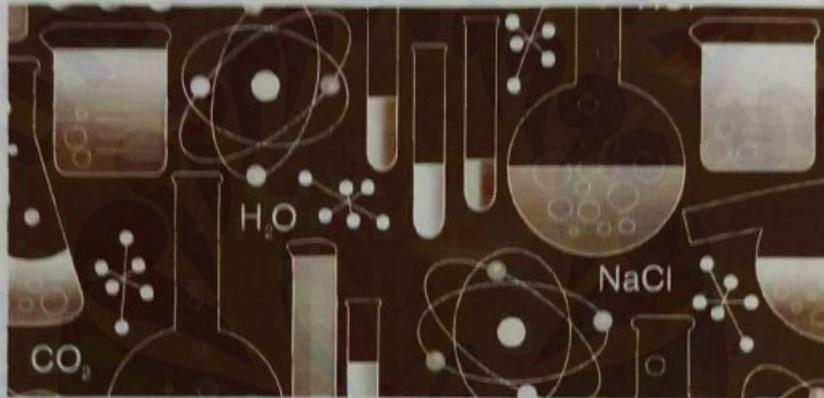




ISBN : 978-979-98117-8-3

## SEMINAR NASIONAL KIMIA

Tanggal 26 November 2011, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta



### TEMA :

**Peranan Pendidikan Kimia, Penelitian dan Industri  
dalam Pembentukan Karakter**

Diterbitkan oleh :

Jurusan Pendidikan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Negeri Yogyakarta



# PROSIDING

ISBN : 978-979-98117-8-

## SEMINAR NASIONAL KIMIA

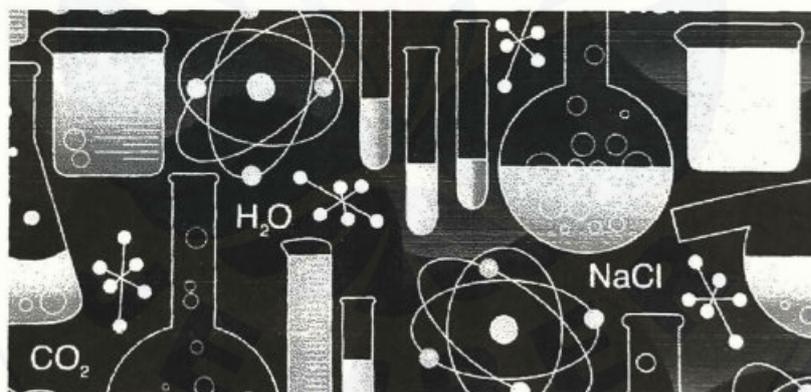
Tanggal 26 November 2011, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

Tim Editor :

1. Dyah Purwaningsih, M.Si.
2. Erfan Priyambodo, M.Si.
3. Sulistyani, M.Si.
4. Marfuatun, M.Si.

Tim Reviewer :

1. Prof. Dr. Nurfina Aznam, Apt.
2. Prof. AK Prodjosantoso, Ph.D.
3. Prof. Dr. Indyah Sulistyarto, M.S.
4. Prof. KH Sugiyarto, Ph.D.
5. Togu Gultom, M.Pd., M.Si.



**TEMA :**

**Peranan Pendidikan Kimia, Penelitian dan Industri  
dalam Pembentukan Karakter**

Diterbitkan oleh :

Jurusan Pendidikan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Negeri Yogyakarta

## ANALISIS ION $CN^-$ DENGAN METODE REVERSE FLOW INJECTION ANALYSIS (FIA)

Tri Mulyono<sup>1</sup>, Asnawati<sup>1</sup>, dan Siti Oliani<sup>2</sup>

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember<sup>1,2)</sup>

### ABSTRAK

*Reverse Flow Injection Analysis* merupakan suatu metode analisis sistem alir terbalik yaitu dengan cara menyuntikkan sejumlah volume *carrier* ke dalam suatu aliran sampel. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi sianida terhadap respon elektroda selektif ion  $CN^-$  dalam mendeteksi ion  $CN^-$  secara *Reverse Flow Injection Potentiometry*, mengetahui pengaruh laju alir terhadap respon elektroda selektif ion  $CN^-$  dalam mendeteksi ion  $CN^-$  secara *Reverse Flow Injection Potentiometry*, mengetahui kriteria pengukuran secara potensiometri dengan elektroda selektif ion  $CN^-$ . Hasil menunjukkan bahwa laju alir optimum yang diterapkan pada sistem FIA dengan kecepatan pompa peristaltik 90% PWM. Sianida memberikan respon yang linier pada konsentrasi 0,1 ppm hingga 100 ppm dengan nilai regresi 0,993, limit deteksi 0,02 ppm, sensitivitas 44,39 dan reproduisibilitas 0,04%-0,28%.

**Kata Kunci:** *Reverse Flow Injection Analysis*, Elektroda Selektif Ion Sianida, Potensiometri, pompa peristaltic

### PENDAHULUAN

Sianida adalah zat beracun yang secara alami ada di alam karena suatu aktifitas metabolisme dari tumbuhan (*synthesise cyanoglycosides*) dan mikroorganisme (*cyanobacterium Anacystis nidulans* dan bacterium *Chromobacterium violaceum*). Sianida bersifat sangat reaktif yang berdampak negatif terhadap makhluk hidup, yakni mengganggu fungsi hati, pernafasan, dan menyebabkan kerusakan tulang. Sianida ditemukan pada rokok, asap kendaraan bermotor, dan makanan seperti bayam, bambu, kacang, tepung tapioka dan singkong (Effendi, 2003).

Salah satu detektor yang bisa dikembangkan untuk analisis sianida adalah detektor elektrokimia. Detektor elektrokimia yang umum digunakan adalah amperometri dan potensiometri. Amperometri merupakan metode elektroanalisis skala mikro yang mengkaji informasi tentang analit berdasarkan pengukuran arus sebagai fungsi potensial (Jeffrey *et al.*, 1991). Potensiometri merupakan bagian dari teknik analisis elektrokimia, dimana beda potensial dua elektroda (elektroda indikator dan elektroda pembanding) yang tidak terpolarisasi diukur pada kondisi arus mendekati nol (Khopkar, 1990) yang bertujuan untuk mendapatkan informasi analitik tentang komposisi kimia dari larutan (Kellner *et al.*, 1998). Potensiometri bersifat selektif dan sensitif terutama untuk penentuan senyawa-senyawa organik yang dapat mengionisasi (Zielinska *et al.*, 2004). Pengembangan detektor potensiometri belum banyak dilakukan sebagaimana detektor elektrokimia yang lainnya seperti amperometri, konduktometri, dan voltametri (Nagels *et al.*, 2004). Hal ini merupakan peluang dan tantangan yang menarik mengingat detektor potensiometri merupakan salah satu metode yang mampu bekerja dalam *range* deteksi yang luas (Situmorang *et al.*, 1999).

*Flow Injection Analysis* adalah suatu teknik aliran secara langsung dan sesuai untuk analisis otomatis secara cepat pada sampel cair (Skoog, 1992). Prinsip pelaksanaan *Flow Injection Analysis* adalah pemasukan sampel, dispersi sampel terkontrol, dan waktu yang reproduisibel dalam sistem. Sampel memasuki aliran sebagai satu-kesatuan bersama reagen membentuk suatu zona, kemudian larutan ini menuju detektor (Kennedy, 1990). Pencampuran sampel dengan reagen dalam aliran terjadi terutama disebabkan oleh proses difusi terkontrol dan terjadi reaksi kimia. Detektor

### Prosedur Penelitian

#### Pembuatan Larutan

a. Larutan induk standar

Larutan standar standar (CN) dibuat dari kalium standar yang memiliki massa molekul relatif 56 g/mol. Sebanyak 2,15 g kalium standar dilarutkan ke dalam *beaker glass* 50 ml, kemudian dipindah ke dalam labu ukur 1000 ml dan ditambahkan aquades sampai tanda batas sehingga diperoleh larutan standar 1000 ppm.

b. Larutan standar standar

Larutan standar standar dibuat dengan mengencerkan larutan induk menjadi larutan standar standar dengan konsentrasi 0,1 ppm, 1 ppm, 10 ppm, dan 100 ppm.

c. Larutan ISAB Natrium Hidroksida

Larutan ini dibuat dengan melarutkan 4 g natrium hidroksida dalam 10 ml aquades ke dalam labu ukur 10 ml sehingga diperoleh larutan NaOH 10M.

#### Parameter Pengamatan dalam Sistem RFI

a. Respon Elektroda Terhadap Perubahan Laju Alir

Konsentrasi yang digunakan adalah 10 ppm dan variasi laju alirnya adalah 60% PWM, 70% PWM, 80% PWM, 90% PWM, dan 100% PWM. Sebanyak 100 ml larutan CN 10 ppm dimasukkan dalam gelas kimia dan dialirkan dengan pompa peristaltik satu. Kemudian larutan NaOH 10 M sebanyak 2% (v/v) diinjeksikan dengan pompa peristaltik dua dengan p dan t tertentu. ISAB diinjeksi pada saat potensial sampel stabil. Respon yang dihasilkan akan direkam oleh komputer dan diolah menjadi data. Dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali.

b. Respon Konsentrasi Standar Terhadap Respon Elektroda

Konsentrasi standar yang digunakan adalah 0,1 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, dan 1000 ppm. ISAB yang digunakan adalah natrium hidroksida (NaOH) dengan konsentrasi 10 M. Volume injeksi reagen sebesar 2% v/v dan laju alir yang digunakan adalah laju alir optimum.

Respon yang dihasilkan akan direkam oleh komputer dan diolah menjadi data. Dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali untuk masing-masing konsentrasi standar, dilanjutkan dengan membuat kurva kalibrasi. Respon elektroda ion standar terhadap larutan standar standar dievaluasi dengan beberapa parameter linier *range*, limit deteksi, sensitivitas, dan reproduibilitas diamati dan dianalisis.

#### Kriteria Pengukuran Analitik

a. Daerah Linier

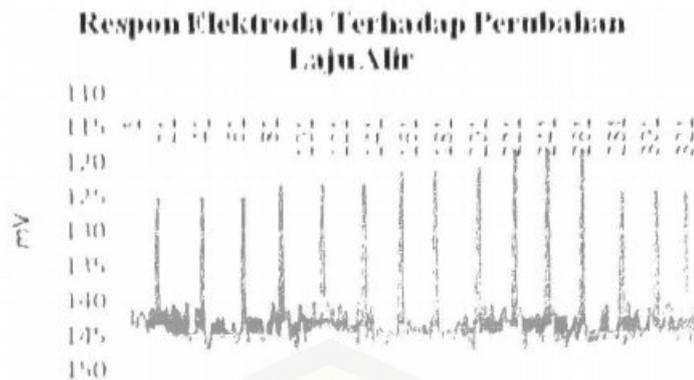
Daerah linier dapat digambarkan dari kurva kalibrasi dengan memplotkan antara sumbu x dan y, dimana sumbu x adalah konsentrasi standar dan sumbu y adalah potensial yang dihasilkan. Konsentrasi standar yang digunakan adalah 0,1 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, dan 1000 ppm. Respon yang linier ditunjukkan melalui persamaan garis sebagai berikut :

$$y = bx + a$$

dimana b adalah kemiringan dari kurva kalibrasi (slope) dan a adalah perpotongan terhadap sumbu y (Caulcutt, 1995).

b. Limit Deteksi

Salah satu karakteristik dari sensor adalah kemampuannya untuk mendeteksi konsentrasi suatu analit. Semakin kecil konsentrasi yang bisa dideteksi, semakin baik



Gambar 2. Respon elektroda terhadap perubahan laju alir

Pengaturan kecepatan pompa peristaltik yang digunakan yaitu PWM (*Pulse Width Modulation*). Penggunaan PWM dapat mempermudah dalam mengatur kecepatan yang diinginkan. Secara umum PWM adalah sebuah cara untuk memanipulasi lebar sinyal atau tegangan yang dinyatakan dengan pulsa dalam suatu periode, yang akan digunakan untuk mentransfer data pada telekomunikasi ataupun mengatur tegangan sumber yang konstan untuk mendapatkan tegangan rata-rata yang berbeda (Anonim, 2008). Tegangan rata-rata inilah yang merupakan tegangan *output* yang menentukan kecepatan rotasi pompa.

Hasil penelitian diketahui bahwa kenaikan laju alir akan meningkatkan respon elektroda terhadap sianida sampai batas tertentu. Laju alir optimum sianida dalam sistem *Reverse Flow Injection Potentiometry* adalah sebesar 0,026 mL/sekon dengan kecepatan 90% pwm.

Respon elektroda cenderung kecil pada laju alir dibawah 90% pwm yang ditunjukkan pada gambar 4.2, hal ini dimungkinkan ketika laju alir diperkecil maka respon elektroda tidak optimal akibat terlalu lamanya proses dispersi. Beda potensial yang dihasilkan diperoleh pada saat membran kontak dengan larutan sianida, bahan aktif membran akan mengalami disosiasi menjadi ion-ion bebas pada antarmuka membran dengan larutan sianida. Ion sianida yang berada dalam larutan dapat menembus batas antarmuka membran dengan larutan yang tidak saling campur, sehingga terjadi reaksi pertukaran ion dengan ion bebas pada sisi aktif membran sampai mencapai kesetimbangan elektrokimia. Kesetimbangan elektrokimia akan menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran dengan larutan.

Respon elektroda menurun ketika laju alir dinaikkan lebih dari 90% pwm dari gambar 2. Laju alir yang terlalu cepat menyebabkan zona sampel untuk mengalir melalui elektroda terlalu cepat sehingga kesetimbangan potensial di elektroda tidak optimal, hal ini disebabkan respon elektroda dikendalikan oleh kecepatan reaksi di permukaan elektroda selektif ion sianida.

#### **b. Respon Elektroda Terhadap Perubahan Konsentrasi Sianida**

Optimasi konsentrasi sianida diukur menggunakan laju alir optimum yaitu 90% pwm dengan variasi konsentrasi 0,1 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, dan 1000 ppm. Hasil penelitian menunjukkan respon elektroda selektif ion sianida linier pada konsentrasi 0,1-100 ppm. Potensial rata-rata yang dihasilkan berdasarkan variasi konsentrasi yaitu pada konsentrasi 0,1 ppm potensial yang dihasilkan sebesar -31,199 mV, pada konsentrasi 1 ppm potensial yang dihasilkan sebesar -65,594 mV, pada konsentrasi 10 ppm potensial yang dihasilkan sebesar -119,905 mV, pada konsentrasi 100 ppm potensial yang dihasilkan sebesar -160,888 mV, dan pada konsentrasi 1000 ppm potensial yang dihasilkan sebesar -290,960 mV.

## d. Reprodusibilitas

Reprodusibilitas merupakan suatu kemampuan elektroda dalam memberikan output yang sama ketika diberikan input yang tetap setelah sistem di reset ulang. Nilai setiap pendekatan untuk satu kali pengulangan atau lebih yang berbeda adalah 95 % (Caulcut, 1995). Reprodusibilitas dapat dinyatakan sebagai koefisien variasi (Kv) yang menunjukkan tingkat kesalahan pengukuran akibat pengulangan. Reprodusibilitas elektroda dalam mendeteksi sampel dikatakan baik apabila nilai Kv (koefisien variasi) kurang dari 5%.

Tabel 2. nilai Kv sianida dengan metode sistem batch dan alir

konsentrasi	Sistem Batch		Sistem Alir	
	SD	Kv	SD	Kv
0,1	0,604	2,04%	0,089	0,28%
1	0,055	0,08%	0,067	0,10%
10	0,554	0,46%	0,094	0,08%
100	0,506	0,31%	0,058	0,04%

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai koefisien variasi (Kv) terendah pada sistem alir dari pengukuran kalibrasi ini adalah 0.04% pada konsentrasi 100 ppm dan Kv tertinggi sebesar 0.28% pada konsentrasi 0,1 ppm. Nilai Kv terendah pada sistem batch sebesar 0,08% dan Kv tertinggi sebesar 2.02%. Hal tersebut berarti dalam 100 kali pengukuran dilakukan kesalahan sebanyak 0 hingga 2 kali. Berdasarkan data penelitian dapat disimpulkan bahwa potensial yang dihasilkan bersifat reprodusibel terhadap variasi konsentrasi.

## Kesimpulan

Berdasarkan hasil percobaan yang diperoleh maka dapat ditarik beberapa kesimpulan, yaitu sebagai berikut :

1. Semakin besar konsentrasi sianida maka semakin negatif potensial yang dihasilkan pada analisis sistem alir dan sistem batch.
2. Kenaikan laju alir akan meningkatkan respon elektroda terhadap sianida sampai batas tertentu. Laju alir optimum sianida dalam sistem *Reverse Flow Injection Potentiometry* adalah sebesar 0,026 mL/sekon pada kecepatan 90% pwm.
3. Analisis sianida dalam sistem *Reverse Flow Injection Potentiometry* memiliki kelinieran sebesar 0,993, limit deteksi sebesar 0,02 ppm dan reprodusibilitas sebesar 0,28% sampai 0,04%.

## Daftar Pustaka

1. Anonim. 2008. *Pengaturan Kecepatan PWM*. <http://www.8051projects.net/pulse-width-modulation/introduction.php>. [ 6 maret 2011].
2. Anonim. 2007. *FIALab Instruments Leads in Flow Injection Technology*. [http://www.directindustry.com/FIALab\\_instruments/ins084.htm](http://www.directindustry.com/FIALab_instruments/ins084.htm) [20 juni 2010].
3. Anonim. 2008. *LabVIEW*. <http://www.ni.com/LabVIEW/> [25 oktober 2010].

secara kontinyu merekam parameter absorban, potensial elektroda, atau parameter-parameter fisik lainnya sebagai hasil yang diterima dari perubahan sampel setelah aliran terjadi (Christian, 1994).

Analisis sianida secara *Flow Injection Potentiometry* merupakan suatu teknik deteksi yang menggabungkan metode potentiometri dengan sistem alir terbalik (*Reverse Flow Injection Analysis*). Penggunaan *Reverse Flow Injection Analysis* untuk deteksi sianida masih jarang digunakan. Padahal menggunakan alat ini mempunyai beberapa keuntungan antara lain operasinya yang mudah, kecepatan dalam menganalisis, serta keakuratan dan ketelitiannya lebih terjamin.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan Penelitian

#### Alat

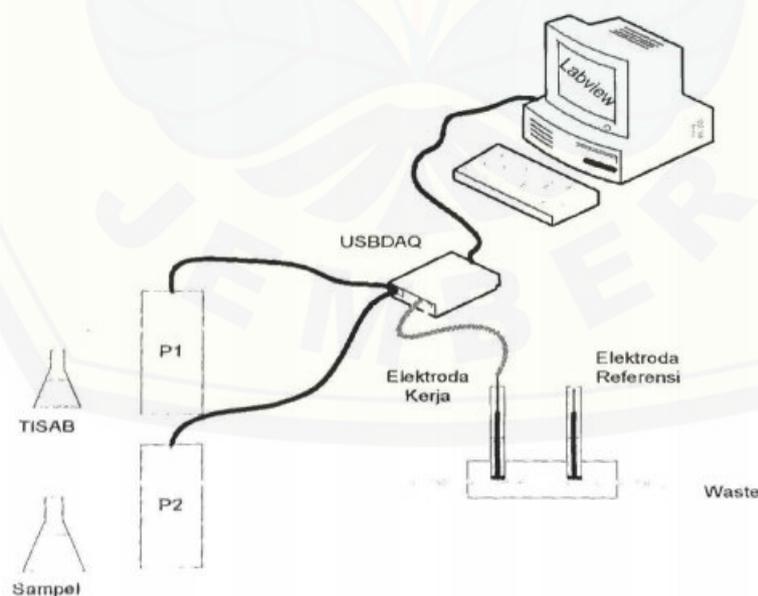
- Peralatan gelas
- pH meter Jenway
- roller pompa dan driver motor
- software Labview 8<sup>TM</sup>
- computer
- elektroda ELIT CN<sup>-</sup> 1178
- elektroda pembanding Orion

#### Bahan

- larutan standart sianida (KCN),
- natrium hidroksida (NaOH),
- aquades

### Desain Instrumen *Flow Injection Potentiometry* (FIP)

Analisis sianida secara *Reverse Flow Injection Potentiometry* merupakan suatu teknik analisis yang menggabungkan metode analisis sistem alir terbalik (*Reverse Flow Injection Analysis*) dan potensiometri dimana dua elektroda digunakan (elektroda kerja dan elektroda pembanding) untuk merespon adanya sinyal sianida yang berupa loncatan potensial. Elektroda kerja yang digunakan adalah elektroda selektif ion sianida dan elektroda orion sebagai elektroda pembanding. Sistem *Flow Injection Potentiometry* dirangkai seperti gambar:



Gambar 1 Desain analisis sianida secara RFIP

karakteristik sensor tersebut. Limit deteksi atau batas identifikasi adalah kuantitas atau konsentrasi terkecil dari suatu analit yang masih dapat ditentukan atau dideteksi. Batas deteksi biasanya dinyatakan dalam mikrogram ( $\mu\text{g}$ ) atau gamma (Svehla, 1985).

c. Sensitivitas

Sensitivitas dinyatakan sebagai slope dari kurva yang diperoleh dengan range tertentu (Miller dan Miller, 1991). Menurut aturan IUPAC, sensitivitas yang dinyatakan dengan slope merupakan sensitivitas kurva. Kateman (1993) menyatakan sensitivitas sebagai rasio perubahan sinyal tiap unit perubahan konsentrasi analit. Nilai sensitivitas yang besar berarti bahwa perubahan konsentrasi yang kecil dari analit dapat memberikan respon yang berarti.

d. Reprodusibilitas

Reprodusibilitas merupakan suatu kemampuan elektroda dalam memberikan output yang sama ketika diberikan input yang tetap setelah sistem di reset ulang. Diharapkan pada pengulangan percobaan yang dilakukan akan dihasilkan limit antar percobaan yang sekecil mungkin, (Caulcutt, 1995). Hasil pengulangan dapat dinyatakan sebagai koefisien variasi dari simpangan induk. Dalam analisa kimia biasanya memiliki  $K_v$  dibawah 5 %, maksudnya dalam 100 kali ulangan hanya terdapat 5 kali kesalahan.

$$K_v = \left[ \frac{SD}{x} \right] \times 100 \%$$

Dimana : SD = standart deviasi,  $x$  = signal rata-rata sampel dan  $K_v$  = koefisien variasi (Miller dan Miller, 1991).

Standart deviasi (SD) yaitu suatu perhitungan tentang perkiraan seberapa jauh kesalahan yang mungkin terjadi dari suatu pengukuran (Christian, 1994). Semakin besar simpangan baku atau standart deviasi yang dimiliki sekumpulan data hasil pengukuran, berarti data tersebut semakin tidak seragam. Jika standar deviasi sama dengan nol, artinya data tersebut benar-benar seragam (semua data memiliki nilai yang sama).

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

Dimana :  $x$  = potensial yang dihasilkan,  $\bar{x}$  = potensial rata - rata, dan  $n$  = jumlah pengulangan

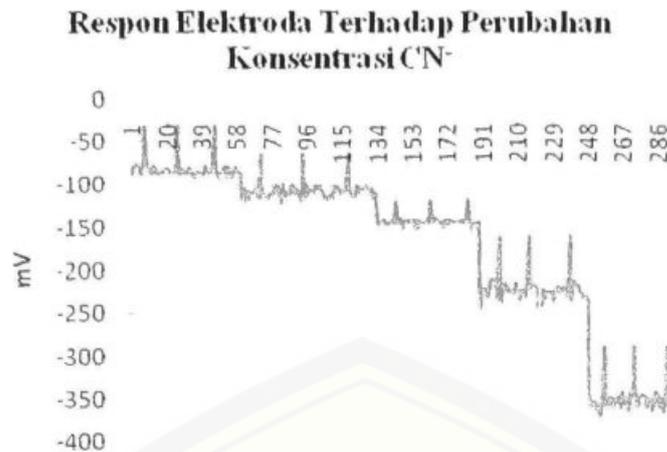
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### 1. Kondisi Optimum Analisis Sianida

Optimasi dilakukan dengan menggunakan beberapa parameter, antara lain: optimasi laju alir (*flow rate*) dan konsentrasi sianida.

#### a. Respon Elektroda Terhadap Perubahan Laju Alir

Tahap optimasi laju alir digunakan konsentrasi 10 ppm. Laju alir divariasikan menjadi 60 pwm, 70 pwm, 80 pwm, 90 pwm dan 100 pwm.



Gambar 3. Respon elektroda terhadap perubahan konsentrasi sianida

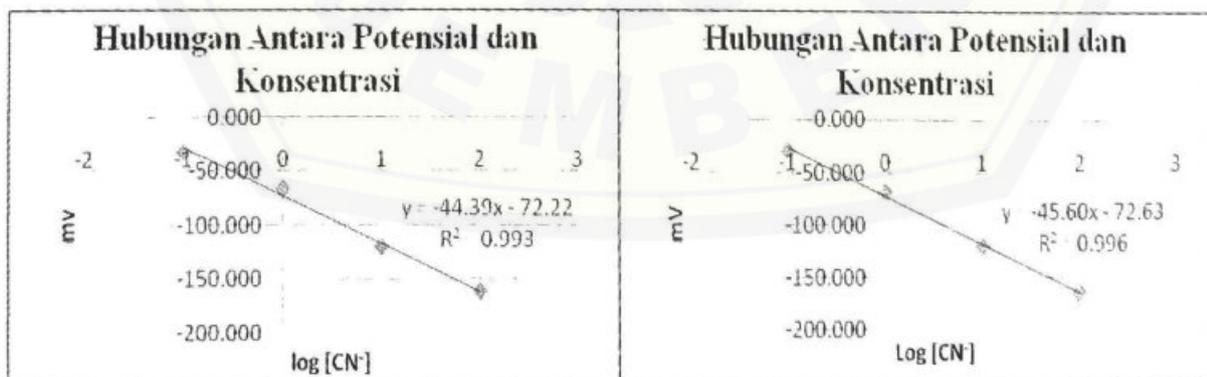
Data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa semakin besar konsentrasi sianida maka semakin negatif potensial yang dihasilkan. Kemudian data yang dihasilkan dimasukkan ke dalam persamaan Nernst untuk mendapatkan harga potensial sianida. Berikut adalah persamaan Nernst :

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log [CN^-]$$

Tabel 1 Data hasil perhitungan dari persamaan Nernst

konsentrasi	Potensial sianida (mV)
0,1	-31,139
1	-65,594
10	-119,964
100	-161,007
1000	-291,137
Koefisien korelasi	0.993

Data yang diperoleh dibuat kurva antara log konsentrasi sianida dengan potensial sianida.



Gambar 4. Grafik hubungan antara log konsentrasi sianida dengan potensial sianida pada (a) sistem alir dan (b) sistem batch

Kurva 4. memperlihatkan bahwa hubungan antara log konsentrasi sianida dengan potensial sianida yang didapatkan dari persamaan Nernst diperoleh persamaan  $y = -44,39x - 72,22$  dan nilai regresi

4. Baheshti, Saeed S., dan Amini, Mohammad K. 2007. *A Simple and Selective Flow-Injection Potentiometric Method for Determination of Iodide Based on a Coated Glassy Carbon Electrode Sensor*. Department of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, I. R. Iran.
5. Calatayud, J. 2003. *Flow Injection Analysis Of Pharmaceuticals: Automation in Laboratory*. USA: Taylor & Francis.
6. Calcuut, R. 1995. *Statistic For Analytical Chemist*. London: Chapman and Hall.
7. Christian, G. 1994. *Analytical Chemistry*. Canada: John Willey and Son Inc.
8. Eiggins, B.R. 2002. *Chemical Sensors and Biosensors*. England: John Willey and Sons, Inc.
9. Hansen dan Ruzicka. 1989. *Flow Injection Enzymatic Assays*. Anal.Chim. Acta.
10. Kennedy, J. 1990. *Analytical Chemistry: Principel, 2<sup>nd</sup> edition*. Sounders College Publishing.
11. Miller dan Miller. 1991. *Statistika Untuk Kimia Analitik Edisi Kedua*. Bandung: Penerbit ITB.
12. Sawyer, D.T., Sobkowiak dan Robert, Jr. 1995. *Electrochemistry for Chemis 2<sup>nd</sup> edition*. Canada John Willey and Sons Inc.
13. Skoog, D.A and Leary, J.J. 1992. *Principle of Instrumental Analysis*. New York: Sounders College Publishing.
14. Trojanowicz, Marck. 2008. *Advances In Flow Injection Analysis*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.kGaA.