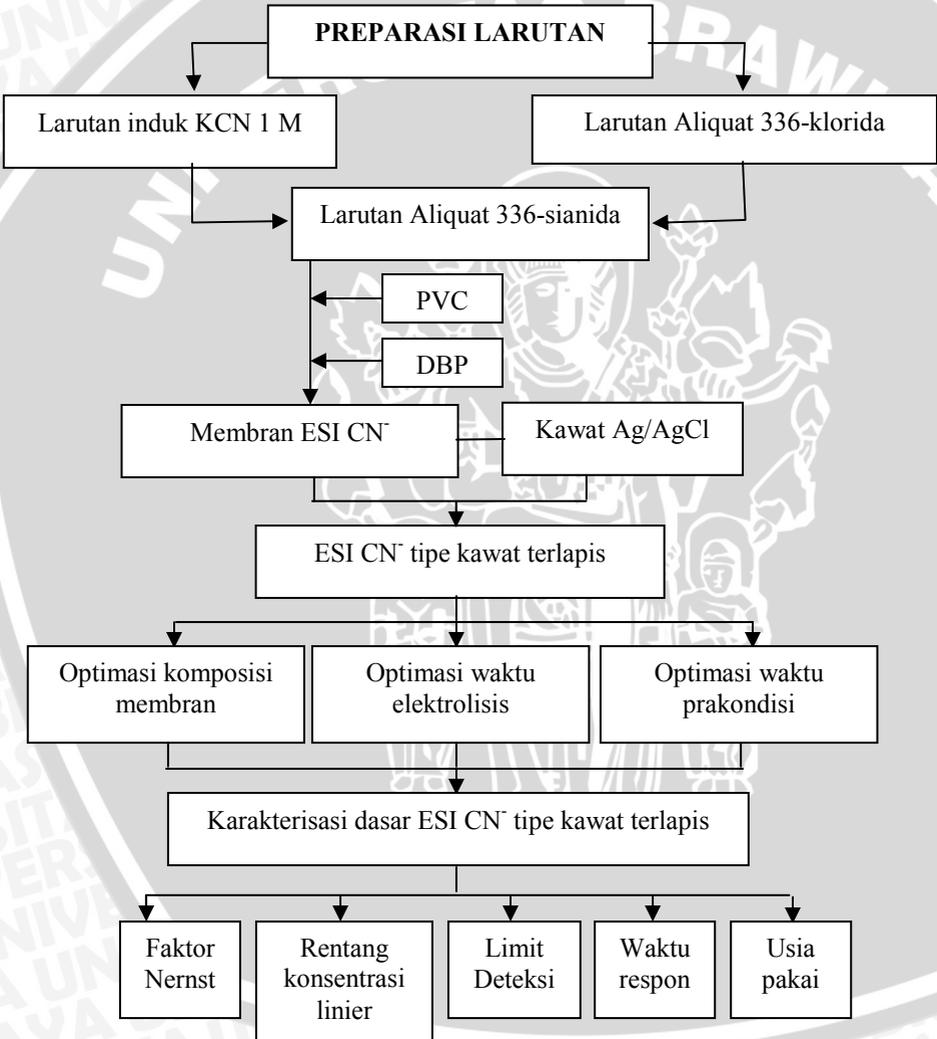
- Vetrida, M., 2008. Pengaruh konsentrasi D2EHPA terhadap kinerja elektroda selektif ion PbCl₄²⁻ tipe kawat terlapis untuk monitoring Pb dalam air minum. Draf Skripsi. Universitas Brawijaya. Malang. hal 33-34.
- Widarto, H.T., 2008. Bagaimana tumbuhan melindungi diri dari serangan serangga hama. http://ditjenbun.deptan.go.id/perlinbun/linbun/index.php?option=com_content&task=view&id=123&Itemid=26. tanggal akses : 6 November 2008.
- Williard, H., L. M. Linne, A. S. Frank, dan A. D. John. 1988. Instrumental methods of analysis 7th Ed. Wadsworth Publishing Company. California.
- Wroblewski, W., 2005. Ion selective electrodes. <http://www.csrg.ch.pw.edu.pl>. tanggal akses: 12 Oktober 2007.
- Wygladacs, K. 2006. Solid-state sensors, Warsaw University of Technology, Department of Analytical Chemistry. Poland. <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/solid.>, tanggal akses : 10 Juni 2006.
- Yulianingsih, S., 2007. Pembuatan dan karakterisasi elektroda selektif ion sulfida berbasis Ag/Ag₂S. Draf Skripsi. Universitas Brawijaya. Malang. hal 10. 13. 47.

LAMPIRAN

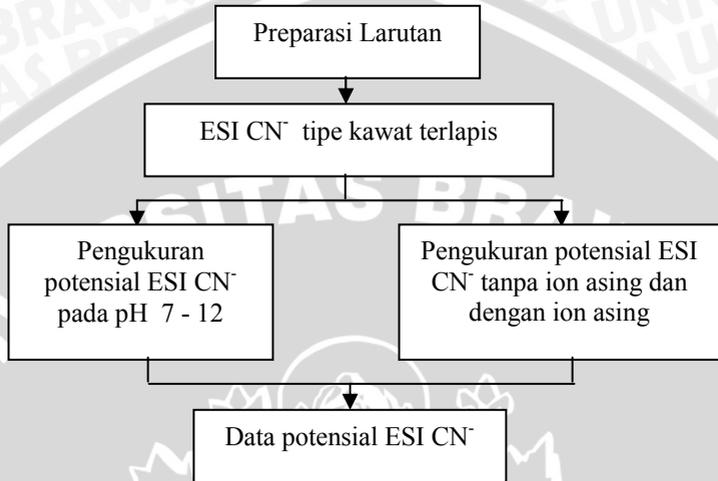
Lampiran 1

TAHAPAN KERJA

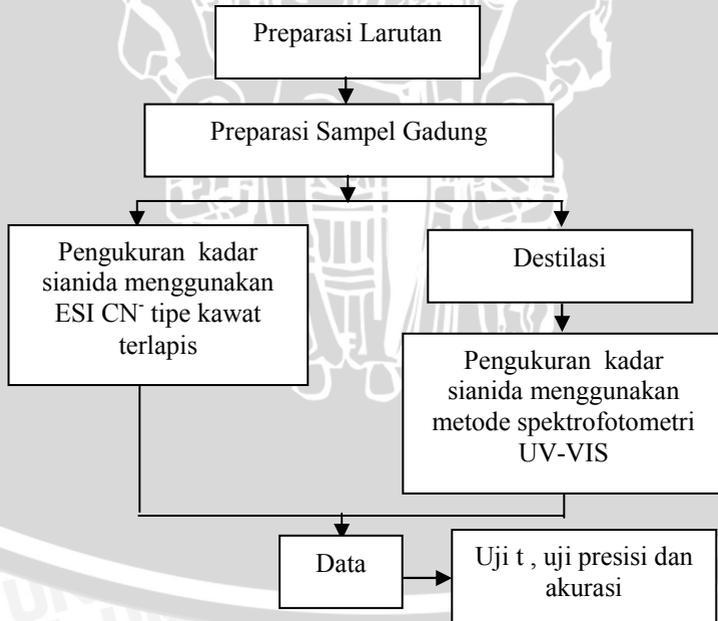
L.1.1 Pembuatan dan Karakterisasi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis dengan Ag/AgCl sebagai Konduktor



L.1.2 Pengaruh pH dan Ion Asing terhadap Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis



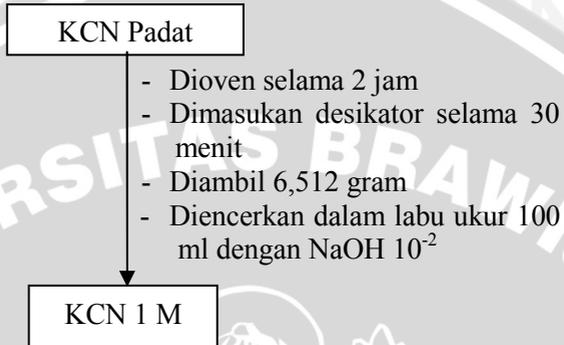
L.1.2 Aplikasi ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis pada Penentuan Sianida dalam Gadung



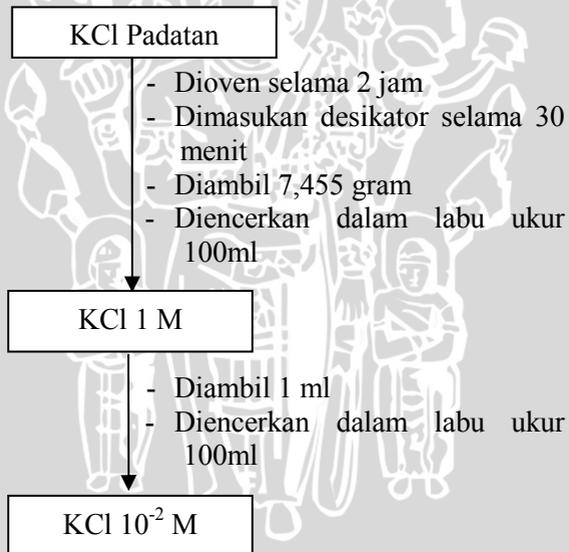
Lampiran 2

SKEMA KERJA

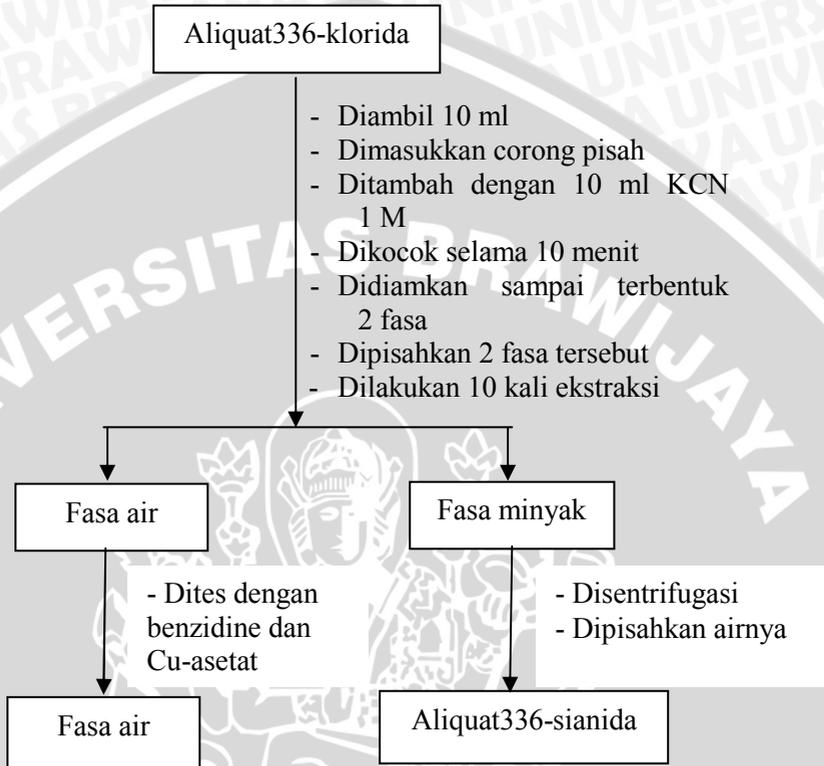
L.2.1 Pembuatan Larutan Induk 100 ml KCN 1 M



L.2.2 Pembuatan Larutan KCl 10^{-2} M

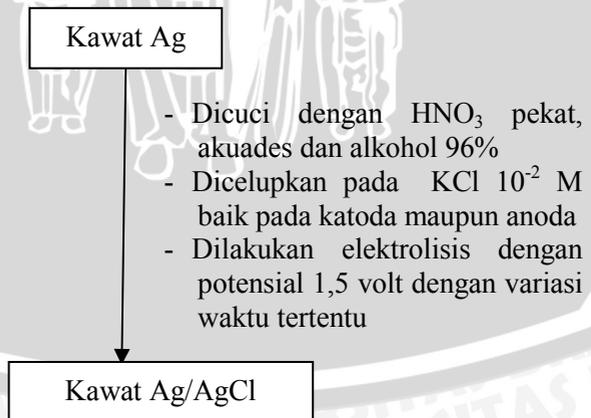


L.2.3 Pembuatan Aliquat336-sianida

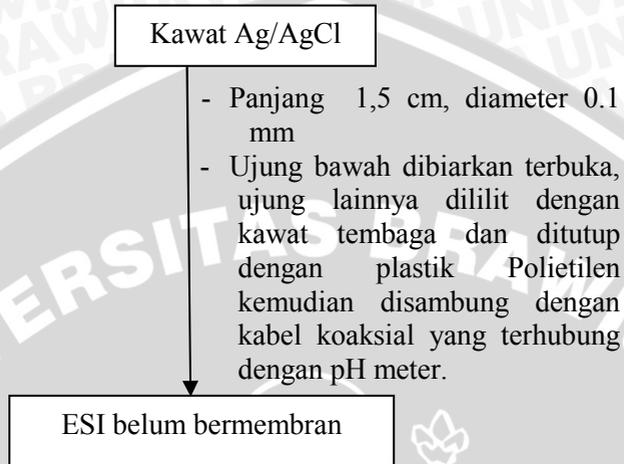


L.2.4 Pembuatan Elektroda

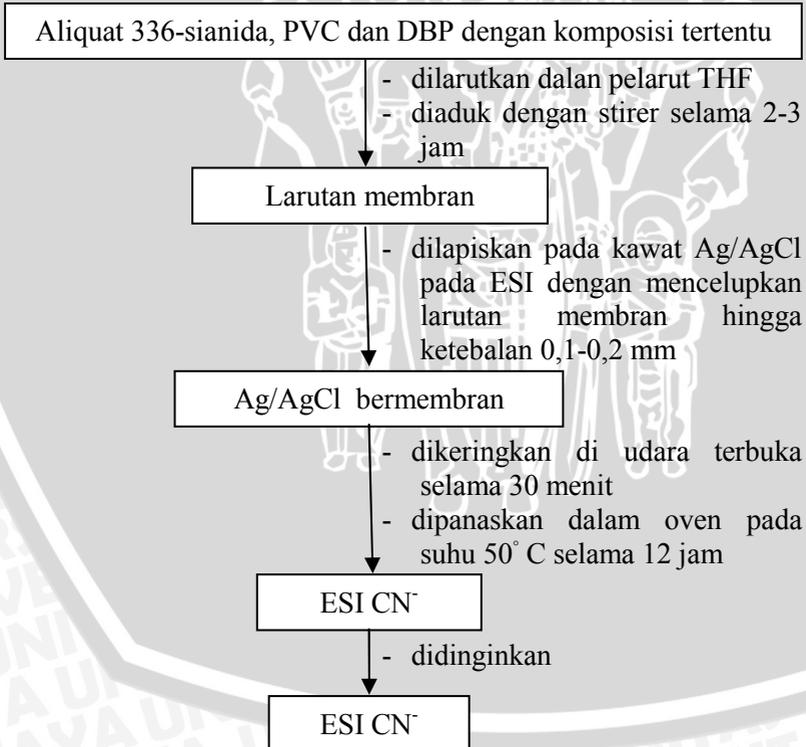
L.2.4.1 Pembuatan Ag/AgCl



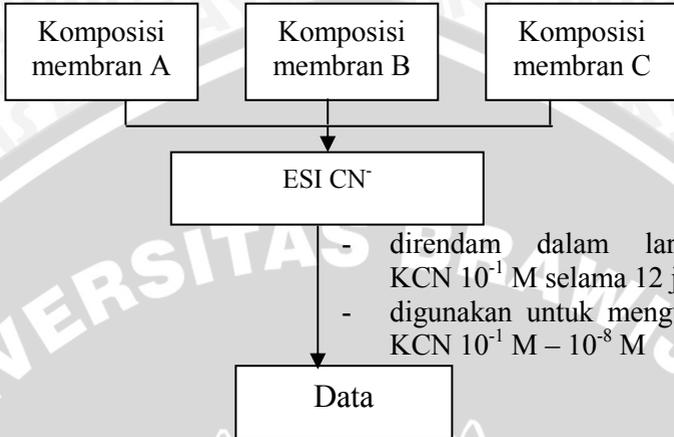
L.2.4.2 Pengkonstruksian Badan Elektroda



L.2.4.3 Pembuatan Membran dan ESI CN⁻ Tipe Kawat Terlapis

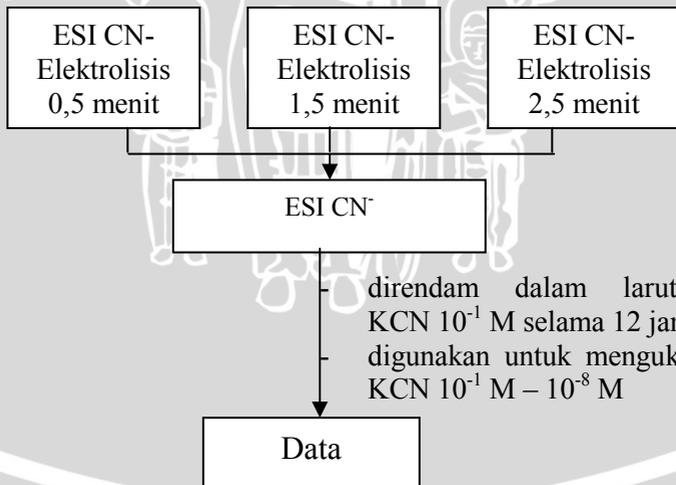


L.2.4.4 Optimasi Komposisi Membran

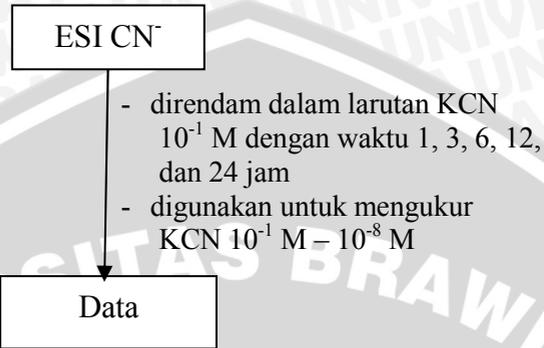


Komposisi membran	Berat yang ditimbang (gram)			THF yang ditambahkan (ml)
	Aliquat 336-sianida	PVC	DBP	
A	0,15	0,9	1,95	9
B	0,12	1,2	1,68	9
C	0,12	1,32	1,56	9

L.2.4.5 Optimasi Waktu Elektrolisis

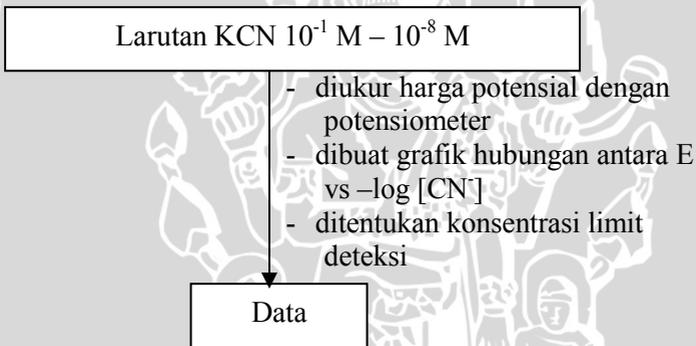


L.2.4.6 Optimasi Waktu Prakondisi

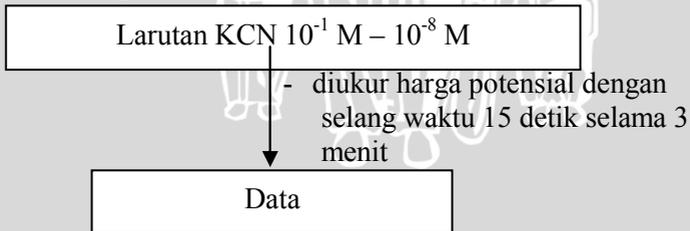


L.2.5 Karakterisasi dasar ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

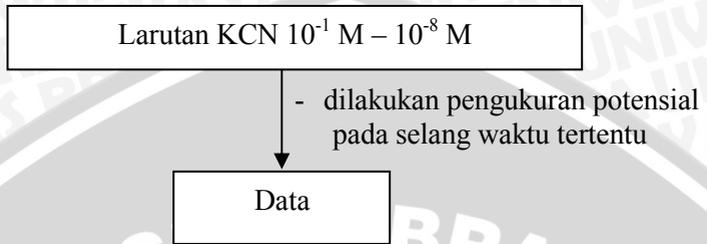
L.2.5.1 Faktor Nernst, Rentang Konsentrasi Linier, dan Limit Deteksi



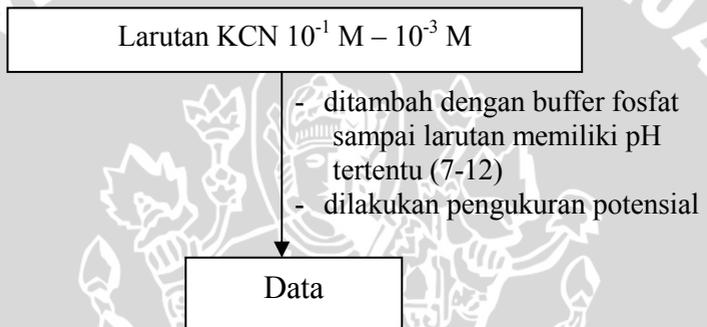
L.2.5.2 Waktu Respon



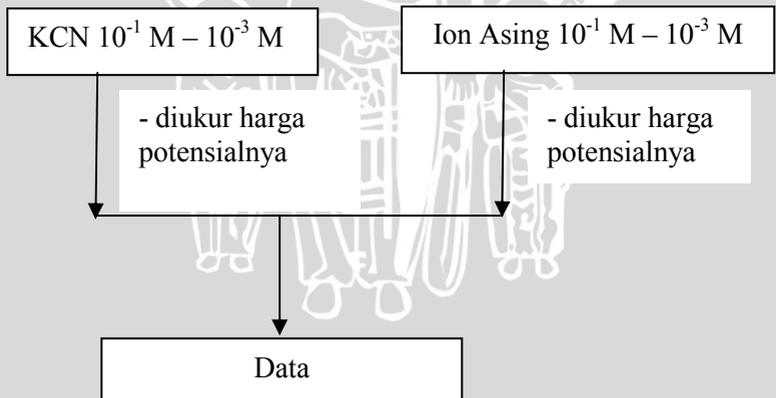
L.2.5.3 Usia Pakai



L.2.6 Pengaruh pH

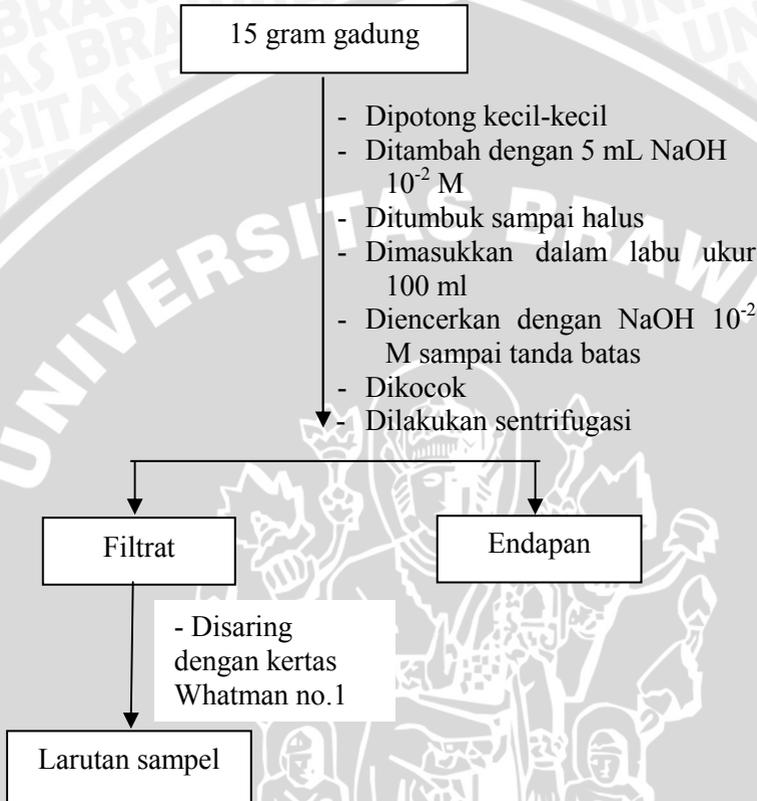


L.2.7 Koefisien Selektifitas

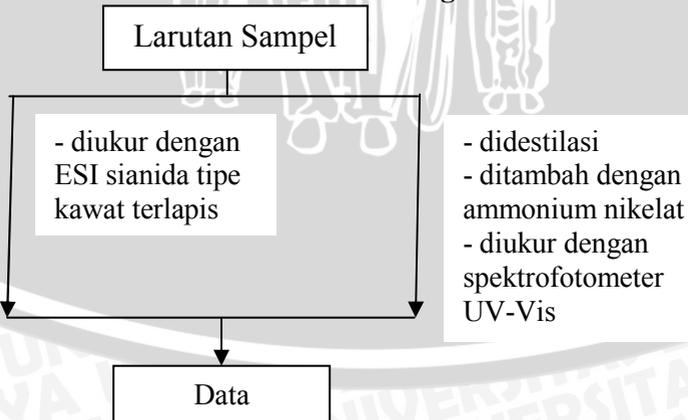


L.2.8 Aplikasi ESI Sianida pada Sampel Gadung

L.2.8.1 Preparasi Sampel



L.2.8.2 Penentuan Kadar Sianida dalam Gadung



Lampiran 3

PERHITUNGAN DAN PEMBUATAN LARUTAN

L.3.1 Perhitungan dan Pembuatan Larutan KCN 1 M

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

Jadi berat KCN yang ditimbang sebesar 6,512 g

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

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

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

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN 10^{-2} M dari KCN 10^{-1} M maka :

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

Dipipet 2,5 mL KCN 10^{-1} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN 10^{-3} M dari KCN 10^{-2} M maka :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\V_1 \times 10^{-2} M &= 25 \text{ mL} \times 10^{-3} M \\V_1 &= 2,5 \text{ mL}\end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KCN 10^{-2} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN 10^{-4} M dari KCN 10^{-3} M maka :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 10^{-3} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 10^{-4} \text{ M} \\ V_1 &= 2,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KCN 10^{-3} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN 10^{-5} M dari KCN 10^{-4} M maka :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 10^{-4} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 10^{-5} \text{ M} \\ V_1 &= 2,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KCN 10^{-4} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN 10^{-6} M dari KCN 10^{-5} M maka :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 10^{-5} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 10^{-6} \text{ M} \\ V_1 &= 2,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KCN 10^{-5} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN 10^{-7} M dari KCN 10^{-6} M maka :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 10^{-6} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 10^{-7} \text{ M} \\ V_1 &= 2,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KCN 10^{-6} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan KCN 10^{-8} M dari KCN 10^{-7} M maka :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 10^{-7} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 10^{-8} \text{ M} \\ V_1 &= 2,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL KCN 10^{-7} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.2 Perhitungan dan Pembuatan Larutan KCl 10^{-2} M

- mol KCl = $M \times V$
= $1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L}$
= 0,1 mol
- massa = $\text{mol} \times M_r$
= $0,1 \text{ mol} \times 74,55 \text{ g/mol}$
= 7,455 g

Jadi berat KCl yang ditimbang untuk membuat 100 ml KCl 1 M adalah sebesar 7,455 g

- Untuk membuat 100 mL larutan KCl 10^{-2} M dari KCl 1 M maka :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 1 \text{ M} &= 100 \text{ mL} \times 10^{-2} \text{ M} \\ V_1 &= 1 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dipipet 1 mL KCl 1 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.3 Perhitungan dan Pembuatan Larutan H_3PO_4 1 M

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 14,83 \text{ M} &= 100 \text{ mL} \times 1 \text{ M} \\ V_1 &= 6,7 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Untuk membuat 25 mL larutan H_3PO_4 10^{-1} M dari H_3PO_4 1 M maka :

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

Dipipet 2,5 mL H_3PO_4 1 M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan H_3PO_4 10^{-2} M dari H_3PO_4 10^{-1} M maka :

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

Dipipet 2,5 mL H_3PO_4 10^{-1} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan H_3PO_4 10^{-3} M dari H_3PO_4 10^{-2} M maka :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 10^{-2} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ M} \\ V_1 &= 2,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL H_3PO_4 10^{-2} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.4 Perhitungan dan Pembuatan Larutan NaCl 1 M

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

Jadi berat NaCl yang ditimbang sebesar 5,844 g

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

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

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

- Untuk membuat 25 mL larutan NaCl 10^{-2} M dari NaCl 10^{-1} M maka :

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

Dipipet 2,5 mL NaCl 10^{-1} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

- Untuk membuat 25 mL larutan NaCl 10^{-3} M dari NaCl 10^{-2} M maka :

$$\begin{aligned}
 V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\
 V_1 \times 10^{-2} \text{ M} &= 25 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ M} \\
 V_1 &= 2,5 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Dipipet 2,5 mL NaCl 10^{-2} M kemudian dimasukkan dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

L.3.5 Perhitungan dan Pembuatan Larutan NaOH 0,1 M

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

Jadi berat NaOH yang ditimbang sebesar 3,997 g

L.3.7 Contoh perhitungan konversi ppm sianida dalam larutan KCN 0,1 M

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

L.3.8 Contoh perhitungan harga parameter kelarutan bahan membran

- Pada komposisi membran C:

$$\begin{aligned}d_m &= (W_{PVC} \times d_{PVC}) + (W_{DBP} \times d_{DBP}) \\ &= (0,44 \times 9,41 \text{ (kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}) + (0,52 \times 9,3 \text{ (kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}) \\ &= 8,976 \text{ (kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2} \\ d_e - d_m &= 9,5 \text{ (kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2} - 8,976 \text{ (kal.cm}^{-3}\text{)}^{1/2} \\ &= 0,5236\end{aligned}$$

L.3.9 Contoh perhitungan berat dari bahan komponen membran yang digunakan

Pada komposisi membran C, membran dibuat sebanyak 3 gram, dengan berat masing-masing komponen seperti perhitungan berikut:

- Berat Aliquat336-sianida = %berat aliquat x berat membran
= 4% x 3 g
= 0,12 gram
- Berat DBP = % berat DBP x berat membran
= 52% x 3 g
= 1,32 gram
- Berat PVC = % berat PVC x berat membran
= 44% x 3 g
= 1,56 gram

Lampiran 4

DATA HASIL PENELITIAN

L.4.1 Data Optimasi Komposisi Membran

Tabel L.4.1 Hasil Penentuan Komposisi Optimum Membran

Komposisi Membran	% berat			Slope (mV/ dekade)
	Aliquat 336-sianida	PVC	DBP	
A	5	30	65	34,28
B	4	40	56	54,5
C	4	44	52	58,85

[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) pada komposisi membran		
		A	B	C
1.10 ⁻¹	1	-234,6	-252	119,3
1.10 ⁻²	2	-204,6	-165,3	180,7
1.10 ⁻³	3	-178,6	-112	237
1.10 ⁻⁴	4	-129	-130,3	236,7
1.10 ⁻⁵	5	-129	-131	236,3
1.10 ⁻⁶	6	-125,6	-137	239,7
1.10 ⁻⁷	7	-130	-138,3	238,7
1.10 ⁻⁸	8	-140	-141,7	241,3
Faktor Nernst		34,28	54,5	58,85

L.4.2 Data Optimasi Waktu Elektrolisis

Tabel L.4.2 Hasil Penentuan Waktu Elektrolisis Optimum

[CN] (M)	pCN	E (mV) pada waktu elektrolisis		
		0,5 menit	1,5 menit	2.5 menit
1.10^{-1}	1	-153	-174,7	-49
1.10^{-2}	2	-112,3	-115,3	0,7
1.10^{-3}	3	-76,3	-63	54
1.10^{-4}	4	-75,3	-99	61
1.10^{-5}	5	-65,7	-120,7	57
1.10^{-6}	6	-61,7	-124,7	56,3
1.10^{-7}	7	-56	-118	57,7
1.10^{-8}	8	-68	-123,3	51,3
Faktor Nernst		38,5	55,85	51,5

L.4.3 Data Optimasi Waktu Perendaman

Tabel L.4.3 Hasil Penentuan Waktu Perendaman Optimum

[CN] (M)	E (mV) ESI sianida pada perendaman				
	1 jam	3 jam	6 jam	12 jam	24 jam
1.10^{-1}	22,7	50	30	-174,7	-144,7
1.10^{-2}	72	85,3	81,3	-115,3	-128
1.10^{-3}	119,7	125	126	-63	-120,7
1.10^{-4}	138,7	134	116	-99	-104
1.10^{-5}	144	142,7	114,3	-120,7	-98,7
1.10^{-6}	142	140,7	108	-124,7	-93,3
1.10^{-7}	142,3	147,7	95	-118	-93,3
1.10^{-8}	133,3	144,3	100,7	-123,3	-98,3
Faktor Nernst	48,5	37,5	48	55,85	42

L.4.4 Tabel Persamaan Nernst tiap selang waktu 1 hari selama 7 hari pertama

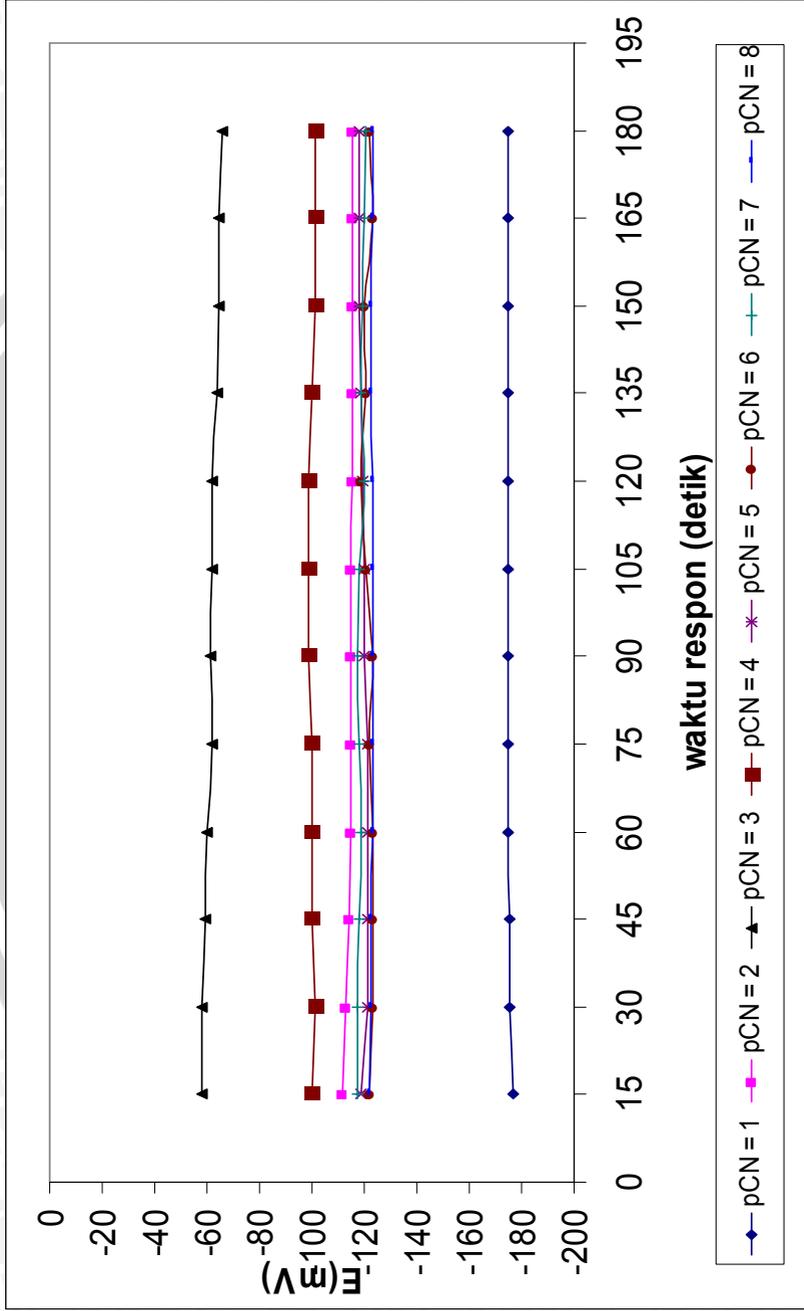
t (hari)	Persamaan Nernst
1	$E = 56,8 + 57,65 \log a_{\text{sianida}}$
2	$E = 61,8 + 56,5 \log a_{\text{sianida}}$
3	$E = 61,3 + 58,85 \log a_{\text{sianida}}$
4	$E = 16,9 + 58,15 \log a_{\text{sianida}}$
5	$E = 18,9 + 57 \log a_{\text{sianida}}$
6	$E = 32,3 + 58,65 \log a_{\text{sianida}}$
7	$E = 52,4 + 58,65 \log a_{\text{sianida}}$



L.4.5 Data Penentuan Waktu Respon

Tabel L.4.5 Hasil penentuan waktu respon

No.	[CN ⁻] (M)	E (mV) ESI sianida tipe kawat terlapis pada waktu (s)												
		15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180	
1	1.10 ⁻¹	-176,7	-175,7	-175,3	-175	-174,7	-174,7	-174,7	-174,7	-174,7	-174,7	-174,7	-174,7	-174,7
2	1.10 ⁻²	-111,3	-112,7	-114,3	-114,7	-115	-115	-115	-115,3	-115,3	-115,3	-115,3	-115,3	-115,3
3	1.10 ⁻³	-58	-58,3	-59,3	-60,3	-61,7	-61,3	-62	-62	-63,7	-64,3	-64,3	-64,3	-66
4	1.10 ⁻⁴	-100,3	-101,3	-99,7	-99,7	-99,7	-98,7	-98,7	-99	-100,3	-101	-101,3	-101,3	-101
5	1.10 ⁻⁵	-118,7	-121,3	-121	-121,3	-121,3	-120,3	-120	-119,3	-118,7	-118,3	-118,3	-118,3	-118,3
6	1.10 ⁻⁶	-121,7	-123,3	-123	-123	-122	-123,3	-120,7	-119	-120,7	-120	-123	-123	-122
7	1.10 ⁻⁷	-117,7	-117,3	-118,3	-119	-118	-117,7	-118	-120	-119	-119,3	-120,3	-120,3	-120,7
8	1.10 ⁻⁸	-121,7	-122,3	-122,7	-123	-123,3	-123	-123	-123	-122,7	-122,7	-123	-123	-123,3



L.4.6 Data Faktor Nernst terhadap Fungsi Waktu (hari)

Tabel L.4.6 Hasil Penentuan Usia Pakai

No.	waktu (hari)	E (mV) ESI sianida pada konsentrasi KCN								Faktor Nernst	R ²
		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	1	114	173	229	249	248	247	232,7	233,7	57,65	0,9998
2	2	117,7	176	230,7	240,3	244,3	245	232,7	235	56,5	0,9997
3	3	119,3	180,7	237	236,7	236,3	239,7	238,7	241,3	58,85	0,9994
4	4	110	169,7	226,3	239,3	234,3	234,3	225	230	58,15	0,9998
5	5	75,7	133,3	189,7	198,7	197,7	200	195,3	202,7	57	1
6	6	90,7	150	208	211,3	211	211	206,7	210,3	58,65	1
7	7	74	137,3	191,3	203	208,7	210	203,3	200,3	58,65	0,9979
8	15	-137,3	-78,7	-23,3	-11,3	5	16,7	0	-5	57	0,9997
9	20	-174,7	-115,3	-63	-99	-120,7	-124,7	-118	-123,3	55,85	0,9987
10	30	-265,7	-210	-157	-155,3	-144	-135,3	-137	-139,3	54,35	0,9998
11	40	-192,3	-141	-85,3	-78,3	-59,3	-47,3	-49,7	-50,3	53,5	0,9994
12	50	-179	-125	-86,3	-75	-64	-63	-75	-75,3	46,35	0,991
13	60	-169	-120,7	-76,7	-62,7	-50,3	-51,7	-52,7	-46,3	46,15	0,9993
14	70	-139	-94,7	-51,3	-39	-27,7	-26,7	-25,3	-24	43,85	1
15	80	-155,7	-112,7	-70	-64,3	-50,3	-42,7	-43	-38,7	42,85	1

L.4.7 Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.7 Hasil Penentuan Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI Sianida

No.	[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida pada pH					
			7	8	9	10	11	12
1	1.10 ⁻³	3	270 ± 1	266 ± 0	262,3 ± 0,58	273 ± 0,58	266,3 ± 0,58	266,3 ± 0,58
2	1.10 ⁻²	2	236,3 ± 0,58	221 ± 1	217 ± 1	222 ± 1	220 ± 1	212,7 ± 0,58
3	1.10 ⁻¹	1	170,7 ± 0,58	165 ± 1	161 ± 1,7	171 ± 0,58	162 ± 1	159,3 ± 0,58
4	Slope		49,67 ± 0,58	50,5 ± 0,5	50,67 ± 1,04	51,33 ± 0,76	52,17 ± 0,58	53,5 ± 0,5

L.4.8 Pengaruh Ion Asing terhadap Kinerja ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.8.1 Harga Potensial ESI Sianida

NO	[CN ⁻] (M)	pCN	E (mV) ESI sianida tipe kawat terlapis pada larutan			
			CN ⁻	Cl ⁻	CN ⁻	PO ₄ ³⁻
1	1.10 ⁻¹	1	-265,7	-224,3	225,7	186,3
2	1.10 ⁻²	2	-210	-172,7	283	234
3	1.10 ⁻³	3	-157	-125	336,3	294,7

Tabel L.4.8.2 Harga Koefisien Selektifitas ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

NO	[CN ⁻] (M)	pCN	K_{CN^-, X^-}^{pot}		ESI sianida terhadap ion		Log K_{CN^-, X^-}^{pot}	
			Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻
1	1.10 ⁻¹	1	4,61 ± 1,79	1,94.10 ⁻¹ ± 4,6.10 ⁻³	0,66	-0,71		
2	1.10 ⁻²	2	4,86 ± 0,12	1,30.10 ⁻¹ ± 5,4.10 ⁻³	0,68	-0,88		
3	1.10 ⁻³	3	3,89 ± 0,33	1,77.10 ⁻¹ ± 11.10 ⁻³	0,59	-0,75		
4	Rata-rata ± SD	K_{CN^-, X^-}^{pot}	4,45 ± 0,75	1,67.10 ⁻¹ ± 7.10 ⁻³				

Contoh Perhitungan Harga Koefisien Selektifitas

$$K_{CN^-, X^-}^{pot} = 10^{\left(\frac{E_2 - E_1}{54,35} \right)}$$

$$= 10^{\left(\frac{-224,3 - (-265,7)}{54,35} \right)}$$

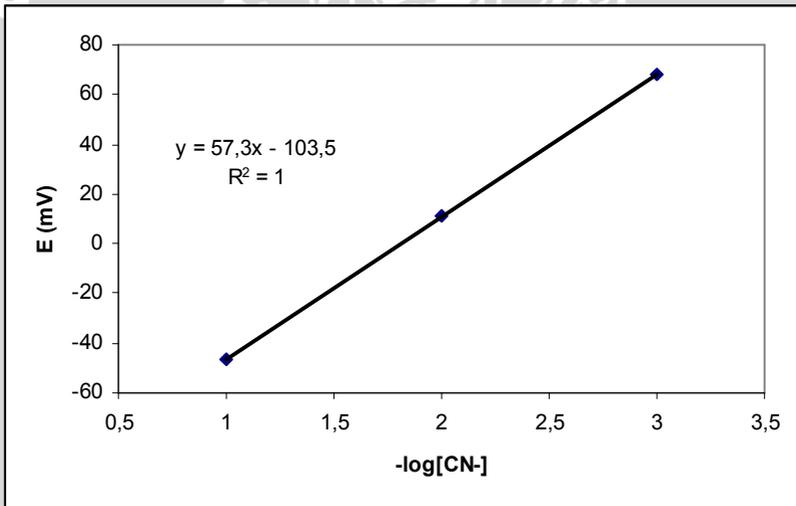
$$= 4,61$$



L.4.9 Data kurva baku secara potensiometri menggunakan ESI sianida tipe kawat terlapis

Tabel L.4.9 Hasil Pengukuran Sianida dengan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis untuk Kurva Baku

[CN ⁻] (M)	p[CN ⁻]	E(mV) rata rata
1.10 ⁻³	3	68,3
1.10 ⁻²	2	11,3
1.10 ⁻¹	1	-46,3
Slope		57,3
Intersep		-103,5
R ²		1

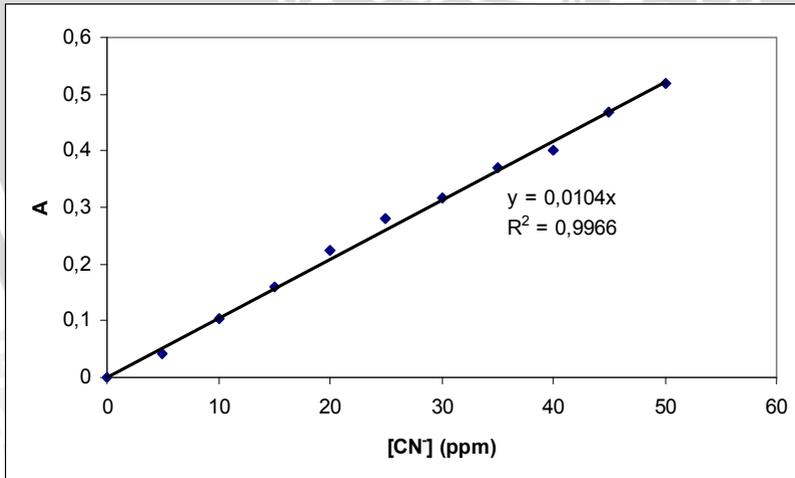


Gambar L.4.8 Kurva Baku Pengukuran Sianida secara Potensiometri

L.4.10 Data kurva baku secara spektrofotometri UV

Tabel L.4.10 Hasil Pengukuran Sianida dengan spektrofotometer UV untuk Kurva Baku

[CN ⁻] (ppm)	Absorbansi
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 Sianida secara Spektrofotometri

L.4.11 Data Pengukuran Sianida secara Potensiometri menggunakan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.11 Pengukuran sampel gadung secara potensiometri (3 kali pengukuran)

No.	E(mV)	[CN ⁻] terukur (M)	[CN ⁻] terukur (ppm)
1	62	$1,29 \cdot 10^{-3}$	33,62
2	62	$1,29 \cdot 10^{-3}$	33,62
3	63	$1,24 \cdot 10^{-3}$	32,30
Rata-rata	63,7	$1,28 \cdot 10^{-3}$	33,18
S	0,58	$2,94 \cdot 10^{-5}$	0,76
% Kesalahan	1,89		
% Akurasi	98,11		
% Koefisien Variansi	2,30		
% Presisi	97,70		

L.4.12 Data Pengukuran Sianida secara Spektrofotometri menggunakan ESI Sianida Tipe Kawat Terlapis

Tabel L.4.12 Pengukuran sampel gadung secara potensiometri (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		
% Akurasi	98,46		
% Koefisien Variansi	2,23		
% Presisi	97,77		

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

- Awal + 1 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari2}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{56,8 - 61,8}{1} \right) mV / hari \\ &= - 5 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 2 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari3}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{56,8 - 61,3}{2} \right) mV / hari \\ &= - 2,25 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 3 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^{\circ} &= \left(\frac{E^{\circ}_{awal} - E^{\circ}_{hari4}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{56,8 - 16,9}{3} \right) mV / hari \\ &= 13,3 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 4 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= \left(\frac{E^\circ_{\text{awal}} - E^\circ_{\text{hari5}}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{56,8 - 18,9}{4} \right) mV / \text{hari} \\ &= 9,47 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 5 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= \left(\frac{E^\circ_{\text{awal}} - E^\circ_{\text{hari6}}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{56,8 - 32,267}{5} \right) mV / \text{hari} \\ &= 4,91 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Awal + 6 hari

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= \left(\frac{E^\circ_{\text{awal}} - E^\circ_{\text{hari7}}}{t} \right) \\ &= \left(\frac{56,8 - 52,367}{6} \right) mV / \text{hari} \\ &= 0,74 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Rata-rata perubahan ΔE° sebagai fungsi waktu adalah

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= \left(\frac{-5 - 2,25 + 13,3 + 9,47 + 4,91 + 0,74}{6} \right) mV / \text{hari} \\ &= 3,53 \text{ mV/hari}\end{aligned}$$

- Persamaan Nernst sebagai fungsi waktu yang diperoleh adalah

$$\Delta E^\circ = (56,8 + 3,53t) \text{ mV/hari}$$

L.5.2 Uji t

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

$$S^2 = \frac{|(3 - 1)0,76^2 + (3 - 1)0,77^2|}{3 + 3 - 2}$$

$$S^2 = \frac{2,34}{4}$$

$$S^2 = 0,58$$

$$S = 0,76$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{0,76 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = \frac{|31,45 - 34,58|}{0,76 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}}$$

$$t = 2,25$$

