

STUDI PERBANDINGAN METODE SENSOR KIMIA SERAT
OPTIK UNTUK PENENTUAN CN BERBASIS REAGEN
KERING $\text{Ni}(\text{Br-PADAP})_2/\text{PVC}$ DENGAN METODE
SPEKTROSKOPI BIASA

S K R I P S I



Milik UPT Perpustakaan
UNIVERSITAS JEMBER

Dilajukan Untuk Memenuhi Persyaratan Penyelesaian Program Sarjana Sains
Jurusan Kimia Pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember



Hadiah
Pembelian
Terima : Tgl, 27 AUG 2003
No. Induk

S
Klass
540.1
MAI
S

Oleh :

Tri Maisara

NIM 981810301057

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER

2003

MOTTO

Sikap Mental yang Positif Berakar dalam Kepercayaan Diri yang Jernih,

Tenang, Senta Jujur

(John C. Maxwell)

***Fakta Apapun yang Kita Hadapi Tidaklah Sepenting Sikap Kita
Terhadapnya, karena itulah yang Menentukan Apakah Kita Sukses
atau Gagal***

(Norman Vincent Peale)

***Sembilan Puluh Persen dari Mereka yang Gagal Sesungguhnya Tidak
Kalah, ...Hanya Saja Mereka Menyerah***

(Jones Salk)

Siapa Kita Adanya Ditentukan oleh Apa yang Berulang-ulang Kita Perbuat.

Jadi Kesempurnaan Bukanlah Sikap Melainkan Kebiasaan

(Zig Ziglar)

***Rasa Syukur adalah yang Terkecil dari Segala Kebajikan, tetapi Sikap Tidak
Bersyukur adalah yang Terparah dari Segala Kejahatan***

(Dale Carnegie)

Sesungguhnya Orang-orang yang Beriman dan Mengerjakan Amal Saleh

Mereka itu adalah Sebaik-baik Makhluk

(Albayyinah : 7)

PERSEMBAHAN

Sebagai rasa terimakasih yang tak terhingga , karya ini kupersembahkan untuk :

Allah S.W.T dan **Nabi Muhammad S.A.W** yang telah melimpahkan rahmat, hidayah, dan bimbingannya kepadaku.

Ayah dan **Ibuku** tercinta atas doa dan segala pengorbanannya baik moril maupun materiil selama mendidik dan merawatku sejak aku dilahirkan ke dunia.

Saudara-saudaraku tersayang : Mbak Yuli & Mas lis yang telah banyak membantuku hingga bisa kuraih gelar sarjana, **adikku Okta** atas segala kritikan dan dukunganmu, serta **Amik dan Desi** sebagai adik-adikku yang baik.

Pendamping setiaku, "**Tataq**" yang selalu memotivasi, membantu, dan memacuku untuk segera menyelesaikan skripsi ini.

Pak Bambang Kuswandi, atas segala bantuan konsultasi, buku-buku, jurnal, bahan & alat penelitian, serta bimbingannya yang sangat membantu penelitianku. **Pak Gani**, atas bantuan diskusi, saran, kritik, bimbingan, dan perhatiannya sehingga karya ini menjadi lebih baik.

Yulia & Nurul terimakasih telah menjadi sahabat terbaikku selama kita kuliah meski kita tidak bisa satu tim penelitian. **Neny**, semua saran, diskusi, dan perhatianmu membantuku menyelesaikan karya ini. **Tanti** dan **Via**, sebagai teman senasib seperjuangan disaat-saat terakhir yang menyibukkan.. Teman-teman satu tim analitik; **Handoko, Rosmalia, Yulianti, Hendrik, Dayat**, dll. Kekompakan kalian sangat aku banggakan.

Seluruh *keluarga besar kimia '98*; kebersamaan dan kenangan yang kita alami takkan pernah kulupakan seumur hidupku.

Wayan dan **Eris**, terimakasih telah membantuku mengendalikan komputer dan printer . Terimakasih juga untuk **mas Budi** atas segala bantuannya selama aku di laboratorium.

DEKLARASI

Skripsi ini berisi hasil kerja/penelitian mulai bulan April 2002 sampai dengan Mei 2003 di Laboratorium Kimia Analitik Fakultas MIPA Universitas Jember. Bersama ini saya menyatakan bahwa isi skripsi ini adalah hasil pekerjaan saya sendiri kecuali jika disebutkan sumbernya dan skripsi ini belum pernah diajukan pada institusi lain.

Jember, Juni 2003

Tri Maisara



ABSTRAK

Studi Perbandingan Metode Sensor Kimia Serat Optik Untuk Penentuan CN^- Berbasis Reagen Kering $\text{Ni}(\text{Br-PADAP})_2/\text{PVC}$ dengan Metode Spektrokopi Biasa. Tri Maisara, 981810301057, Skripsi, Juni 2003, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember.

Teknik preparasi sensor reagen kering $\text{Ni}(\text{Br-PADAP})_2/\text{PVC}$ [Nikel (II) 2-Bromo-5(2-Piridilazo-5-dietilaminofenol)/Polivinil Klorida] dilakukan melalui proses "Dip Coating". Secara fisik, sensor reagen kering berbentuk lapisan tipis(membran) berwarna ungu, transparan, dengan ketebalan rata-rata = 0,12 mm. Sensor reagen kering ini (menggunakan serat optik) kemudian digunakan untuk menganalisis CN^- dibandingkan dengan reagen basah (reagen larutan) pada metode spektroskopi biasa. Hasil penelitian memberikan data sebagai berikut: Panjang gelombang maximum menggunakan reagen basah = 548 nm sedangkan menggunakan reagen kering = 508 nm. pH optimum dengan reagen basah = 7 sedangkan dengan reagen kering = 5. Range linier kedua metode sama yaitu 1-10 ppm. Waktu respon menggunakan reagen basah = 8 menit, sedangkan dengan reagen kering = 48 menit. Limit deteksi menggunakan reagen basah = 2,246 ppm, sedangkan menggunakan reagen kering = 0,901 ppm. Sensitivitas kalibrasi metode reagen basah = 0,9679 sedangkan metode reagen kering = 0,9941. Reprodusibilitas yang diberikan metode reagen basah (standard deviasi = 0,004) = 8,024 %, sedangkan metode reagen kering (standard deviasi = 1,119) = 1,143 %. Berdasarkan hasil studi interferensi anion Cl^- , OH^- , dan I^- , ternyata yang paling kuat pengaruhnya terhadap CN^- dengan reagen basah maupun kering adalah Cl^- . Berdasarkan hasil uji-t diperoleh harga t-hitung = 16,962, sedangkan harga t-tabel = 4,6. Karena harga t-hitung > nilai t-tabel maka dapat disimpulkan bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan antara metode reagen basah dengan metode reagen kering.

Kata Kunci : Sensor anion CN^- , $\text{Ni}(\text{Br-PADAP})_2/\text{PVC}$.

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diterima oleh Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember pada :

Hari : SELASA

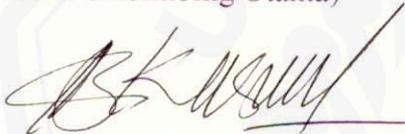
Tanggal : 26 AUG 2003

Tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Tim Penguji :

Ketua

(Dosen Pembimbing Utama)

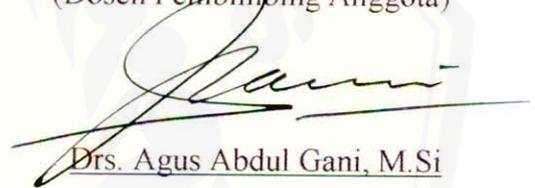


Drs. Bambang Kuswandi, M.Sc, Ph.D

NIP. 132 094 129

Sekretaris

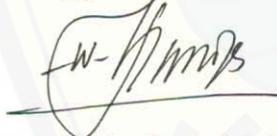
(Dosen Pembimbing Anggota)



Drs. Agus Abdul Gani, M.Si

NIP. 131 412 918

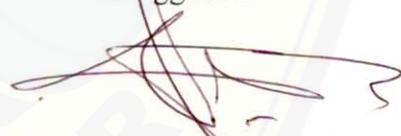
Anggota I



Drh. Wuryanti Handayani, M.Si

NIP. 131 459 744

Anggota II



Donatus Setiawan R, S.Si, M.Si

NIP. 132 085 807

Mengesahkan,

Dekan Fakultas MIPA

Universitas Jember



Ir. Sumadi, MS

NIP. 130 368 784

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah S.W.T atas limpahan rahmat, taufik, dan hidayahnya kepada penulis sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi berjudul “Studi Perbandingan Metode Sensor Kimia Serat Optik Untuk Penentuan CN Berbasis Reagen Kering Ni(Br-PADAP)₂/PVC dengan Metode Spektroskopi Biasa”.

Skripsi ini disusun berdasarkan laporan penelitian tugas akhir sebagai syarat untuk meraih gelar sarjana sains pada jurusan kimia, fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember. Kajian teori dari referensi yang berupa buku, jurnal, maupun artikel juga turut menyusun skripsi ini, untuk tujuan pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih belum sempurna, untuk itu saran dan kritik yang bersifat membangun diharapkan penulis untuk perbaikan lebih lanjut.

Tak lupa penulis ucapkan terimakasih yang tak terhingga kepada seluruh civitas akademika fakultas MIPA, Universitas Jember, terutama kepada Drs. Bambang Kuswandi, MSc, PhD, selaku dosen pembimbing utama dan Drs. Agus Abdul Gani, MSi selaku dosen pembimbing anggota yang telah membantu kelancaran studi penulis termasuk penulisan skripsi ini. Selain itu, penulis juga menyampaikan terimakasih kepada teman-teman dan semua pihak yang turut andil dalam penulisan skripsi ini.

Besar harapan penulis agar skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis dan semua pembaca demi kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi yang tidak lepas dari karunia Allah S.W.T ... amin

Jember, Juni 2003

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN MOTTO	ii
HALAMAN PERSEMBAHAN	iii
HALAMAN DEKLARASI	iv
ABSTRAK	v
HALAMAN PENGESAHAN	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Manfaat Penelitian	3
1.5 Batasan Masalah	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Sianida	4
2.1.1 Karakteristik dan Kegunaan Sianida	4
2.1.2 Toksisitas Sianida	4
2.1.3 Senyawa Kompleks Sianida	5
2.1.4 Metode Penentuan Sianida	5
2.2 Reagen Ni(Br-PADAP) ₂	6
2.3 Reaksi Penggantian Ligan dalam Senyawa Kompleks	7
2.4 Larutan Buffer	7
2.5 Poli(vinil Klorida)/ PVC	8

2.5.1	Karakteristik dan Kegunaan PVC	8
2.5.2	Kelarutan PVC	9
2.5.3	Pemakaian Bahan Pemlastis (<i>Plastisizer</i>) untuk PVC	9
2.6	Sensor Kimia	10
2.6.1	Prinsip Dasar dan Karakteristik Sensor Kimia.....	10
2.6.2	Kelebihan dan Kelemahan Sensor Kimia Optik.....	10
2.6.3	Penggunaan Sensor Kimia.....	11
2.7	Teknik Pencetakan Secara <i>Dip Coating</i>	11
2.8	Teknik Immobilisasi Secara Entrapment	12
2.9	Spektrofotometri Absorpsi	12
2.9.1	Hukum Lambert-Beer.....	12
2.9.2	Keabsahan Hukum Beer.....	13
2.9.3	Penyimpangan Hukum Beer.....	13
2.10	Daerah Linier (<i>Linier Range</i>).....	14
2.11	Limit Deteksi	14
2.12	Sensitivitas.....	14
2.13	Reproduksibilitas.....	15
2.14	Uji-t	15
III.	METODOLOGI	17
3.1	Tempat dan Waktu Penelitian	17
3.2	Rancangan Penelitian	17
3.2.1	Diagram Alir penentuan CN ⁻	17
3.2.2	Diagram Alir Pembuatan Sensor Reagen Kering	18
3.3	Rancangan Alat Percobaan	18
3.3.1	Preparasi Membran Reagen Kering.....	18
3.3.2	Langkah Pengukuran Metode Reagen Basah.....	18
3.3.3	Langkah Pengukuran Metode Reagen Kering.....	19
3.4	Alat dan Bahan	19
3.4.1	Alat	19
3.4.2	Bahan.....	19

3.5	Prosedur Kerja.....	20
3.5.1	Preparasi Bahan.....	20
3.5.1.1	Preparasi Larutan Induk Ni	20
3.5.1.2	Preparasi Larutan Induk Br-PADAP	20
3.5.1.3	Preparasi Larutan Induk CN^-	20
3.5.1.4	Preparasi Larutan Buffer pH 4,5,6,7,8,9	20
3.5.2	Preparasi Membran Reagen Kering Ni(Br-PADAP) ₂ /PVC.....	21
3.5.3	Pengukuran Karakteristik Metode Reagen Basah dan Reagen Kering dalam Merespon CN^- Secara Spektroskopi	21
3.5.3.1	Penentuan Panjang Gelombang Maximum	21
3.5.3.2	Penentuan pH Optimum	22
3.5.3.3	Penentuan Waktu Respon Optimum	22
3.5.3.4	Pembuatan Kurva Kalibrasi.....	23
3.5.3.5	Penentuan Daerah Linier (Linier Range)	24
3.5.3.6	Penentuan Limit Deteksi	24
3.5.3.7	Sensitivitas.....	24
3.5.3.8	Reproduksibilitas	24
3.5.4	Interferensi Anion Lain (Cl^- , OH^- , dan I^-)	25
3.5.5	Analisa Data Secara Statistik (Uji-t).....	25
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN		26
4.1	Ciri-Ciri Fisik Membran Reagen Kering.....	26
4.2	Kemampuan Metode Reagen Basah dan Reagen Kering dalam Merespon CN^- Secara Spektroskopi	27
4.2.1	Panjang Gelombang Maximum.....	29
4.2.1.1	Metode Reagen Basah.....	29
4.2.1.2	Metode Reagen Kering.....	30
4.2.2	Optimasi pH	32
4.2.3	Waktu Respon	34
4.2.4	Kurva Kalibrasi dan Daerah Linier (Range Linier).....	35
4.2.5	Limit Deteksi.....	36

4.2.6 Sensitifitas Kurva Kalibrasi.....	36
4.2.7 Reprodusibilitas.....	37
4.3 Studi Interferensi.....	37
4.4 Analisa Statistik.....	38
V. KESIMPULAN DAN SARAN	40
5.1 Kesimpulan	40
5.2 Saran	41
DAFTAR PUSTAKA	42



DAFTAR TABEL

Tabel 1.	Ciri-Ciri Fisik Membran Reagen Kering	26
Tabel 2.	Perbedaan Absorban Membran Reagen Kering Pada 508,68 nm.....	26
Tabel 3.	Data Pengukuran Absorban antara Ni(Br-PADAP) ₂ , Ni(Br-PADAP) ₂ + CN ⁻ , [Ni(CN) ₄] ²⁻ Menggunakan Metode Reagen Basah pada 548 nm.....	27
Tabel 4.	Data Pengukuran Intensitas antara Ni(Br-PADAP) ₂ , Ni(Br-PADAP) ₂ + CN ⁻ , [Ni(CN) ₄] ²⁻ Menggunakan Metode Reagen Kering pada 508,68 nm	28

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Struktur Ni(Br-PADAP) ₂	6
Gambar 2. Proses Pembuatan Membran Reagen Kering.....	18
Gambar 3. Proses Pengukuran Metode Reagen Basah.....	18
Gambar 4. Proses Pengukuran Metode Reagen Kering.....	19
Gambar 5. Membran Reagen Kering.....	27
Gambar 6. Grafik Penentuan Panjang Gelombang Maximum Menggunakan Reagen Basah.....	29
Gambar 7. Grafik Penentuan Panjang Gelombang Maximum Menggunakan Reagen Kering.....	30
Gambar 8. Spektra Selisih Absorban Penentuan Panjang Gelombang Maximum Menggunakan Reagen Kering.....	31
Gambar 9. Grafik Penentuan pH Optimum Menggunakan Reagen Basah.....	32
Gambar 10. Grafik Penentuan pH Optimum Menggunakan Reagen Kering	33
Gambar 11. Struktur ion Br-PADAP.....	33
Gambar 12. Grafik Penentuan Waktu Respon Menggunakan Reagen Basah ..	34
Gambar 13. Grafik Penentuan Waktu Respon Menggunakan Reagen Kering.....	34
Gambar 14. Kurva Kalibrasi Menggunakan Reagen Basah.....	35
Gambar 15. Kurva Kalibrasi Menggunakan Reagen Kering.....	35
Gambar 16. Grafik Studi Interferensi Menggunakan Reagen Basah.....	37
Gambar 17. Grafik Studi Interferensi Menggunakan Reagen Kering	38
Gambar 18. Grafik Hubungan Respon Metode Reagen Basah dengan Metode Reagen Kering	39

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Penentuan Panjang Gelombang Maximum dalam Pengukuran CN Menggunakan Reagen Basah	44
Lampiran 2.	Penentuan Panjang Gelombang Maximum dalam Pengukuran CN Menggunakan Reagen Kering	45
Lampiran 3.	Data Penentuan pH Optimum	47
Lampiran 4.	Data Penentuan Waktu Respon	48
Lampiran 5.	Data Kurva Kalibrasi	50
Lampiran 6.	Penentuan Limit Deteksi Pada Kurva Kalibrasi	51
Lampiran 7.	Penentuan Reprodusibilitas	53
Lampiran 8.	Data Studi Interferensi Anion Cl^- , OH^- , dan I^-	54
Lampiran 9.	Analisa Statistik	55



I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran air merupakan masalah yang sangat penting, mengingat peranan air bagi makhluk hidup sangat besar. Terjadinya polusi atau pencemaran air ini merupakan efek samping dari perkembangan industri dalam usaha meningkatkan kesejahteraan hidup. Dalam kegiatan industri, air yang telah digunakan (air limbah) dan langsung dibuang ke lingkungan perairan dapat menyebabkan pencemaran air. Indikator bahwa air lingkungan telah tercemar antara lain adalah; adanya perubahan suhu air, perubahan pH atau konsentrasi ion hydrogen, perubahan warna, bau, dan rasa air. Selain itu juga timbulnya endapan, koloidal, bahan terlarut, serta meningkatnya radioaktivitas air lingkungan (Wardhana, 1995).

Terjadinya pencemaran air terutama disebabkan oleh zat kimia beracun meliputi bahan kimia organik dan anorganik, seperti; fenol, minyak, benzen, klorida, sulfur, logam berat, nitrogen, fosfor, sianida, dan sebagainya. Jika jumlah zat tersebut melebihi batas ambang lingkungan tersebut berbahaya bagi kehidupan (Sugiharto, 1987).

Sianida digolongkan dalam kelompok racun primer (primary toxicants). Sianida dijumpai pada air limbah yang berasal dari industri pengolahan logam, khususnya pada bagian ekstraksi logam (Sugiharto, 1987).

Beberapa metode telah dilakukan untuk mendeteksi keberadaan sianida, meliputi; metode benzidin-piridin, metode asam barbitrat, dan metode fenilendiamin (Robert, et. all, 1981). Metode lain yang pernah dilakukan adalah menggunakan reagen Nikel(II) 2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol / Ni(Br-PADAP)₂ dalam bentuk larutan melalui reaksi pergantian ligan (Marczenko, 1986).

Berbagai metode yang telah disebutkan di atas memiliki kelemahan, oleh karena itu dibutuhkan metode baru yang diharapkan lebih tepat dan praktis untuk mendeteksi keberadaan sianida dalam air. Dalam penelitian ini dikembangkan sebuah metode untuk penentuan sianida yang mungkin lebih praktis, aman, serta

instrumentasi yang diperlukan tidak terlalu rumit. Keberadaan sianida dideteksi menggunakan sensor kimia optik (optode) berbasis reagen kering $\text{Ni}(\text{Br-PADAP})_2$ yang diimmobilisasi pada polivinil klorida (PVC) secara spektrofotometri. Guna mengetahui keunggulan dan kelemahan metode tersebut maka dibandingkan dengan metode sebelumnya yaitu reagen $\text{Ni}(\text{Br-PADAP})_2$ dalam bentuk larutan (reagen basah) untuk menentukan metode mana yang lebih baik.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang diatas, maka beberapa permasalahan yang diungkap dalam penelitian ini antara lain :

- 1) bagaimana ciri-ciri fisik membran reagen kering $\text{Ni}(\text{Br-PADAP})_2/\text{PVC}$ sebagai membran optode ?,
- 2) seberapa besar perbedaan karakteristik antara metode reagen basah dan metode reagen kering dalam merespon CN^- secara spektroskopi ?,
- 3) anion apa yang paling kuat mengganggu CN^- secara spektroskopi ?,
- 4) adakah perbedaan yang signifikan antara metode reagen basah dan reagen kering secara statistik ?.

1.3 Tujuan Penelitian

Selaras dengan rumusan masalah yang telah disebutkan diatas, maka tujuan penelitian ini adalah:

- 1) mengetahui ciri-ciri fisik membran reagen kering $\text{Ni}(\text{Br-PADAP})_2/\text{PVC}$.
- 2) mempelajari perbedaan karakteristik metode reagen basah dan reagen kering dalam merespon CN^- secara spektroskopi.
- 3) mengetahui anion apa yang paling kuat mengganggu CN^- .
- 4) mengetahui perbedaan antara metode reagen basah dan reagen kering secara statistik.

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan nantinya dapat bermanfaat untuk pengembangan sensor kimia berbasis reagen kering yang digunakan untuk menentukan kadar anion-anion lain dalam sampel air maupun sampel lain, terutama yang menjadi penyebab pencemaran lingkungan seperti CN^- .

1.5 Batasan Masalah

Untuk membatasi ruang lingkup permasalahan yang diungkap dalam penelitian ini, penulis membuat batasan masalah sebagai berikut :

- 1) teknik preparasi membran reagen kering yang dipelajari adalah secara dip coating / pencelupan yang dimodifikasi dengan pengepresan.
- 2) ciri-ciri fisik membran reagen kering yang diamati adalah warna, ketebalan, wujud dan luas membran.
- 3) karakteristik respon yang dibandingkan antara metode reagen basah dan metode reagen kering adalah; panjang gelombang maximum, pH optimum, waktu respon, linier range, limit deteksi, sensitivitas, dan Reprodusibilitas.
- 4) anion-anion pengganggu yang dipelajari adalah Cl^- , OH^- , dan I^- .
- 5) Perbedaan antara metode reagen basah dan reagen kering secara statistik ditinjau dari koefisien korelasi grafik respon kedua metode, dan dihitung menggunakan *uji-t*.



II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sianida

Sianida (CN^-) merupakan persenyawaan karbon dengan nitrogen. Senyawa sianida dapat berupa senyawa organik atau anorganik. Senyawa sianida anorganik misalnya, kalium sianida (KCN), kalsium sianida ($\text{Ca}(\text{CN})_2$), dan asam sianida (HCN). Secara kimia, senyawa-senyawa tersebut memiliki sifat yang mirip dengan senyawaan klorida. Sedangkan senyawa organik yang mengandung sianida biasa disebut dengan nitril. Akrilonitril, CH_2CHCN adalah material yang sangat penting dalam pabrik bangunan, plastik, dan karet sintetis (Encyclopedia, 1976).

2.1.1 Karakteristik dan Kegunaan Sianida

Sianida memiliki sifat dapat bereaksi dengan logam-logam penting, sehingga berguna untuk tujuan komersial misalnya, pada ekstraksi emas dan perak dari bahan tambang. Bila bahan tambang yang mengandung emas dan perak dilarutkan dalam larutan NaCN atau larutan KCN , maka logam yang diinginkan akan larut dan membentuk ion kompleks ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$ atau ($\text{Ag}(\text{CN})_2^-$), kemudian dipisahkan dan dimurnikan dengan reduksi oleh serbuk Zn .

Senyawa sianida lain, $\text{Ca}(\text{CN})_2$ secara ekstensif digunakan untuk mengontrol binatang pengganggu dan sebagai pembasmi kuman pada gudang padi. Disamping itu ada beberapa senyawa sianida lain yang berperan pada proses pelapisan dan pengerasan logam (Encyclopedia, 1976).

2.1.2 Toksisitas Sianida

Sianida sangat beracun bagi hewan dan manusia. Pada konsentrasi yang rendah, $\pm 0,57$ ppm dalam tubuh manusia sudah dapat menyebabkan kematian. Sebagai racun, sianida sangat cepat bereaksi. Pada proses pernafasan, sianida dengan kadar tertentu dapat menyebabkan enzim respirasi, sitokrom oksidase menjadi inaktif karena sianida mencegah pemakaian oksigen dari darah (Encyclopedia, 1976).

Keracunan sianida dapat juga merusak organ hati (Sugiharto, 1987). Meskipun senyawa kompleks sianida tidak nampak beracun pada ikan, tapi asam sianida bebas (gas HCN) dapat beracun tidak hanya bagi ikan tetapi juga bakteri pembusuk dan organisme lainnya, sehingga menimbulkan masalah lingkungan (Kruse and Thibault, 1973).

2.1.3 Senyawa Kompleks Sianida

Sianida umumnya membentuk senyawa kompleks dengan logam-logam transisi blok d dan tetangganya, yaitu Zn, Cd, dan Hg. Ikatan π antara logam dengan CN^- sangat menentukan kestabilan kompleks yang terbentuk. Sebagian besar senyawa kompleks sianida memiliki rumus umum $[\text{M}^{n+}(\text{CN})_x]^{(x-n)-}$ yang berupa anion, misalnya $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, dan $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ (Cotton, et.all, 1995).

Tidak seperti ligan organik, yang umumnya berikatan dengan logam yang tingkat oksidasinya rendah, sianida berikatan dengan logam yang tingkat oksidasinya tinggi. Sebagai pendonor pasangan elektron yang bermuatan negatif, sianida berinteraksi kuat dengan ion logam yang bermuatan positif. Sianida tidak dapat menstabilkan logam pada tingkat oksidasi yang rendah. Karena itu senyawa ini sering dipelajari dalam konteks kimia koordinasi klasik daripada kimia organologam (Miesler and Tarr, 1991).

2.1.4 Metode Penentuan Sianida

Penentuan sianida menggunakan metode spektrofotometri yang sering dilakukan ialah metode Benzidin-Piridin. Metode ini digunakan untuk menentukan sianida dalam sampel limbah dan air. Karena reagen benzidin bersifat karsinogen, Bark dan Higson dalam (Marczenko, 1986) menawarkan reagen p-fenilendiamin untuk menggantikan reagen benzidin dalam penentuan sianida dalam air sungai, limbah, dan bahan makanan hewan.

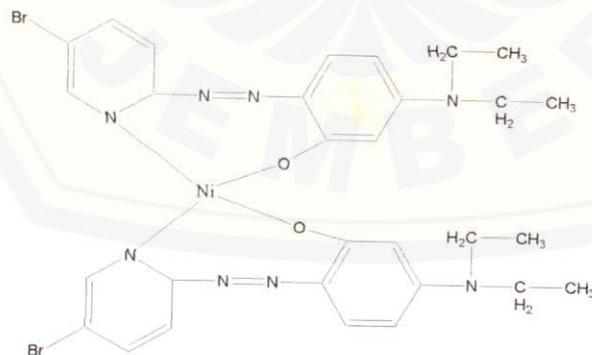
Metode selanjutnya adalah metode asam barbiturat pernah digunakan untuk penentuan sianida dalam material tanaman, anggur, dan air limbah. Metode berikutnya adalah metode Epstein dimana, sianogen klorida direaksikan dengan

reagen piridin-pirazolon untuk membentuk warna biru. Metode ini digunakan untuk menentukan sianida dalam air, sampah, dan darah, sianida bebas dari ferro dan ferrisianida serta dalam kompleks palladium dan platina. Selain metode-metode yang telah disebutkan di atas, terdapat beberapa metode penentuan sianida secara tidak langsung, dimana melibatkan penggantian ligan organik dari kompleksnya dengan logam oleh sianida dan mengakibatkan perubahan warna larutan kompleks. Metode tersebut antara lain; reagen kompleks perak dengan ditizon, serta kompleks Nikel dengan Br-PADAP (Marczenko, 1986).

2.2 Reagen Ni(Br-PADAP)₂

Larutan kompleks Ni dengan Br-PADAP stabil pada perbandingan mol logam : ligan = 1 : 2 dan memiliki pH kerja pada range 5-10, namun untuk mencegah efek ion-ion asing digunakan pH 5,5 (Marczenko, 1986). Struktur senyawa kompleksnya (Ni(Br-PADAP)₂) kemungkinan adalah seperti gambar-1.

Absorpsi maksimum Br-PADAP adalah pada panjang gelombang 445 nm dalam medium etanol. Senyawa kompleksnya dengan Ni memiliki dua absorpsi maksimum yaitu pada panjang gelombang 520 nm dan 560 nm. Absorbsivitas molar pada kondisi tersebut adalah $1,26 \times 10^5$ ($a = 2,1$). Senyawa kompleks Ni dengan Br-PADAP dapat digunakan untuk penentuan anion CN⁻ (Marczenko, 1986).



Gambar 1. Struktur Ni(Br-PADAP)₂

Reaksi antara Ni(Br-PADAP)₂ dengan CN⁻ mengikuti persamaan :



Larutan $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ yang terbentuk berwarna kuning dan sangat stabil secara termodinamik (Cotton dan Wilkinson, 1989).

2.3 Reaksi Penggantian Ligan dalam Senyawa Kompleks

Kemampuan ion kompleks melakukan reaksi yang menghasilkan penggantian satu atau lebih ligan dalam lingkungan koordinasinya oleh yang lain disebut dengan kelabilan. Kompleks yang reaksinya seperti ini sangat cepat disebut labil, sedangkan yang reaksinya hanya berlangsung lambat atau sama sekali tidak berlangsung disebut inert. Kedua istilah ini mengacu kepada laju reaksi, dan tidak bisa dibaurkan dengan istilah stabil dan tidak stabil, yang mengacu pada kecenderungan termodinamik dari spesies untuk berada dalam kondisi kesetimbangan.

Terdapat dua kemungkinan mekanisme reaksi yang ekstrim dalam reaksi penggantian ligan. Mekanisme pertama adalah mekanisme S_N^1 (Substitusi, Nukleofilik, Unimolekuler) dimana, kompleks yang terdisosiasi melepaskan ligan yang akan diganti kekosongan dalam kulit koordinasi lalu diisi oleh ligan yang baru. Mekanisme yang kedua adalah mekanisme S_N^2 (Substitusi, Nukleofilik, Bimolekuler). Dalam hal ini ligan baru menyerang kompleks asli secara langsung membentuk kompleks teraktifkan, yang kemudian melepaskan ligan yang ditukar. Bagi kompleks bujursangkar, umumnya berlaku mekanisme S_N^2 terutama reaksi kompleks bagi Ni (II), Pd (II), Au (III) (Cotton dan Wilkinson, 1989).

2.4 Larutan Buffer

Larutan Buffer adalah suatu larutan yang menunjukkan ketahanan tertentu terhadap asam, maupun basa. Larutan Buffer dapat dibuat dengan melarutkan suatu asam lemah dan garamnya bersama-sama, misalnya; asam asetat dan natrium asetat. Dalam campuran larutan ini, natrium asetat hampir semua terdisosiasi, tetapi disosiasi asam asetat ;



hampir dapat diabaikan karena adanya ion-ion asetat dalam jumlah yang banyak yang berasal dari disosiasi natrium asetat. Kondisi ini akan menggeser

kesetimbangan kearah pembentukan asam asetat yang tak terdisosiasi. Larutan ini akan mempunyai pH yang tertentu dan akan bertahan baik sekali, walaupun ditambahkan sedikit asam atau basa. Jika ion hidrogen yang berasal dari asam kuat ditambahkan, ini akan bergabung dengan ion asetat dalam larutan untuk membentuk asam asetat yang tak terdisosiasi;



dan karenanya, konsentrasi ion hidrogen tak berubah, yang terjadi hanyalah jumlah ion asetat berkurang, sementara jumlah asam asetat yang tak terdisosiasi bertambah. Di lain pihak, jika ion hidroksil yang ditambahkan, ion ini akan bereaksi dengan asam asetat;



dan lagi-lagi konsentrasi ion hidrogen (dan hidroksil) tak akan berubah banyak, hanya jumlah ion asetat akan bertambah, sementara jumlah asam asetat berkurang.

Larutan Buffer juga dapat dibuat dengan melarutkan suatu basa lemah dan garamnya bersama-sama. Misalnya campuran larutan ammonium hidroksida dan ammonium klorida (Vogel, 1985).

2.5 Poli(Vinil klorida) PVC

PVC memiliki berat molekul rata-rata (\overline{Mn}) 40.000 – 80.000, namun jika digunakan untuk bahan yang keras atau kaku berkisar antara 30.000-50.000. PVC komersial bersifat amorf, meskipun sebagian kecil (5%) berupa kristal. Studi NMR menunjukkan bahwa umumnya PVC 55% strukturnya sindiotaktis, sedangkan 45% sisanya bersifat ataktis. Taktisitas tersebut dapat ditingkatkan dengan menurunkan temperatur polimerisasi. Struktur PVC berdasarkan eksperimen adalah head to tail (Saunders, 1994).

2.5.1 Karakteristik dan Kegunaan PVC

PVC merupakan material kaku yang tidak berwarna, memiliki densitas relatif tinggi, konstanta dielektrik dan kekuatan lebih tinggi daripada polietilen disebabkan karena ikatan polar dari karbon klorin. PVC yang tidak bersenyawa

relatif kurang stabil terhadap panas dan cahaya. Suhu diatas 70°C dan atau sinar ultraviolet memberi efek kurang baik terhadap sifat-sifat PVC (Saunders, 1994).

PVC merupakan satu dari empat plastik penting (polietilen, polipropilen, polistiren) yang banyak digunakan. Secara luas digunakan dalam berbagai aplikasi seperti sebagai bahan konstruksi, pipa keras, isolasi kawat dan kabel, bahan untuk lantai, serta pelapis (Stevens, 2001)

2.5.2 Kelarutan PVC

PVC tidak larut oleh asam, alkali, dan larutan air sama halnya juga dengan agen pengoksidasi kuat seperti asam kromat, dan asam nitrat. Kelarutan PVC sangat terbatas karena PVC adalah donor proton yang lemah, maka solven yang efektif adalah akseptor proton. Polimer ini larut pada temperatur ruang dalam pelarut yang mengandung oksigen seperti; senyawa eter misalnya dioksan, tetrahidrofuran; senyawa keton misalnya sikloheksanon dan metil isobutyl keton; dan senyawa-senyawa nitro misalnya nitrobenzen (Saunders, 1994).

Pelarut yang biasa digunakan untuk PVC adalah tetrahidrofuran (THF). THF memiliki rumus molekul $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ merupakan larutan yang tidak berwarna, titik didihnya 66°C , larut dalam air dan pelarut organik, dengan tetapan dielektrik = 7 (Fessenden dan Fessenden, 1992).

2.5.3 Pemakaian Bahan Pemlastis (*Plastisizer*) untuk PVC

Bahan pemlastis yang digunakan pada PVC berupa pelarut non volatil yang memiliki parameter kelarutan serupa dengan PVC dan juga merupakan akseptor proton. Ukuran molekul pemlastis besar untuk melarutkan PVC pada temperatur ruang. Beberapa material yang dapat digunakan sebagai pemlastis untuk PVC adalah terdiri dari aril fosfat seperti tributil fosfat Umumnya 40-60 % dari bagian polimer PVC digunakan pemlastis (Saunders, 1994).

Pemberian bahan-bahan pemlastis pada PVC adalah untuk memperbaiki sifat-sifat mekaniknya, misalnya menaikkan fleksibilitasnya tetapi juga mengurangi viskositas leburan untuk mempermudah pencetakan dengan jalan

menurunkan suhu transisi gelas dari 81°C sampai menjadi dibawah 0°C (Stevens, 2001).

2.6 Sensor Kimia

Sensor kimia didefinisikan sebagai suatu perangkat/alat (kecil) yang mampu mendeteksi dan menentukan konsentrasi senyawa-senyawa kimia dalam cairan maupun gas secara kontinyu dan memasukkan/memindahkan informasi ini menjadi sinyal optik maupun listrik (Kellner, et. all, 1998). Berdasarkan sinyalnya, terdapat dua jenis sensor yaitu, sensor optik dan sensor listrik.

2.6.1 Prinsip Dasar dan Karakteristik Sensor Kimia

Pada prinsipnya, suatu sensor terdiri dari senyawa kimia sensitif yang berwujud cair atau padat, sistem pendeteksi, dan transduser untuk mengubah informasi kimia menjadi sinyal listrik maupun optik. Karakteristik sensor berasal dari kriteria analitik secara general sesuai dengan kebutuhan. Tipe parameter yang memberikan karakter yang spesifik terhadap sensor misalnya; limit deteksi, stabilitas mekanik, respon waktu, dan lain-lain (Kellner, et. all, 1998).

2.6.2 Kelebihan dan Kelemahan Sensor Kimia Optik

Beberapa kelebihan yang dimiliki oleh sensor kimia optik dibandingkan dengan peralatan konvensional antara lain :

- 1) sensor kimia optik pasif secara elektrik sehingga tidak terganggu oleh medan listrik dan medan magnet,
- 2) dapat diminiaturisasi dengan mudah sehingga sampel yang dibutuhkan juga sedikit,
- 3) tidak mahal,
- 4) konstruksinya cukup kuat,
- 5) tahan korosi,
- 6) dapat digunakan secara in situ (pemonitoran secara langsung).

Sedangkan kelemahannya adalah :

- 1) waktu respon yang relatif lama, disebabkan karena terjadi transfer massa antara analit dengan sensor, yang mengandung immobilisasi reagen sensitive berada dalam bentuk fase yang berbeda sehingga menghasilkan waktu respon yang relatif lama,
- 2) terjadi fotodekomposisi, fotobleaching,
- 3) fluktuasi sumber sinar,
- 4) hilangnya sinyal optik (Kuswandi, 2001).

2.6.3 Penggunaan Sensor Kimia

Penggunaan sensor kimia sangat luas sekali seiring dengan semakin meningkatnya kebutuhan analisa kimia. Beberapa contoh penggunaan sensor kimia diuraikan sebagai berikut .

- 1) Otomatisasi industri; pengukuran parameter kimia diperlukan untuk memonitor dan mengontrol proses industri melalui sensor kimia,
- 2) Monitoring lingkungan; pengukuran pH air, kandungan logam berat, dan senyawa organik maupun gas kimia beracun dapat dilakukan menggunakan sensor kimia,
- 3) Monitoring *in situ*; sensor kimia dapat digunakan untuk memonitor hasil-hasil metabolisme tubuh, obat-obatan, dan perbandingan mineral dalam tubuh (Kellner, et. all, 1998).

2.7 Teknik Pencetakan Secara *Dip Coating*

Menurut Wenten (2000) *dip coating* merupakan teknik pembuatan membran komposit yang sangat sederhana untuk memperoleh lapisan padat yang sangat tipis. Prinsip pembuatannya adalah dengan mencelupkan media (plastik transparan) kedalam larutan pelapis yang mengandung polimer, pre-polimer atau monomer dengan konsentrasi padatan dalam larutan rendah. Media yang telah terlapis membran ini kemudian dipisahkan/diangkat dari wadah yang mengandung larutan pelapis dan pelarut, untuk dikeringkan sehingga pelarut menguap dan terbentuk membran yang diinginkan.

2.8 Teknik Immobilisasi Secara Entrapmen

Menurut Eggins (1996), immobilisasi merupakan suatu teknik meletakkan reagen pada transducer, untuk mempermudah identifikasi. Salah satu jenis teknik immobilisasi adalah secara entrapmen. Dalam metode ini, reagen pendeteksi dicampur dengan larutan monomer kemudian dipolimerisasi menjadi gel yang dapat menjerap reagen. Gel yang biasa digunakan adalah poliakrilamid, gel silastik, dan nilon. Proses polimerisasi dapat diefektifkan oleh radiasi UV.

2.9 Spektrofotometri Absorpsi

Suatu berkas radiasi elektromagnetik, bila dilewatkan melalui suatu bahan kimia transparan, sebagian akan terabsorpsi. Energi Elektromagnetik ditransfer ke atom atau molekul dalam sampel, sehingga elektron akan dipromosikan dari tingkat energi yang lebih rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi (eksitasi).

Identifikasi dan analisis sampel dilakukan melalui penelaahan frekuensi spesies gelombang elektromagnetik yang terabsorpsi berupa spektra absorpsi dengan mengalurkan absorbansi terhadap panjang gelombang (Khopkar, 1990).

2.9.1 Hukum Lambert-Beer

Lambert (1760) dan Beer(1852) menunjukkan hubungan antara intensitas cahaya datang (P_o), intensitas cahaya yang diteruskan (P_t) dan transmittan (T) sebagai berikut ;

$$T = \frac{P_t}{P_o} = 10^{-abc} \dots\dots\dots(2.1)$$

a = tetapan absorpsivitas, b = jarak tempuh optik, c = konsentrasi

$$\log(T) = \log\left(\frac{P_t}{P_o}\right) = -abc \dots\dots\dots (2.2)$$

T = transmittan

$$\log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{P_o}{P_t}\right) = abc = A \dots\dots\dots(2.3)$$

A = absorban

$$-\log T = A = abc \dots\dots\dots(2.4)$$

$$A = abc \dots\dots\dots (2.5)$$

Hukum di atas dapat ditinjau sebagai berikut :

- 1) jika suatu berkas radiasi monokromatik yang sejajar jatuh pada medium pengabsorpsi pada sudut tegak lurus setiap lapisan yang sangat kecil akan menurunkan intensitas berkas radiasi monokromatik tersebut,
- 2) jika suatu cahaya monokromatis mengenai suatu medium yang transparan, laju pengurangan intensitas dengan ketebalan medium sebanding dengan intensitas cahaya,
- 3) intensitas berkas sinar monokromatis berkurang secara eksponensial bila konsentrasi zat pengabsorpsi bertambah (Khopkar, 1990).

2.9.2 Keabsahan Hukum Beer

Hukum Beer dapat berlaku apabila kondisinya sebagai berikut;

- 1) cahaya yang digunakan monokromatis,
- 2) larutan yang digunakan tidak terlalu pekat,
- 3) larutan tidak bersifat memancarkan pendar fluor,
- 4) selama pengukuran tidak terjadi reaksi kimia seperti polimerisasi, hidrolisis, asosiasi, atau disosiasi.

Bila suatu sistem mengikuti hukum Beer, grafik antara absorbansi terhadap konsentrasi akan menghasilkan garis lurus yang disebut sebagai kurva kalibrasi (Khopkar, 1990).

2.9.3 Penyimpangan Hukum Beer

Bila sinar yang digunakan polikromatis, akan menyebabkan makin melebarinya pita radiasi sehingga kemungkinan tidak akan diperoleh garis lurus. Penyimpangan juga jelas teramati pada konsentrasi lebih besar pada kurva absorbansi terhadap konsentrasi. Kurva akan mulai melengkung pada daerah konsentrasi tinggi. Bila kurva kalibrasi yang diperoleh pada berbagai konsentrasi bersifat linier, maka hukum Beer berlaku. Penyimpangan negatif dari hukum Beer

menyebabkan kesalahan relatif yang makin membesar dari konsentrasi sebenarnya (Khopkar, 1990).

2.10 Daerah Linier (*Linier Range*)

Linier range merupakan daerah konsentrasi analit pada kurva kalibrasi yang memberikan respon linier dimana kenaikan absorban/intensitas berbanding lurus dengan kenaikan konsentrasi. Respon yang linier ditunjukkan melalui persamaan garis sebagai berikut :

$$Y = bx + a \dots\dots\dots(2.6)$$

Dimana; b = slope/kemiringan, a = intersep(perpotongan terhadap sumbu y) (Caulcut and Boddy, 1983).

2.11 Limit Deteksi

Menurut Miller and Miller (1993), limit deteksi merupakan konsentrasi terkecil atau jumlah terendah suatu analit yang dapat memberikan sinyal signifikan. Limit deteksi diperoleh melalui rumus :

$$Y_{LOD} = Y_{blanko} + 3 S.D_{blanko} \dots\dots\dots(2.7)$$

$$\text{Limit deteksi } (X_{LOD}) = \frac{Y_{LOD} - a}{slope} \dots\dots\dots(2.8)$$

Dimana; Y_{LOD} adalah absorban/intensitas limit deteksi, Y_{blanko} adalah absorban/intensitas blanko, $S.D_{blanko}$ adalah standard deviasi blanko, a adalah intersep persamaan kurva kalibrasi, dan $slope$ adalah gradien kurva kalibrasi.

$$S.D = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \dots\dots\dots(2.9)$$

Dimana; X_i = data ke 1,2,3,..... dst, \bar{X} = rerata (mean), n = jumlah pengukuran

2.12 Sensitivitas

Menurut James and Crouch (1988) sensitivitas kalibrasi dinyatakan sebagai slope dari kurva kalibrasi dengan range konsentrasi tertentu. Hal ini didasarkan pada fungsi transfer perubahan jumlah input per unit perubahan jumlah

output. Harga sensitifitas yang tinggi artinya bahwa perubahan konsentrasi yang kecil dari analit sudah dapat memberikan respon atau sinyal analitis yang besar. Slope kurva kalibrasi diperoleh dari persamaan garis lurus yang diberikan pada persamaan (2.6).

2.13 Reprodusibilitas

Caulcut dan Boddy (1983) mendefinisikan reprodusibilitas sebagai suatu metode pengulangan percobaan yang dilakukan agar dihasilkan limit antar percobaan sekecil mungkin. Reprodusibilitas dapat diukur dengan standard deviasinya melalui persamaan :

$$K_v = \left[\frac{S_B}{X} \right] \times 100\% \dots \dots \dots (2.10)$$

dimana; K_v = koefisien variasi, S_B = simpangan baku rata-rata, X = absorban rata-rata.

2.14 Uji-t

Menurut Miller and Miller (1993), uji-t dapat dilakukan dengan mengalurkan grafik hasil respon kedua metode dalam satu grafik. Sumbu x untuk respon metode pertama, dan sumbu y untuk respon metode kedua. Nilai t eksperimen diperoleh dengan memperhitungkan koefisien korelasi garis, melalui persamaan berikut;

$$t_{\text{exp}} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \dots \dots \dots (2.11)$$

dimana; r adalah koefisien korelasi, dan n adalah jumlah larutan yang diukur

Harga t eksperimen tersebut kemudian dibandingkan dengan harga t tabel pada selang kepercayaan yang sesuai dan derajat kebebasan = $n - 2$. Apabila harga t eksperimen > harga t table, maka berarti tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara metode reagen basah dan metode reagen kering.

Selain dapat mengetahui perbedaan antara kedua metode, nilai t tabel juga dapat digunakan untuk mengetahui batas kepercayaan gradien dan intersep berdasarkan standard deviasinya, melalui persamaan berikut;

$$S_{y/x} = \left[\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (2.12)$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{1/2}} \dots\dots\dots (2.13)$$

$$S_a = S_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \dots\dots\dots (2.14)$$

dimana; $S_{y/x}$ = Standard deviasi total, S_b = Standard deviasi gradien, S_a = Standard deviasi intersep, y_i = data y pada grafik, \hat{y} = data y berdasarkan persamaan garis, n = jumlah larutan yang diukur, \bar{x} = mean data x, x_i = data x pada grafik.

$$\text{Batas kepercayaan gradien} = \text{gradien} \pm t_{\text{tabel}} \cdot S_b$$

$$\text{Batas kepercayaan intersep} = \text{intersep} \pm t_{\text{tabel}} \cdot S_a$$

Harga t_{tabel} diperoleh dari tabel pada selang kepercayaan yang sesuai dan derajat kebebasan = $n - 2$.



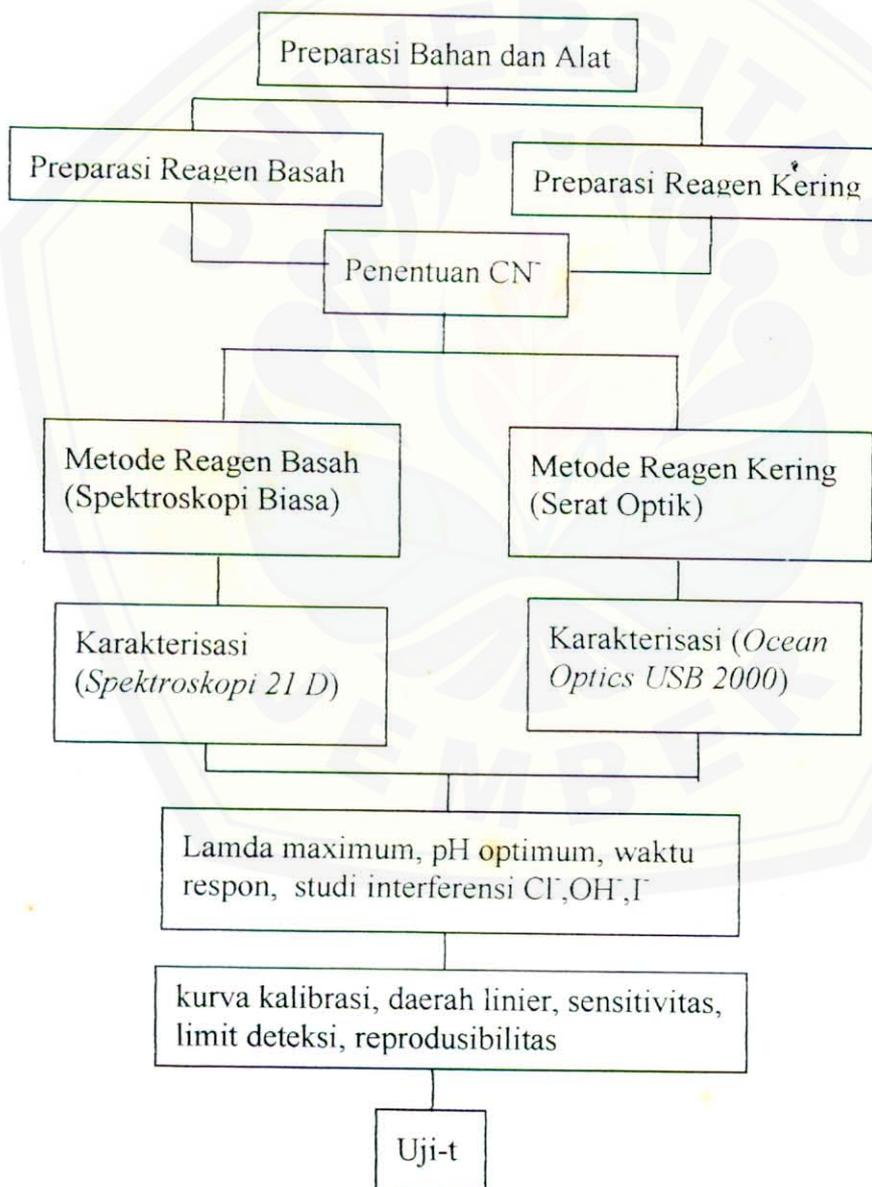
III. METODOLOGI

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

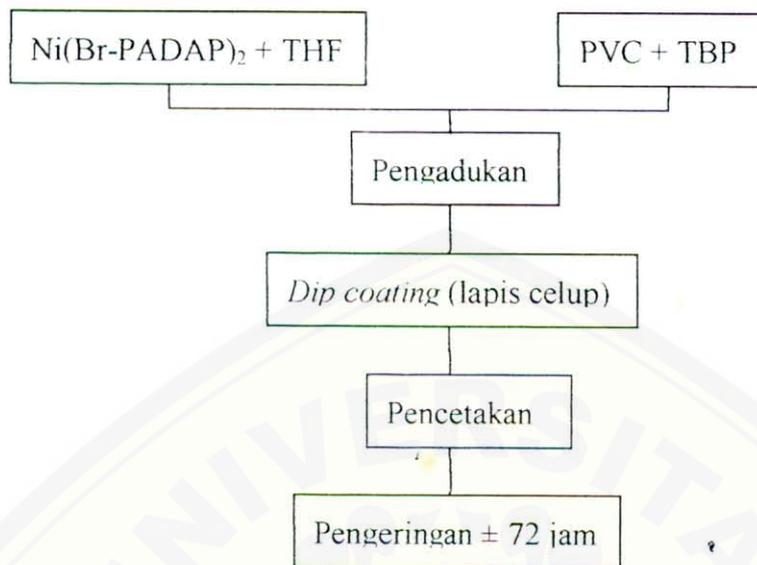
Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik, Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember, mulai Bulan April 2002 sampai Bulan Mei 2003.

3.2 Rancangan Penelitian

3.2.1 Diagram Alir Penentuan CN^-

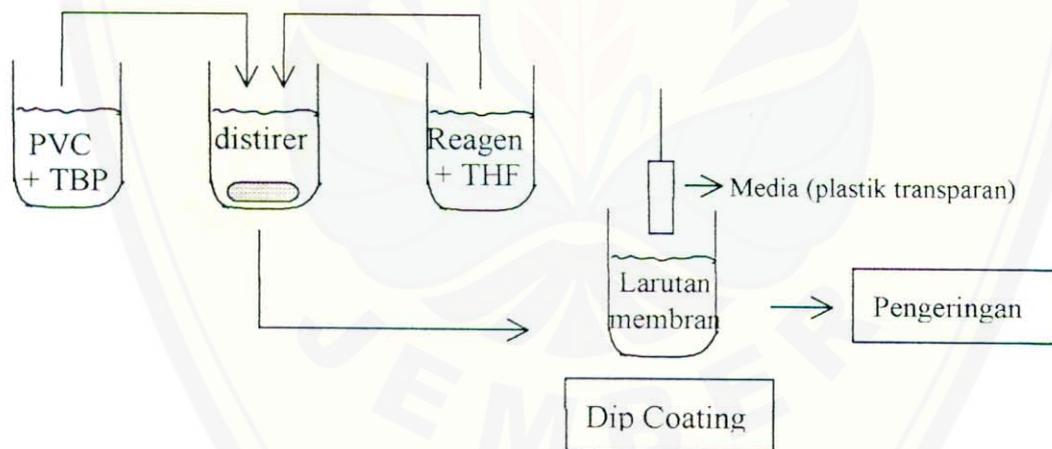


3.2.2 Diagram Alir Pembuatan Sensor Reagen Kering



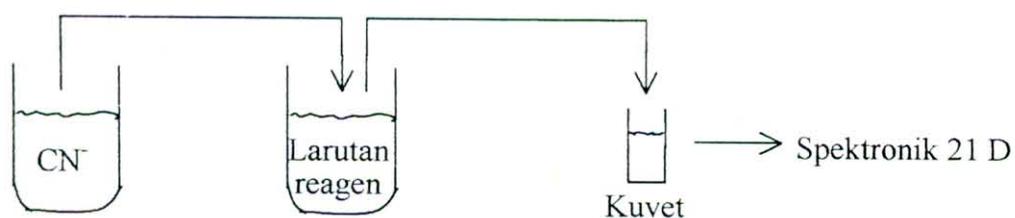
3.3 Rancangan Alat Percobaan

3.3.1 Preparasi Membran Reagen Kering



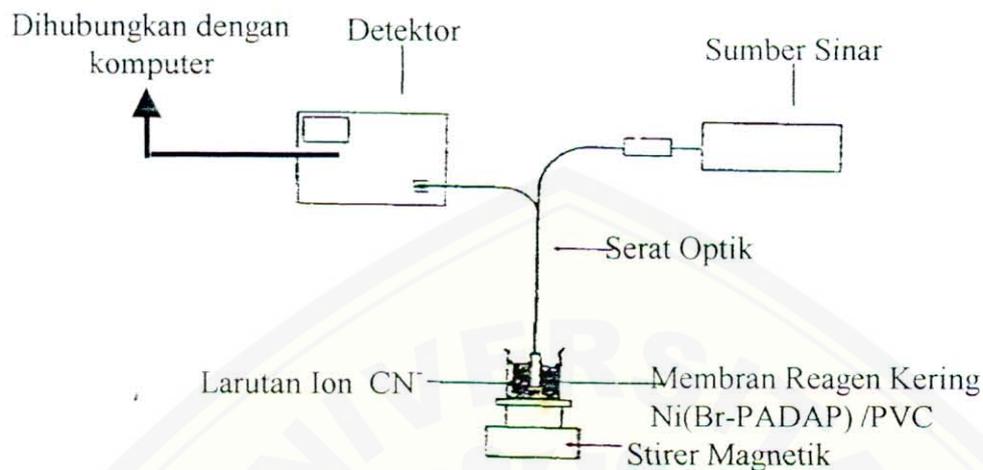
Gambar 2. Proses Pembuatan Membran Reagen Kering

3.3.2 Langkah Pengukuran Metode Reagen Basah



Gambar 3. Proses Pengukuran Metode Reagen Basah

3.3.3 Langkah Pengukuran Metode Reagen Kering



Gambar 4. Proses Pengukuran Metode Reagen Kering

3.4 Alat dan Bahan

Bahan-bahan serta peralatan yang diperlukan dalam penelitian ini sebagaimana diuraikan berikut.

3.4.1 Alat

Beaker glass (250 mL, 150 mL, 100 mL, 25 mL), labu ukur + penutup (100 mL, , 25 mL), pengaduk magnetik, pipet volume (10 mL), pipet mohr (1 mL (ketelitian sampai 0,01 mL), 5 mL (ketelitian sampai 0,5 mL), dan 10 mL (ketelitian sampai 1 mL), botol semprot, bola pipet, spatula, neraca analitis, pipet tetes, kuvet *visible*, lempeng kaca persegi, spektronik 21D.

3.4.2 Bahan

Aquabides, KCN (pa), NiCl₂·6H₂O (pa), Br-PADAP (pa), C₂H₅OH absolut, Polivinil Klorida serbuk, Tetrahidrofuran absolut, Tributylfosfat absolut, NaCl (pa), NaI (pa), NaOH (pa), CH₃COONa (pa), CH₃COOH 96%, NH₃ 25%, NH₄Cl (pa), media plastik transparan, aluminium foil, kertas tisu.

3.5 Prosedur Kerja

3.5.1 Preparasi Bahan

3.5.1.1 Preparasi Larutan Induk Ni

Larutan induk Ni 1000 ppm dibuat dengan jalan melarutkan 0,4048 gram $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan Aquabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas. Selanjutnya 10 mL larutan induk Ni diencerkan dengan aquabides sampai 100 mL untuk memperoleh konsentrasi 100 ppm. Kemudian 5,64 mL larutan Ni 100 ppm diencerkan kembali dengan aquabides sampai 100 mL untuk memperoleh larutan Ni dengan konsentrasi 5,64 ppm.

3.5.1.2 Preparasi Larutan Induk Br-PADAP

Larutan induk Br-PADAP 1000 ppm dibuat dengan melarutkan 0,1 gram Br-PADAP dalam etanol absolut sampai volumenya 100 mL. Selanjutnya, 2 mL larutan induk tersebut diencerkan dengan etanol absolut sampai 100 mL untuk memperoleh konsentrasi 20 ppm.

3.5.1.3 Preparasi Larutan Induk CN^-

Larutan standard CN^- dibuat dengan melarutkan 0,25 gram KCN dalam Aquabides sampai volumenya 100 mL hingga konsentrasinya 1000 ppm. Selanjutnya, 10 mL larutan induk tersebut diencerkan dengan aquabides sampai volumenya 100 mL untuk membuat larutan dengan konsentrasi 100 ppm.

3.5.1.4 Preparasi Larutan Buffer pH 4; 5; 6; 7; 8; 9

Dalam penelitian ini larutan buffer dengan pH 4; 5; 6; 7 dibuat dengan menggunakan larutan Natrium asetat (0,1 M) dengan variasi volume berturut-turut 1,49; 6,4; 9,46; 9,94 mL ditambah asam asetat (0,1 M) sebanyak 10 mL, sedangkan buffer pH 8 & 9 dibuat menggunakan larutan ammonium klorida (0,1 M) dengan variasi volume berturut-turut 9,45 dan 6,31 mL yang ditambah dengan 10 mL larutan ammonia (0,1 M). Kemudian masing-masing penambahan volume larutan tersebut diencerkan dengan aquabides didalam labu ukur 100 mL sampai

tanda batas labu ukur. Alat yang digunakan untuk mengetahui besarnya pH adalah pH meter Hanna.

3.5.2 Preparasi Membran Reagen Kering Ni(Br-PADAP)₂/PVC

NiCl₂.6H₂O sebanyak $1,3 \cdot 10^{-3}$ gram ditambah Br-PADAP $1 \cdot 10^{-3}$ gram dilarutkan dalam 10 mL THF dan distirer sampai terbentuk warna ungu. Larutan tersebut kemudian dicampur dengan 0,079 gram PVC yang sebelumnya telah terlebih dahulu dilarutkan dengan 0,16 TBP. Campuran kedua larutan distirer selama ± 15 menit. Plastik transparan yang berukuran ± 5 cm x 1 cm dicelupkan ke dalam larutan membran tersebut, diangkat, dipres dengan kaca persegi, dan dikeringkan selama ± 72 jam.

3.5.3 Pengukuran Karakteristik Metode Reagen Basah dan Reagen Kering dalam Merespon CN⁻ secara Spektroskopi

3.5.3.1 Penentuan Panjang Gelombang Maximum

1) Metode Reagen Basah

Larutan yang akan diukur panjang gelombang maximumnya dibuat dengan memasukkan; 2,5 mL larutan Ni 5,64 ppm + 1,25 mL larutan Br-PADAP 20 ppm ke dalam labu ukur 25 mL. kemudian didiamkan sebentar hingga terbentuk warna ungu, selanjutnya ditambah dengan 2,5 mL larutan CN⁻ 100 ppm. Campuran larutan tersebut selanjutnya diencerkan dengan aquabides sampai tanda batas labu ukur hingga konsentrasi CN⁻ tersebut dalam larutan adalah 10 ppm, dan diukur absorbannya menggunakan *spektronic 21D* pada panjang gelombang 400 – 800 nm dengan interval 10 nm. Pada daerah yang mendekati absorban maximum pengukuran dilakukan dengan interval panjang gelombang 2 nm.

2) Metode Reagen Kering

Dalam metode reagen Kering pengukuran panjang gelombang maximum dilakukan dengan prinsip yang sama dengan reagen basah hanya saja reagen yang digunakan adalah membran reagen kering yang dipasang pada serat optik dan dicelupkan pada larutan analit CN⁻ 10 ppm. Pengukuran intensitasnya

menggunakan *spectrometer Ocean Optics USB 2000* yang dihubungkan dengan komputer.

3.5.3.2 Penentuan pH Optimum

1) Metode Reagen Basah

Larutan yang akan diukur pH optimumnya dibuat dengan jalan berikut; 2,5 mL larutan reagen basah dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL, kemudian ditambah dengan 2,5 mL larutan CN^- 100 ppm. Campuran larutan tersebut selanjutnya diencerkan dengan buffer pH 4;5;6;7;8; dan 9 hingga tanda batas labu ukur, dan masing-masing larutan diukur absorbannya pada panjang gelombang maximum menggunakan *spektronik 21D*.

2) Metode Reagen Kering

Larutan CN^- yang akan diukur pH optimumnya dibuat dengan melarutkan 2,5 mL larutan CN^- 100 ppm dalam buffer 4;5;6;7;8; dan 9 sampai 25 mL (hingga konsentrasi CN^- menjadi 10 ppm). Masing-masing larutan kemudian diukur intensitasnya pada panjang gelombang maximum menggunakan *spectrometer Ocean Optics USB 2000* melalui serat optik yang didalamnya sudah terdapat membran reagen kering.

3.5.3.3 Penentuan Waktu Respon Optimum

1) Metode Reagen Basah

Larutan yang akan diukur waktu responnya dibuat dengan memasukkan 2,5 mL larutan Ni 5,64 ppm ke dalam labu ukur 25 mL ditambah dengan 1,25 mL larutan Br-PADAP 20 ppm, didiamkan sebentar sampai terbentuk warna ungu kemudian, ditambah dengan 2,5 mL larutan CN^- 100 ppm. Campuran larutan tersebut selanjutnya diencerkan dengan buffer pH optimum sampai tanda batas labu ukur hingga konsentrasi CN^- tersebut dalam larutan adalah 10 ppm, dan diukur absorbannya pada panjang gelombang maximum menggunakan *spektronik 21D*. Selang waktu pengukuran adalah 1 menit sampai absorban konstan.

2) Metode Reagen Kering

Larutan yang akan diukur waktu responnya dibuat dengan mengencerkan 2,5 mL larutan CN^- 100 ppm dengan buffer pH optimum sampai 25 mL (konsentrasi $\text{CN}^- = 10$ ppm). Masing-masing larutan kemudian diukur intensitasnya pada panjang gelombang maximum menggunakan *spectrometer Ocean Optics USB 2000* melalui serat optik yang didalamnya sudah terdapat membran reagen kering. Selang waktu pengukuran sama dengan reagen basah.

3.5.3.4 Pembuatan Kurva Kalibrasi

1) Metode Reagen Basah

Larutan yang akan dibuat kurva kalibrasinya dibuat dengan cara berikut : 2,5 mL larutan Ni 5,64 ppm dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL, kemudian ditambah dengan larutan 1,25 mL Br-PADAP 20 ppm, didiamkan sebentar sampai terbentuk warna ungu, selanjutnya ditambah larutan CN^- dengan berbagai variasi volume (0,25 mL, 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL, 2 mL, 2,5 mL). Masing-masing campuran larutan tersebut selanjutnya diencerkan dengan buffer pH optimum sampai tanda batas labu ukur hingga konsentrasi CN^- menjadi 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm, dan 10 ppm. Larutan kompleks yang terbentuk didiamkan sesuai dengan waktu respon optimum dan diukur absorbannya pada panjang gelombang maximum menggunakan *spektronik 21D*.

2) Metode Reagen Kering

Larutan CN^- dengan berbagai variasi volume seperti pada reagen basah diencerkan dengan buffer pH optimum didalam labu ukur 25 mL hingga terbentuk berbagai variasi konsentrasi seperti pada reagen basah. Masing-masing larutan yang terbentuk didiamkan sesuai waktu respon optimum kemudian diukur intensitasnya pada panjang gelombang maximum menggunakan *spectrometer Ocean Optics USB 2000* melalui serat optik yang didalamnya sudah terdapat membran reagen kering.

3.5.3.5 Penentuan Daerah Linier (Linier Range)

Daerah linier ditentukan berdasarkan kurva kalibrasi kedua metode, yaitu daerah konsentrasi yang memberikan respon linier. Respon linier ditunjukkan oleh garis lurus yang terdapat pada kurva kalibrasi kedua metode.

3.5.3.6 Penentuan Limit Deteksi

Limit deteksi dihitung dengan terlebih dahulu menghitung sinyal/respon limit deteksi berdasarkan persamaan 2.7. Standard deviasi blanko dihitung melalui persamaan 2.9. Limit deteksi / konsentrasi terkecil yang masih dapat dideteksi ditentukan dengan memasukkan sinyal / respon limit deteksi ke dalam persamaan kurva kalibrasi kedua metode. Kemudian hasilnya dibandingkan. Metode yang memiliki limit deteksi lebih kecil adalah metode yang lebih baik ditinjau dari segi limit deteksinya.

3.5.3.7 Sensitivitas Kalibrasi

Sensitivitas kalibrasi diperoleh dari gradien kurva kalibrasi metode reagen basah dan metode reagen kering. Gradien kurva kalibrasi kedua metode kemudian dibandingkan untuk menentukan metode mana yang lebih baik sensitivitasnya. Semakin besar harga gradien kurva kalibrasi, maka semakin baik sensitivitas kalibrasi metode tersebut.

3.5.3.8 Reprodusibilitas

Reprodusibilitas kedua metode ditentukan berdasarkan harga koefisien variasi (K_v) melalui persamaan 2.10 dengan terlebih dahulu menghitung simpangan baku (standard deviasi) rata-rata dan sinyal rata-rata dari data kalibrasi metode reagen basah dan metode reagen kering. Hasil koefisien variasi dari kedua metode tersebut kemudian dibandingkan untuk mengetahui metode mana yang lebih baik reprodusibilitasnya. Metode yang memiliki harga koefisien variasi lebih rendah adalah metode yang lebih baik karena koefisien variasi berbanding terbalik dengan reprodusibilitas.

3.5.4 Interferensi Anion Lain (Cl⁻, OH⁻, F⁻)

Pengukuran interferensi baik metode reagen basah maupun reagen kering pada prinsipnya sama, yaitu larutan CN⁻ 10 ppm ditambah dengan masing-masing ion interferen dengan perbandingan konsentrasinya (ppm) 1 : 10 kemudian direaksikan dengan reagen selanjutnya diukur absorbannya/intensitasnya pada panjang gelombang maximum. Ion yang paling kuat pengaruhnya menginterferensi CN⁻ adalah ion yang memberikan selisih absorbansi paling besar terhadap absorbansi CN⁻. Untuk itu dibuat grafik yang menunjukkan perbandingan absorbansi antara CN⁻ tanpa interferen dan dengan masing-masing interferen. Grafik tersebut adalah berupa diagram batang.

3.5.5 Analisa Data Secara Statistik (Uji-t)

Perbandingan kedua metode dilakukan dengan membuat grafik yang memadukan respon kedua metode selanjutnya, koefisien korelasi grafik tersebut digunakan untuk menghitung Uji-t melalui persamaan 2.11. Hasil perhitungan uji-t ini kemudian dibandingkan dengan harga t tabel pada selang kepercayaan 99% dan derajat kebebasan = 4. Jika harga t hitung > harga t tabel, maka berarti tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara kedua metode. Nilai t tabel juga digunakan untuk menentukan batas kepercayaan gradien dan intersep melalui persamaan 2.12-2.16.



5.1 Kesimpulan

Beberapa kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah :

- 1) Ciri-ciri fisik sensor reagen kering yang diperoleh adalah berwujud lapisan tipis (membran) berwarna ungu, transparan, dengan ketebalan rata-rata = 0,12 mm.
- 2) Perbandingan karakteristik metode reagen basah dan metode reagen kering dalam merespon CN^- secara spektroskopi adalah sebagai berikut :
 - a) Panjang gelombang maximum yang dihasilkan menggunakan metode reagen basah adalah 548 nm sedangkan menggunakan metode reagen kering adalah 508 nm,
 - b) pH optimum yang dihasilkan menggunakan metode reagen basah adalah 7 sedangkan menggunakan metode reagen kering adalah 5,
 - c) Waktu respon yang diperoleh menggunakan metode reagen basah adalah 8 menit, sedangkan menggunakan metode reagen kering adalah 48 menit,
 - d) Range linier yang diperoleh baik menggunakan metode reagen basah maupun reagen kering sama yaitu 1-10 ppm,
 - e) Limit deteksi yang diberikan oleh metode reagen basah adalah 2,246 ppm sedangkan metode reagen kering adalah 0,901 ppm,
 - f) Sensitivitas yang dimiliki oleh metode reagen basah adalah 0,9679 sedangkan metode reagen kering adalah 0,9941,
 - g) Reprodusibilitas hasil metode reagen basah (standard deviasi = 0,004) adalah 8,024%, sedangkan hasil metode reagen kering (standard deviasi = 1,119) adalah 1,1431%.
- 3) Anion yang paling kuat pengaruhnya mengganggu CN^- adalah Cl^- baik pada metode reagen basah maupun reagen kering. Perbedaan selisih sinyal antara CN^- tanpa ion pengganggu dan CN^- dengan ion

pengganggu pada metode reagen kering lebih besar dibandingkan pada metode reagen basah.

- 4) Tidak ada perbedaan yang signifikan antara metode reagen basah dengan metode reagen kering secara statistik (uji-t). Berarti metode reagen kering dapat digunakan untuk menggantikan metode reagen basah.

5.2 Saran

Sebagaimana yang telah diuraikan pada bab IV, terdapat beberapa hal yang memerlukan studi lebih lanjut, terutama dalam hal proses pencetakan sensor reagen kering yang berupa membran secara “*dip coating*”. Hasil yang diperoleh masih belum optimal. Karena itu disarankan penggunaan metode yang mungkin lebih baik misalnya metode “*screen printing*”. Selain itu reagen yang digunakan belum mampu menunjukkan respon perubahan warna yang signifikan secara visual, karenanya dibutuhkan reagen lain yang lebih mampu memberikan perubahan warna yang signifikan secara visual agar lebih mudah terdeteksi, misalnya menggunakan emas.

DAFTAR PUSTAKA

- Caulcut, R and Boddy. 1983. *Statistic for Analytical Chemistry*. London: Chapman and Hall.
- Cotton, F.A dan Wilkinson, G. 1989. *Kimia Anorganik Dasar*. Terjemahan Sahati Suharto dari *Basic Inorganic Chemistry*. Jakarta: UI-Press.
- Cotton, F.A. Wilkinson, G and Paul, L.G. 1995. *Inorganic Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall Inc.
- Eggins, B.R. 1996. *Biosensor : an Introduction*. England: John Willey and Sons.
- Encyclopedia of Science and Technology*. 1976. 7th edition. No. 4. USA: McGraw Hill.
- Fessenden, R.J dan Fessenden, J.S. 1992. *Kimia Organik*. Jilid I. Terjemahan Aloysius H.P dari *Organic Chemistry*. Jakarta: Erlangga.
- James D.I and Crouch, S.R. 1988. *Spectrochemical Analysis*. USA: Prentice-Hall Inc.
- Kellner, R. Mermet, J.M. Otto, M. Widmer, H.M. 1998. *Analytical Chemistry*. Weinheim: Willey-VCH.
- Khopkar, S.M. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Cetakan Pertama. Jakarta: UI-Press.
- Kruse, J.M. and Thibault, L.E. 1973. "Determination of Free Cyanide in Ferro- and Ferricyanides". *Analytical Chemistry* (November). Vol.45. No.13. p.2260-2261.
- Kuswandi, B. 2001. *Prospek Pengembangan Sensor Kimia dan Biosensor Berbasis Serat Optik di Indonesia*. Jember: Universitas Jember.
- Marczenko, Z. 1986. *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*. England: Ellis Horwood Limited.
- Miesler, L.G.and Tarr, D.A. 1991. *Inorganic Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall Inc.

- Miller, J.C and Miller, J.N. 1993. *Statistic for Analytical Chemistry*. England: Ellis Horwood. PTR. Prentice-Hall.
- Robert, B.I. Karchmer, H.J. Marjorie, E.W. 1981. "Spectrophotometry Determinations of Uncomplexed Cyanide and Thiocyanate in Waste Water with p-phenyldiamine" *Analytical Chemistry*(desember). Vol. 53. No. 14. p. 2375-2376.
- Sastrohamidjojo, H. 1991. *Spektroskopi*. Edisi kedua. Cetakan pertama. Yogyakarta: Liberty.
- Saunders, K.J. 1994. *Organic Polymer Chemistry*. Second edition. Ipswich. Great Britain: Chapman and Hall.
- Stevens, M.P. 2001. *Kimia Polimer*. Terjemahan Lis Sopyan dari *Polymer Chemistry*. Jakarta: PT. Pradnya Paramita.
- Sugiharto. 1987. *Dasar-dasar Pengelolaan air Limbah*. Cetakan Pertama. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Vogel. 1985. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*. Terjemahan Ir. L. Setiono & Dr.A. Hadyana Pudjaatmaka dari *Text Book of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. Jakarta: PT. Kalman Media Pusaka.
- Wardhana, A.W. 1995. *Dampak Pencemaran Lingkungan*. Cetakan Pertama. Yogyakarta: Andi Offset.
- Wenten, I.G. 2000. Development of *Membrane Technology in Indonesia : Prospect and Challenges*. Proceeding 2nd International ITB-UNESCO.

Lampiran 1. Penentuan Panjang Gelombang Maximum dalam Pengukuran CN⁻ Menggunakan Reagen Basah

Panjang Gelombang (nm)	Absorban Reagen				Absorban Reagen + Analit			
	U 1	U 2	U 3	rata-rata	U 1	U 2	U 3	rata-rata
400	0.008	0.011	0.009	0.009	0.003	0.002	0.005	0.003
410	0.009	0.015	0.009	0.011	0.004	0.003	0.005	0.004
420	0.011	0.014	0.011	0.012	0.005	0.004	0.005	0.005
430	0.013	0.016	0.014	0.014	0.007	0.006	0.007	0.007
440	0.017	0.019	0.016	0.017	0.009	0.008	0.008	0.008
450	0.021	0.023	0.020	0.021	0.012	0.011	0.011	0.011
460	0.029	0.028	0.023	0.027	0.017	0.014	0.012	0.014
470	0.037	0.034	0.028	0.033	0.023	0.019	0.016	0.019
480	0.048	0.043	0.035	0.042	0.028	0.024	0.018	0.023
490	0.060	0.053	0.044	0.052	0.038	0.032	0.027	0.032
500	0.071	0.064	0.052	0.062	0.046	0.040	0.028	0.038
510	0.084	0.078	0.061	0.074	0.053	0.048	0.032	0.044
520	0.097	0.090	0.071	0.086	0.064	0.060	0.041	0.055
530	0.098	0.090	0.069	0.086	0.068	0.063	0.043	0.058
540	0.097	0.090	0.068	0.085	0.069	0.065	0.041	0.058
542	0.075	0.062	0.059	0.065	0.037	0.030	0.028	0.031
544	0.078	0.061	0.060	0.066	0.039	0.029	0.030	0.033
546	0.078	0.067	0.063	0.069	0.038	0.035	0.033	0.035
548	0.080	0.065	0.064	0.070	0.038	0.035	0.034	0.036
550	0.100	0.096	0.075	0.090	0.067	0.067	0.044	0.059
554	0.085	0.069	0.065	0.073	0.047	0.042	0.034	0.041
556	0.078	0.064	0.063	0.068	0.040	0.034	0.033	0.036
558	0.078	0.066	0.073	0.072	0.046	0.040	0.046	0.044
560	0.092	0.086	0.066	0.081	0.071	0.069	0.044	0.061
564	0.062	0.052	0.056	0.057	0.037	0.030	0.037	0.035
566	0.060	0.053	0.051	0.055	0.039	0.036	0.032	0.036
568	0.053	0.051	0.047	0.050	0.034	0.034	0.030	0.033
570	0.061	0.064	0.045	0.057	0.059	0.059	0.032	0.050
580	0.042	0.048	0.028	0.039	0.049	0.053	0.019	0.040
590	0.028	0.033	0.021	0.027	0.039	0.043	0.011	0.031
600	0.020	0.022	0.017	0.020	0.021	0.021	0.007	0.016
610	0.015	0.017	0.018	0.017	0.010	0.009	0.007	0.009
620	0.015	0.016	0.016	0.016	0.006	0.006	0.005	0.006
630	0.013	0.016	0.016	0.015	0.004	0.004	0.005	0.004
640	0.013	0.016	0.016	0.015	0.003	0.003	0.004	0.003
650	0.013	0.015	0.016	0.015	0.003	0.003	0.004	0.003
660	0.013	0.012	0.015	0.013	0.003	0.001	0.002	0.002
670	0.015	0.015	0.016	0.015	0.002	0.003	0.003	0.003
680	0.015	0.015	0.017	0.016	0.004	0.002	0.003	0.003
690	0.014	0.014	0.016	0.015	0.002	0.002	0.003	0.002
700	0.014	0.014	0.016	0.015	0.002	0.002	0.003	0.002
710	0.013	0.014	0.016	0.015	0.002	0.002	0.003	0.002
720	0.013	0.013	0.016	0.014	0.002	0.002	0.003	0.002
730	0.012	0.013	0.016	0.014	0.002	0.001	0.002	0.002
740	0.012	0.012	0.016	0.013	0.001	0.001	0.003	0.002
750	0.012	0.012	0.016	0.013	0.001	0.001	0.002	0.001
760	0.011	0.012	0.015	0.013	0.001	0.001	0.003	0.002
770	0.012	0.012	0.015	0.013	0.002	0.002	0.003	0.002
780	0.011	0.012	0.015	0.013	0.002	0.001	0.003	0.002
790	0.011	0.011	0.015	0.012	0.000	0.001	0.003	0.001
800	0.011	0.012	0.014	0.012	0.002	0.001	0.003	0.002

Lampiran 2. Penentuan Panjang Gelombang Maximum dalam Pengukuran CN⁻ Menggunakan Reagen Kering

Panjang Gelombang (nm)	Intensitas Reagen				Intensitas Reagen + Analit			
	U 1	U 2	U 3	rata-rata	U 1	U 2	U 3	rata-rata
400.21	92.067	87.444	85.278	88.263	88.866	85.963	85.214	86.681
410.13	92.165	87.397	85.435	88.332	88.885	85.956	85.331	86.724
420.02	92.351	87.365	85.632	88.449	88.782	86.110	85.449	86.780
430.22	92.790	87.701	86.010	88.834	89.156	86.416	85.881	87.151
440.05	93.662	88.464	86.800	89.642	89.852	87.077	86.719	87.883
450.19	94.503	89.109	87.381	90.331	90.489	87.716	87.515	88.573
460.3	95.848	89.969	88.432	91.416	91.318	88.497	88.667	89.494
470.04	97.607	91.234	89.773	92.871	92.559	89.756	90.224	90.846
480.08	100.028	92.680	91.571	94.760	94.042	91.195	92.419	92.552
490.09	102.641	94.459	93.757	96.952	96.009	93.004	94.860	94.624
500.07	105.332	96.236	95.823	99.130	97.931	94.740	97.187	96.619
508.68	106.845	97.188	96.941	100.325	99.037	95.813	98.576	97.809
510.01	107.004	97.309	97.052	100.455	99.173	95.964	98.703	97.947
520.24	107.930	97.951	97.642	101.174	99.961	96.521	99.520	98.667
530.1	108.559	98.324	97.842	101.575	100.427	96.937	100.124	99.163
540.26	109.202	98.785	98.258	102.082	100.942	97.305	100.945	99.731
550.05	110.433	99.543	99.052	103.009	101.786	98.062	101.879	100.575
560.12	111.851	100.507	99.913	104.090	102.866	99.043	103.126	101.678
570.15	113.661	101.718	101.271	105.550	104.106	100.327	104.870	103.101
580.14	115.715	103.144	102.717	107.192	105.579	101.772	106.944	104.765
590.09	117.794	104.605	104.449	108.949	107.032	103.362	109.157	106.517
600.3	118.754	105.309	105.253	109.772	107.664	104.127	110.113	107.301
610.16	118.115	104.902	104.827	109.281	107.161	103.908	109.413	106.827
620.28	116.693	103.954	103.858	108.168	106.239	103.057	108.084	105.793
630.04	116.332	103.973	103.527	107.944	106.007	103.050	107.810	105.622
640.07	117.341	104.974	104.287	108.867	107.005	104.044	109.015	106.688
650.04	117.925	105.544	104.683	109.384	107.600	104.372	109.492	107.155
660.28	116.932	104.916	103.889	108.579	106.994	103.636	108.522	106.384
670.14	114.385	103.151	101.998	106.511	105.110	101.922	105.941	104.324
680.26	111.514	101.268	99.762	104.181	103.045	100.175	103.496	102.205
690.02	109.040	99.631	97.952	102.207	101.152	98.576	101.104	100.277
700.03	106.027	97.693	95.848	99.856	98.949	96.597	98.403	97.983
710.27	102.269	95.022	93.162	96.818	95.908	93.850	94.670	94.809
720.16	98.550	92.549	90.662	93.920	92.932	91.221	91.016	91.723
730.28	96.301	91.149	89.098	92.183	91.049	89.545	88.767	89.787
740.03	95.805	91.162	89.041	92.003	90.645	89.384	88.391	89.473
750.02	95.961	91.249	89.252	92.154	90.815	89.460	88.784	89.686
760.23	95.635	90.979	89.188	91.934	90.755	89.232	88.580	89.522
770.08	95.142	90.290	88.670	91.367	90.462	88.649	88.121	89.077
780.14	94.293	89.830	87.973	90.699	90.013	88.177	87.414	88.535
790.13	93.306	88.987	86.967	89.753	89.380	87.426	86.537	87.781
800.05	92.511	88.313	86.089	88.971	88.757	86.742	85.724	87.074

Lanjutan Lampiran 2. Penentuan Panjang Gelombang Maximum

a. Metode Reagen Basah

Panjang Gelombang nm	absorban rata-rata		Selisih absorban
	Reagen	Reagen+Analit	
400	0.009	0.003	0.006
410	0.011	0.004	0.007
420	0.012	0.005	0.007
430	0.014	0.007	0.007
440	0.017	0.008	0.009
450	0.021	0.011	0.010
460	0.027	0.014	0.012
470	0.033	0.019	0.014
480	0.042	0.023	0.019
490	0.052	0.032	0.020
500	0.062	0.038	0.024
510	0.074	0.044	0.030
520	0.086	0.055	0.031
530	0.086	0.058	0.028
540	0.085	0.058	0.027
542	0.065	0.031	0.034
544	0.066	0.033	0.034
546	0.069	0.035	0.034
548	0.070	0.036	0.034
550	0.090	0.059	0.031
554	0.073	0.041	0.032
556	0.068	0.036	0.033
558	0.072	0.044	0.028
560	0.081	0.061	0.020
564	0.057	0.035	0.022
566	0.055	0.036	0.019
568	0.050	0.033	0.018
570	0.057	0.050	0.007
580	0.039	0.040	-0.001
590	0.027	0.031	-0.004
600	0.020	0.016	0.004
610	0.017	0.009	0.008
620	0.016	0.006	0.010
630	0.015	0.004	0.010
640	0.015	0.003	0.012
650	0.015	0.003	0.011
660	0.013	0.002	0.011
670	0.015	0.003	0.013
680	0.016	0.003	0.013
690	0.015	0.002	0.012
700	0.015	0.002	0.012
710	0.015	0.002	0.012
720	0.014	0.002	0.012
730	0.014	0.002	0.012
740	0.013	0.002	0.012
750	0.013	0.001	0.012
760	0.013	0.002	0.011
770	0.013	0.002	0.011
780	0.013	0.002	0.011
790	0.012	0.001	0.011
800	0.012	0.002	0.010

b. Metode Reagen Kering

Panjang Ge- lombang (nm)	Intensitas rata-rata		Selisih Intensitas
	Reagen	Reagen+Analit	
400.21	88.263	86.681	1.582
410.13	88.332	86.724	1.608
420.02	88.449	86.780	1.669
430.22	88.834	87.151	1.683
440.05	89.642	87.883	1.759
450.19	90.331	88.573	1.758
460.3	91.416	89.494	1.922
470.04	92.871	90.846	2.025
480.08	94.760	92.552	2.208
490.09	96.952	94.624	2.328
500.07	99.130	96.619	2.511
508.68	100.325	97.809	2.516
510.01	100.455	97.947	2.508
520.24	101.174	98.667	2.507
530.1	101.575	99.163	2.412
540.26	102.082	99.731	2.351
550.05	103.009	100.575	2.434
560.12	104.090	101.678	2.412
570.15	105.550	103.101	2.449
580.14	107.192	104.765	2.427
590.09	108.949	106.517	2.432
600.3	109.772	107.301	2.471
610.16	109.281	106.827	2.454
620.28	108.168	105.793	2.375
630.04	107.944	105.622	2.322
640.07	108.867	106.688	2.179
650.04	109.384	107.155	2.229
660.28	108.579	106.384	2.195
670.14	106.511	104.324	2.187
680.26	104.181	102.205	1.976
690.02	102.207	100.277	1.930
700.03	99.856	97.983	1.873
710.27	96.818	94.809	2.009
720.16	93.920	91.723	2.197
730.28	92.183	89.787	2.396
740.03	92.003	89.473	2.530
750.02	92.154	89.686	2.468
760.23	91.934	89.522	2.412
770.08	91.367	89.077	2.290
780.14	90.699	88.535	2.164
790.13	89.753	87.781	1.972
800.05	88.971	87.074	1.897

Lampiran 3. Data Penentuan pH Optimum

a. Metode Reagen Basah

pH	Absorban			rata-rata	S.D
	U 1	U 2	U 3		
4	0.141	0.141	0.143	0.142	0.001
5	0.114	0.113	0.113	0.113	0.001
6	0.119	0.118	0.119	0.119	0.001
7	0.148	0.145	0.146	0.146	0.002
8	0.088	0.086	0.087	0.087	0.001
9	0.094	0.092	0.092	0.093	0.001

b. Metode Reagen Kering

pH	Intensitas			rata-rata	S.D
	U 1	U 2	U 3		
4	0.009	0.012	0.007	0.009	0.003
5	0.018	0.006	0.012	0.012	0.006
6	0.007	0	0.005	0.004	0.004
7	0.011	0	0.018	0.010	0.009
8	0.011	0.004	0.002	0.006	0.005
9	0.008	0.002	0.004	0.005	0.003

Lampiran 4. Data Penentuan Waktu Respon

a. Metode Reagen Basah

Waktu (menit)	Absorban		Rata-rata
	U 1	U 2	
1	0.196	0.091	0.144
2	0.191	0.088	0.140
3	0.188	0.086	0.137
4	0.186	0.082	0.134
5	0.178	0.08	0.129
6	0.179	0.079	0.129
7	0.173	0.075	0.124
8	0.173	0.071	0.122
9	0.173	0.071	0.122
10	0.176	0.071	0.124
11	0.173	0.067	0.120
12	0.171	0.067	0.119
13	0.172	0.064	0.118
14	0.173	0.063	0.118
15	0.173	0.06	0.117
16	0.175	0.06	0.118
17	0.173	0.061	0.117

Lanjutan Lampiran 4.

b. Metode Reagen Kering

Waktu (menit)	Intensitas		Rata-rata
	U 1	U 2	
1	0.166	0.118	0.142
2	0.126	0.123	0.125
3	0.122	0.127	0.125
4	0.123	0.129	0.126
5	0.118	0.131	0.125
6	0.123	0.133	0.128
7	0.119	0.131	0.125
8	0.118	0.139	0.129
9	0.121	0.141	0.131
10	0.136	0.132	0.134
11	0.127	0.133	0.130
12	0.137	0.134	0.136
13	0.123	0.135	0.129
14	0.123	0.136	0.130
15	0.126	0.137	0.132
16	0.122	0.137	0.130
17	0.123	0.139	0.131
18	0.124	0.139	0.132
19	0.127	0.139	0.133
20	0.129	0.139	0.134
21	0.124	0.14	0.132
22	0.129	0.14	0.135
23	0.124	0.141	0.133
24	0.124	0.142	0.133
25	0.128	0.142	0.135
26	0.126	0.142	0.134
27	0.133	0.143	0.138
28	0.132	0.143	0.138
29	0.125	0.143	0.134
30	0.125	0.143	0.134
31	0.127	0.144	0.136
32	0.124	0.143	0.134
33	0.126	0.144	0.135
34	0.129	0.145	0.137
35	0.129	0.147	0.138
36	0.128	0.146	0.137
37	0.127	0.144	0.136
38	0.128	0.144	0.136
39	0.132	0.144	0.138
40	0.129	0.144	0.137
41	0.133	0.144	0.139
42	0.127	0.144	0.136

Lampiran 5. Data Kurva Kalibrasi

a. Metode Reagen Basah

Konsentrasi (ppm)	Absorban					Rata-rata	S.D
	U 1	U 2	U 3	U 4	U 5		
1	0.058	0.059	0.059	0.054	0.061	0.058	0.003
2	0.054	0.057	0.057	0.061	0.05	0.056	0.004
4	0.04	0.053	0.057	0.053	0.055	0.052	0.007
6	0.048	0.045	0.045	0.051	0.052	0.048	0.003
8	0.042	0.046	0.042	0.049	0.045	0.045	0.003
10	0.037	0.045	0.049	0.042	0.047	0.044	0.005

b. Metode Reagen Kering

Konsentrasi (ppm)	Intensitas			Rata-rata	S.D
	U 1	U 2	U 3		
1	0.85	-0.033	-0.297	0.173	0.600
2	1.362	0.305	-0.453	0.405	0.912
4	2.063	0.894	-0.643	0.772	1.357
6	2.035	1.287	-0.079	1.081	1.072
8	2.470	1.494	0.193	1.386	1.143
10	2.961	1.735	0.261	1.653	1.352

Lampiran 6. Penentuan Limit Deteksi Pada Kurva Kalibrasi

a. Metode Reagen Basah

Konsentrasi (ppm)	Absorban					Rata-rata	S.D
	U 1	U 2	U 3	U 4	U 5		
1	0.058	0.059	0.059	0.054	0.061	0.058	0.003
2	0.054	0.057	0.057	0.061	0.05	0.056	0.004
4	0.04	0.053	0.057	0.053	0.055	0.052	0.007
6	0.048	0.045	0.045	0.051	0.052	0.048	0.003
8	0.042	0.046	0.042	0.049	0.045	0.045	0.003
10	0.037	0.045	0.049	0.042	0.047	0.044	0.005

xi	Yi	\hat{Y}	yi - \hat{Y}	$(yi - \hat{Y})^2$
1	0.058	0.057	0.001	8.1E-07
2	0.056	0.056	0.000	1.0E-08
4	0.052	0.053	-0.001	8.1E-07
6	0.048	0.049	-0.001	1.2E-06
8	0.045	0.046	-0.001	1.7E-06
10	0.044	0.043	-0.001	1.2E-06
jumlah			-0.001	5.7E-06

Persamaan Garis Kurva Kalibrasi : $y = -0.0016x + 0.0589$

$$y = mx + a, \quad x = \frac{y - a}{m}, \quad x_{LOD} = \frac{y_{LOD} - a}{m}, \quad S.D_{blanko} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}} = 0.0011$$

$$Y_{LOD} = Y_{blanko} - (3 \times S.D_{blanko}) = 0.0589 - (3 \times 0.0011) = 0.0553$$

$$x_{LOD} = \frac{y_{LOD} - a}{m} = \frac{0.0553 - 0.0589}{-0.0016} = 2.246$$

jadi limit deteksinya = 2.246 ppm

Lanjutan Lampiran 6.

b. Metode Reagen Kering

Konsentrasi (ppm)	Intensitas			Rata-rata	S.D
	U 1	U 2	U 3		
1	0.850	-0.033	-0.297	0.173	0.600
2	1.362	0.305	-0.453	0.405	0.912
4	2.063	0.894	-0.643	0.772	1.357
6	2.035	1.287	-0.079	1.081	1.072
8	2.470	1.494	0.193	1.386	1.143
10	2.961	1.735	0.261	1.653	1.352

xi	yi	\hat{Y}	yi - \hat{Y}	(yi - \hat{Y}) ²
1	0.173	0.233	-0.059	0.004
2	0.405	0.396	0.009	8.4E-05
4	0.772	0.721	0.050	0.003
6	1.081	1.047	0.034	0.001
8	1.386	1.373	0.013	2E-04
10	1.653	1.699	-0.046	0.002
jumlah				0.010

Persamaan Garis Kurva Kalibrasi : $y = 0.1629x + 0.0697$

$$y = mx + a, \quad x = \frac{y - a}{m}, \quad x_{LOD} = \frac{y_{LOD} - a}{m}, \quad S.D_{blanko} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}} = 0.0489$$

$$Y_{LOD} = Y_{blanko} - (3 \times S.D_{blanko}) = 0.0697 - (3 \times 0.0489) = 0.2165$$

$$x_{LOD} = \frac{y_{LOD} - a}{m} = \frac{0.2165 - 0.0697}{-0.0016} = 0.901$$

jadi limit deteksinya = 0.901 ppm

Lampiran 7. Penentuan Reprodusibilitas

a. Metode Reagen Basah

Konsentrasi (ppm)	Absorban					Rata-rata	S.D
	U 1	U 2	U 3	U 4	U 5		
1	0.058	0.059	0.059	0.054	0.061	0.058	0.003
2	0.054	0.057	0.057	0.061	0.050	0.056	0.004
4	0.040	0.053	0.057	0.053	0.055	0.052	0.007
6	0.048	0.045	0.045	0.051	0.052	0.048	0.003
8	0.042	0.046	0.042	0.049	0.045	0.045	0.003
10	0.037	0.045	0.049	0.042	0.047	0.044	0.005
Rata-rata						0.050	0.004

$$K_v = \left[\frac{S.D}{X} \right] \cdot 100\% = K_v = \left[\frac{0.004}{0.050} \right] \cdot 100\% = 8.024 \%$$

b. Metode Reagen Kering

Konsentrasi (ppm)	Intensitas			Rata-rata	S.D
	U 1	U 2	U 3		
1	98.637	100.063	97.097	98.599	1.484
2	98.124	99.726	97.253	98.368	1.254
4	97.423	99.137	97.443	98.001	0.984
6	97.452	98.744	96.879	97.691	0.955
8	97.016	98.537	96.607	97.386	1.017
10	96.525	98.296	96.539	97.120	1.019
Rata-rata				97.861	1.119

$$K_v = \left[\frac{1.119}{97.861} \right] \cdot 100\% = 1.143 \%$$

Lampiran 8. Data Studi Interferensi Anion Cl^- , OH^- , dan I^-

a. Metode Reagen Basah

Ulangan Ke-	Absorban CN saja	Absorban CN + Cl	Absorban CN + OH	Absorban CN + I
1	0.021	0.014	0.018	0.018
2	0.019	0.013	0.017	0.018
3	0.020	0.011	0.017	0.019
Rata-rata	0.020	0.013	0.017	0.018
S.D	0.001	0.001	0.001	0.001

b. Metode Reagen Kering

Ulangan Ke-	Intensitas CN saja	Intensitas CN + Cl	Intensitas CN + OH	Intensitas CN + I
1	0.474	0.148	0.251	0.257
2	0.460	0.145	0.235	0.234
3	0.446	0.154	0.239	0.223
Rata-rata	0.460	0.149	0.242	0.238
S.D	0.014	0.005	0.008	0.017

Lampiran 9. Analisa Statistik

Data Perbandingan Respon Metode Reagen Basah (x) dengan Metode Reagen Kering (y)

x	y
0.058	0.173
0.056	0.405
0.052	0.772
0.048	1.081
0.045	1.386
0.044	1.653

Persamaan kurva yang diperoleh: $y = -97.48x + 5.828$, dan $R^2 = 0.9863$.

x_i	x_i^2	y_i	\hat{y}	$y_i - \hat{y}$	$(y_i - \hat{y})^2$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
0.058	0.003	0.173	0.154	0.019	3.57E-04	0.008	6.03E-05
0.056	0.003	0.405	0.388	0.016	2.67E-04	0.005	2.88E-05
0.052	0.003	0.772	0.798	-0.026	6.83E-04	0.001	1.36E-06
0.048	0.002	1.081	1.129	-0.048	2.33E-03	-0.002	4.99E-06
0.045	0.002	1.386	1.461	-0.075	5.58E-03	-0.006	3.17E-05
0.044	0.002	1.653	1.539	0.114	1.30E-02	-0.006	4.14E-05
jumlah	0.015				2.22E-02	2E-05	1.69E-04

Nilai x rata-rata (\bar{x}) = 0.050

Nilai t tabel pada selang kepercayaan 99 %, derajat kebebasan 4 = 4.6

Nilai t hitung :

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{|0.993|\sqrt{4}}{\sqrt{1-0.986}} = \frac{|0.993|\sqrt{4}}{\sqrt{0.014}} = \frac{1.986}{0.117} = 16.962$$

Nilai t hitung > t tabel = 16.962 > 4.6

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2} \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{0.022}{4} \right\}^{1/2} = \{1.23E-04\}^{1/2} = 0.011$$

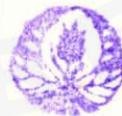
$$S_a = S_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{0.015}{6(1.69E-04)} \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{0.015}{0.001} \right\}^{1/2}$$

$$= \{15.430\}^{1/2} = 3.928$$

$$\begin{aligned} \text{Batas kepercayaan intersep} &= \text{intersep} \pm t_{\text{tabel}} \cdot S_a \\ &= 5.828 \pm 4.6 \cdot 3.928 \\ &= 5.828 \pm 18.069 \end{aligned}$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{1/2}} = \frac{0.011}{\{1.69E-04\}^{1/2}} = \frac{0.011}{0.013} = 0.855$$

$$\begin{aligned} \text{Batas kepercayaan gradien} &= \text{gradien} \pm t_{\text{tabel}} \cdot S_b \\ &= -97.48 \pm 4.6 \cdot 0.855 \\ &= -97.48 \pm 3.933 \end{aligned}$$



Milik UPT Perpustakaan
UNIVERSITAS JEMBER