



**ANALISIS ION SIANIDA (CN^-) DAN TIMBAL (Pb^{2+}) SECARA SIMULTAN
DENGAN METODE *REVERSE FLOW INJECTION POTENTIOMETRY***

SKRIPSI

Oleh:
Nissa Nahdhiyah
NIM 061810301015

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2011**

PERSEMBAHAN

Dengan segenap ketulusan hati, skripsi ini saya persembahkan untuk:

1. Ibunda Kumilatun dan Alm. Ayahanda Subiyanto tercinta, terimakasih sedalam-dalamnya atas doa, dukungan, motivasi, perhatian dan kasih sayang yang tiada henti. Semoga Allah SWT senantiasa mencurahkan rahmat dan karunianya baik di dunia maupun di akhirat. Amin;
2. Bapak Warno dan keluarga besar bani Damawi. Terimakasih buat doa, semangat dan dorongan motivasi dalam setiap kesulitan;
3. Guru-guru di SDN Dukuh-Dempok 02, MTs Al-Ma'arif Yasppibis, SMA Darul Ulum1 Jombang serta dosen-dosen di Jurusan Kimia FMIPA UNEJ yang telah memberikan ilmu dan membimbing dengan penuh kesabaran;
4. Almamater tercinta Universitas Jember.

PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Nissa Nahdhiyah

NIM : 061810301015

Menyatakan dengan sesungguhnya bahwa karya ilmiah yang berjudul “Analisis Ion Sianida (CN) dan Timbal (Pb^{2+}) Secara Simultan Dengan Metode *Reverse Flow Injection Potentiometry*” adalah benar-benar hasil karya sendiri, kecuali jika dalam pengutipan substansi disebutkan sumbernya, dan belum pernah diajukan pada institusi manapun, serta bukan karya jiplakan. Saya bertanggung jawab atas keabsahan dan kebenaran isinya sesuai dengan sikap ilmiah yang harus dijunjung tinggi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya, tanpa adanya tekanan dan paksaan dari pihak manapun serta bersedia mendapat sanksi akademik jika ternyata di kemudian hari pernyataan ini tidak benar.

Jember, 11 November 2011

Yang menyatakan,

Nissa Nahdhiyah

NIM 061810301015

PENGESAHAN

Skripsi berjudul Analisis Ion Sianida (CN^-) dan Timbal (Pb^{2+}) Secara Simultan Dengan Metode *Reverse Flow Injection Potentiometry* telah diuji dan disahkan pada hari, tanggal :

tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember

Tim Penguji

Ketua (DPU),

Sekretaris (DPA),

Tri Mulyono, SSi, Msi
NIP 196810201998021002

Asnawati, SSi, MSi.
NIP 196808141999032001

Penguji I,

Penguji II,

Drs. Mukh. Mintadi
NIP 196410261991031001

Drs. Siswoyo, MSc, PhD.
NIP 196605291993031003

Mengesahkan

Dekan,

Prof. Drs. Kusno, DEA., PhD.

sianida dan timbal, menggunakan pengukuran yang sederhana yaitu simultan secara *Reverse Flow Injection Potentiometry*.

Penelitian ini dilakukan dalam tiga tahap percobaan di Laboratorium. Tahap pertama yang dilakukan adalah mengetahui respon elektroda terhadap perubahan laju alir. Sampel simulasi yang di gunakan sianida dan timbal, kecepatan pompa yang di variasikan menjadi 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ (60 % pwm), 32 $\mu\text{L}/\text{min}$ (70 % pwm), 37 $\mu\text{L}/\text{min}$ (80 % pwm), 42 $\mu\text{L}/\text{min}$ (90 % pwm) dan 48 $\mu\text{L}/\text{min}$ (100 % pwm). Laju alir optimum diperoleh pada potensial yang terbesar. Percobaan tahap kedua yaitu respon elektroda terhadap perubahan volume ISAB. Volume yang digunakan adalah 0,392, 0,602, 0,791 dan 1,001 mL. Volume yang paling tinggi di peroleh dari potensial. Percobaan tahap ke tiga di lakukan setelah di ketahui laju alir optimum, variasi konsentrasi yang digunakan adalah untuk sianida 0,086 ppm, 0,86 ppm, 8,6 ppm, 86 ppm, dan 860 ppm timbal adalah 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm, dan 10000 ppm.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa laju alir optimum pada kecepatan 42 $\mu\text{L}/\text{min}$ (90 % pwm). Sianida memberikan respon yang linear pada konsentrasi 0,086 sampai 860 ppm dan timbal 1 sampai 10000 ppm dengan nilai regresi untuk sianida 0,993 dan limit deteksi 0,03 ppm, sensitivitas -34,60 dan reproduibilitas 0,02%-0,69%, sedangkan untuk timbal 0,996, limit deteksi 0,05, sensitivitas 27,67 dan reproduibilitas 0,09% - 2,29%.

Penulis
Jember, November 2011

2.5.4 ISAB (<i>Ion Strength Adjustment Buffer</i>)	16
2.6 Pengukuran Simultan	17
2.7 Sistem Analisis Otomatis (Auto Analyzer)	18
2.7.1. Instrumentasi FIA.....	19
2.7.2. Faktor-faktor yang mempengaruhi Analisis Sistem Alir	23
2.6 Software LabVIEW	26
BAB 3. METODOLOGI	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	27
3.2 Diagram Alir Penelitian	27
3.3 Alat dan Bahan	27
3.2.1 Alat.....	27
3.2.2 Bahan	28
3.4 Prosedur Penelitian	28
3.4.1 Pembuatan Larutan	28
3.4.2 Desain Analisis	29
3.4.3 Parameter Pengamatan.....	30
3.4.4 Kriteria Pengukuran Analitik.....	30
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Desain Instrumen Flow Injection Potentiometry	34
4.2 Kondisi Optimum Analisis Sianida dan Timbal	36
4.2.1 Variasi Laju Alir (<i>flow rate</i>)	36
4.2.2 Pengukuran Respon Variasi Volume ISAB	39
4.2.3 Variasi Konsentrasi Sianida dan Timbal	41
4.3 Karakteristik Analisis Sainida dan Timbal	
Secara Simultan Deangn FIP	43
4.3.1 Daerah Linear	43
4.3.2 Sensitivitas	43
4.3.3 Limit Deteksi	44
4.3.4 Reprodusibilitas	45

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
2.1 Pompa peristaltik.....	19
2.2 Rotary injector hexagonal	20
2.3 Analisis system alir terbalik	21
2.4 Metode <i>fixed-time</i>	22
2.5 Pengaruh diameter tube terhadap proses dispersi	24
2.6 Pengaruh panjang reactor terhadap proses dispersi	24
2.7 Pengaruh panjang loop terhadap proses dispersi	25
2.8 Pengaruh laju alir terhadap proses dispersi	25
3.1 Diagram alir analisis ion sianida (CN ⁻) dan timbal (Pb ²⁺) Secara simultan dengan metode <i>Reverse Flow Injection Potentiometry</i>	27
3.2 Skema RFIP penentuan ion sianida dan timbal.....	29
4.1 Desain analisis sianida dan timbal secara RFIP	34
4.2 Respon optimasi elektroda terhadap perubahan laju alir pada sianida	37
4.3 Grafik optimasi laju alir pada sianida	36
4.4 Respon optimasi elektroda terhadap perubahan laju alir pada timbal.....	38
4.5 Grafik optimasi laju alir pada timbal	38
4.6 Grafik variasi volume ISAB pada sianida	40
4.7 Grafik variasi volume ISAB pada timbal.....	40
4.8 Kurva kalibrasi dan grafik perubahan konsentrasi sianida	42
4.9 Kurva kalibrasi dan grafik hperubahan konsentrasi timbal	42
4.10 Uji Reprodusibilitas pada sianida.....	45
4.11 Uji Reprodusibilitas pada timbal.....	45
4.12 Grafik pengukuran simultan dalam sistem FIA pada sianida	46
4.13 Grafik pengukuran tunggal dalam sistem bacth pada sianida	47
4.14 Grafik pengukuran simultan dalam sistem FIApada timbal	47
4.15 Grafik pengukuran simultan dalam sistem bacth pada timbal	48

BAB I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia termasuk negara ketiga, yang masih pada tahap sedang berkembang. Sektor industri sedang mengalami pertumbuhan yang pesat, sehingga menyebabkan terjadinya kecenderungan penggunaan zat-zat kimia dalam jumlah besar, yang mengalami suatu proses, selanjutnya menjadi limbah yang dapat mencemari lingkungan. Pencemaran lingkungan dewasa ini telah menjadi suatu permasalahan yang sering kali mengganggu kehidupan manusia. Pencemaran lingkungan berdasarkan lokasi pencemaran yaitu pencemaran air, pencemaran udara dan pencemaran tanah. Pencemaran air sering di sebabkan oleh komponen-komponen anorganik, diantaranya sebagai logam berat yang berbahaya yang sering digunakan dalam berbagai keperluan industri.

Logam berat adalah salah satu jenis polutan yang sangat berbahaya. Industri banyak menghasilkan limbah pencemar, terutama logam-logam yang relatif mudah larut dalam bentuk ion air, seperti timbal (Pb^{2+}) dan sianida (CN^-) (Darmono, 1995). Timbal dan sianida merupakan logam toksik keberadaannya di lingkungan karena zat atau senyawa tersebut apabila masuk ke dalam tubuh dengan berbagai cara dapat menghambat respons pada sistem biologis sehingga menyebabkan gangguan kesehatan, penyakit, bahkan kematian. Kadar timbal dalam lingkungan meningkat karena penambangan, peleburan dan berbagai penggunaannya dalam industri cat, keramik dan kosmetik. Sianida tersebar luas diperairan dan berada dalam bentuk ion sianida (CN^-), hidrogen sianida (HCN), dan kalium sianida (KCN). 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 (Efendi, 2003). Sianida yang terdapat diperairan terutama berasal dari limbah industri misalnya industri pelapisan logam, pertambangan emas,

ditemukanya elektrode selektif ion (ESI), dengan metode potensiometri yang menggunakan ESI, setiap jenis ion atau molekul organik sederhana dapat diukur kadarnya secara sangat sederhana, dalam penggunaan ISE biasanya ditambahkan larutan ISAB (*Ion Strength Adjustment Buffer*) penambahan ISAB berfungsi untuk menstabilkan potensial elektroda pembanding, sehingga dapat mengurangi kesalahan dalam pengukuran, dan mempersingkat waktu untuk mencapai pembacaan yang stabil.

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

Pengembangan metode pengukuran simultan sebelumnya dikembangkan pada penentuan amoniak dan nitrat/nitrit dengan sistem *Flow Injection Analysis*. (Siswoyo dan Piluharto, 2001), serta pengukuran simultan pada logam timah, germanium dan molibdenum menggunakan sistem *Flow Injection Analysis* (Zou *et al.*, 2004). Sehingga pada penelitian ini memiliki peluang untuk dikembangkan pengukuran timbal dan sianida secara simultan dengan menggunakan sensor elektrokimia yaitu potensiometri. Analisis sianida dan timbal secara simultan menggunakan metode *Reverse Flow Injection Potensiometry* merupakan metode yang menggabungkan metode Potensiometri dengan sistem alir terbalik (*Reverse Flow Injection Analysis*). Dalam sistem FIA terbalik (*Reverse Flow Injection Analysis*), sampel dialirkan secara terus-menerus dan reagen diinjeksikan ke dalamnya. sehingga dapat digunakan pada volume sampel yang relatif besar.

1.4 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

- a. Mengetahui pengaruh kecepatan laju alir terhadap respon elektroda CN^- dan Pb^{2+} dalam mendeteksi sianida serta timbal secara simultan dengan metode *Reverse Flow Injection Potentiometry*.
- b. Mengetahui pengaruh volume ISAB terhadap respon elektroda selektif ion CN^- dan Pb^{2+} dalam mendeteksi ion CN^- secara simultan dengan metode *Reverse Flow Injection Potentiometry*.
- c. Mengetahui pengaruh pengukuran secara simultan dengan menggunakan metode *Reverse Flow Injection Potensiometry* dengan pengukuran tunggal menggunakan metode batch?
- d. Mengetahui kriteria pengukuran secara simultan dengan metode *Reverse Flow Injection Potentiometry* menggunakan elektroda selektif ion CN^- dan Pb^{2+} yang meliputi daerah linier, limit deteksi, sensitivitas, dan reproduisibilitas.

1.5 Manfaat

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan alternatif dalam deteksi ion sianida dan timbal dengan menggunakan pengukuran secara simultan dengan metode yang sederhana yaitu secara *Reverse Flow Injection Potentiometry*.

adalah suatu peristiwa masuknya zat ke dalam air yang mengakibatkan kualitas (mutu) air tersebut menurun, sehingga dapat mengganggu atau membahayakan masyarakat. Salah satu zat pencemar air adalah logam-logam berat, misalnya timbal (Pb) dan sianida (CN) pada air tawar yang biasanya mengalir di sungai, logam yang terkandung di dalamnya berasal dari buangan air limbah, erosi dan dari udara secara langsung. Logam yang jumlahnya besar biasanya berasal dari polusi udara. Air laut lepas kontaminasi logam biasanya terjadi secara langsung dari atmosfer, sedangkan di daerah sekitar pantai kontaminasi logam kebanyakan berasal dari mulut sungai yang terkontaminasi oleh limbah buangan industri atau pertambangan (Darmono, 1995).

2.2 Timbal

Timbal adalah logam Pb dalam susunan unsur merupakan logam berat yang terdapat secara alami di dalam kerak bumi dan tersebar ke alam dalam jumlah kecil melalui proses alami termasuk letusan gunung berapi dan proses geokimia. Unsur Pb digunakan dalam bidang industri modern sebagai bahan pembuatan pipa air yang tahan korosi, bahan pembuat cat, baterai, dan campuran bahan bakar bensin tetraetil. Logam timbal mendapat perhatian khusus karena sifatnya yang toksik (beracun) terhadap manusia. Timbal (Pb) dapat masuk ke dalam tubuh melalui konsumsi makanan, minuman, udara, air, serta debu yang tercemar Pb. Timbal pada perairan ditemukan dalam bentuk terlarut dan tersuspensi. Kelarutan timbal cukup rendah sehingga kadar dan toksisitas timbal dipengaruhi oleh kesadahan, pH, alkalinitas, dan kadar oksigen. Sumber alami utama timbal adalah *galena* (PbS), *gelesite* (PbSO₄), dan *cerrusite* (PbCO₃) (Palar, 1994).

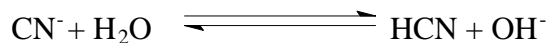
Timbal dan senyawanya dapat berada di dalam badan perairan secara alamiah dan non alamiah (akibat aktivitas manusia). Secara alamiah timbal masuk ke badan perairan melalui pelarutan timbal di udara oleh bantuan air hujan. Proses korosi dari bahan mineral akibat hempasan gelombang terhadap dinding pantai dan angin yang mengandung uap timbal juga merupakan salah satu jalur sumber timbal yang masuk ke badan perairan. Timbal yang masuk ke badan perairan sebagai akibat dari

jenis hidrogen sianida lebih ringan dari udara sehingga lebih cepat terbang ke angkasa. Keberadaan sianida sangat dipengaruhi oleh pH, suhu, oksigen terlarut, salinitas, dan keberadaan ion lain. Beberapa dari sianida di air akan diuraikan menjadi bahan yang tidak berbahaya oleh mikroorganisme atau akan membentuk senyawa kompleks dengan berbagai logam, seperti besi (Anonim, 2006).

Sianida tersebar luas di perairan dan berada dalam bentuk ion sianida (CN^-), hidrogen sianida (HCN) dan metalosianida. Sianida mengalami disosiasi dalam persamaan reaksi :



Sianida dalam kondisi basa:



Sianida senyawa beracun kuat dapat menyebabkan kematian pada manusia ataupun hewan termasuk hewan air. Kerja daya racun sianida ini menyerupai daya racun karbon monoksida dimana sianida iso-elektron dengan karbon monoksida. Keracunan sianida timbul karena reaksi yang tidak dapat balik dengan besi dalam hemoglobin yang mengakibatkan hilangnya kesanggupan darah dalam membawa oksigen (Suyani, 2000).

Sianida merupakan senyawa anorganik dan organik dengan siano (CN) sebagai struktur utama. Senyawa ini dihasilkan dalam pemrosesan logam. Sianida dalam dosis rendah dapat ditemukan di alam dan ada pada setiap produk yang biasa kita makan atau gunakan. Sianida dapat diproduksi oleh bakteri, jamur dan ganggang. Sianida juga ditemukan pada rokok, asap kendaraan bermotor, dan makanan seperti bayam, bambu, kacang, tepung tapioka dan singkong. Selain itu juga dapat ditemukan pada beberapa produk sintetis. Sianida banyak digunakan pada industri terutama dalam pembuatan garam seperti natrium, kalium atau kalsium sianida (Efendi, 2003).

elektrokimia merupakan hasil dari perubahan energi bebas yang terjadi jika reaksi kimia diteruskan sampai kondisi seimbang.

$$\Delta G_{reaksi} = -nFE_{reaksi} \dots\dots\dots (1)$$

Dimana : G = perubahan energi bebas reaksi

n = jumlah elektron yang digunakan dalam reaksi

F = bilangan Faraday

E_{reaksi} = potensial reaksi

$\Delta G = -nFE$ dan $\Delta G^0 = -nFE^0$, maka persamaan dapat dinyatakan sebagai:

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q \dots\dots\dots (2)$$

(Hendayana, 1994)

Jika reaksi terjadi pada kondisi standart maka potensial sel standartnya merupakan perbedaan potensial antara katoda dan anoda.

$$E^0_{sel} = E^0_{katoda} - E^0_{anoda} \dots\dots\dots (3)$$

Ketika reaksi terjadi pada kondisi tidak standart maka potensial selnya ditentukan menggunakan persamaan Nernst:

$$E_{sel} = E^0_{sel} - \frac{RT}{nF} \ln (K_{eq}) \dots\dots\dots (4)$$

$$K_{eq} = \frac{[a]_{oksidasi}}{[a]_{reduksi}}$$

Dimana : E_{sel} = potensial sel

R = tetapan gas ideal

K_{eq} = konstanta pada saat kesetimbangan

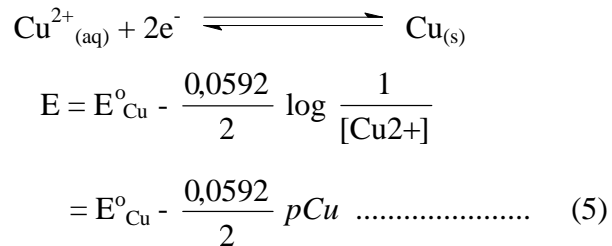
T = temperatur mutlak (K)

(Anderson and Tissue, 1997)

Ada dua tipe utama dalam potensiometri, pertama disebut sebagai pengukuran potensiometri secara langsung biasanya digunakan untuk menentukan aktifitas dari

elektroda jenis pertama (*first kind*), jenis kedua (*second kind*), jenis ketiga (*third kind*) dan elektroda redoks.

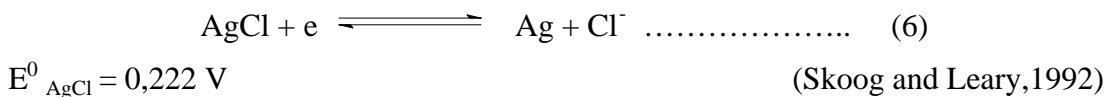
Elektroda jenis pertama, elektroda yang langsung berkesetimbangan dengan kation yang berasal dari elektroda logam tersebut. Logam yang mempunyai sifat dapat-balik (*reversible*) meliputi perak, raksa, kadmium, seng, dan timbal. Contoh dari elektroda jenis pertama adalah elektroda tembaga.



(Hendayana, 1994).

Dimana pCu adalah $-\log [\text{Cu}^{2+}]$. Jadi elektroda tembaga mengukur langsung pCu.

Elektroda jenis kedua adalah elektroda yang harga potensialnya bergantung pada konsentrasi suatu anion dengan ion yang berasal dari elektroda membentuk endapan atau kompleks yang stabil. Perak dapat digunakan sebagai contoh jenis elektroda kedua untuk ion-ion halida, misal : Cl^- atau sejenisnya. Potensial elektroda perak berhubungan dengan konsentrasi ion klorida dalam larutan jenuh perak klorida. Reaksi elektrodanya dapat ditulis sebagai:



Dalam elektroda jenis kedua ini ion-ion dalam larutan, dalam hal ini Cl^- tidak bertukar elektron secara langsung dengan elektroda logam, ion-ion Cl^- ini mengatur konsentrasi ion perak yang bertukar elektron dengan permukaan logam (Day dan Underwood, 1999).

Elektroda jenis ketiga adalah elektroda logam yang harga potensialnya bergantung pada konsentrasi ion logam lain. Elektroda merkuri sebagai contoh yang digunakan untuk penentuan pCa dari larutan yang mengandung ion kalsium (Skoog

Elektroda pembanding merupakan elektroda yang mempunyai potensial elektrokimia konstan sepanjang tidak ada arus yang mengalir dan sama sekali tidak peka terhadap komposisi larutan yang akan diselidiki dan digunakan untuk mengukur potensial pada elektroda kerja. Pasangan elektroda pembanding adalah elektroda kerja. Potensial yang akan diukur bergantung pada konsentrasi zat yang akan diselidiki (Hendayana *et al.*, 1994). Pemilihan elektroda pembanding harus memperhatikan beberapa faktor yaitu:

- 1) elektroda pembanding harus reversibel dan sesuai dengan persamaan Nerst
- 2) tegangannya harus konstan setiap waktu
- 3) potensialnya harus kembali ke nilai dasar setelah arus kecil dilewatkan melalui elektroda

2.5.3 Elektroda Selektif Ion

Elektroda Selektif Ion (ISE) merupakan setengah sel elektrokimia, yang terdiri dari sebuah membran selektif ion, larutan pengisi internal, dan sebuah elektroda referensi internal atau terdiri dari membran selektif ion dan sebuah *solid contact*. Elektroda selektif ion adalah suatu elektroda yang berfungsi sebagai sensor yang bekerja secara potensiometri dan akan memberikan respon berupa potensial listrik terhadap ion tertentu secara selektif. Elektroda selektif ion memiliki selektifitas dan sensitifitas yang baik untuk pengukuran aktivitas ion analit–analit tertentu (Sawyer *et al.*, 1995). Elektroda ini selektif terhadap ion-ion tertentu walaupun terdapat ion-ion lain dalam larutan. Elektroda ini merupakan sistem reaksi redoks (elektroda jenis pertama, kedua, dan ketiga).

Potensial membran (E_m), menggambarkan kerja dari ESI, membran yang secara ideal selektif terhadap ion i , potensial membran pada arus nol adalah secara langsung berhubungan dengan aktifitas ion i yang terkandung dalam larutan.

ion tetap. Metoda ini dilakukan dengan cara mencampurkan suatu larutan yang mempunyai kekuatan ion cukup tinggi ke dalam larutan standar dan ke dalam larutan sampel. Perbedaan kedua ion dari kedua larutan yang mempunyai konsentrasi yang berbeda dapat diabaikan sehingga kekuatan ion menjadi konstan. Keadaan ini koefisien aktivitas tetap tidak diketahui, akan tetapi sekarang di dalam semua larutan harga γ mendekati sama yang berarti γ konstan, sehingga diperoleh :

$$\begin{aligned} E &= E^0 - k \log a \\ &= E^0 - k \log (\gamma \cdot C) \\ &= E^0 - k \log \gamma - k \log \gamma C \end{aligned}$$

karena $k \log \gamma$ adalah konstan maka,

$$E = E^0 - k \log \gamma = E^0$$

sehingga,

$$E = E^0 - k \log C \quad \dots\dots\dots (11)$$

Keadaan ini diperoleh suatu hubungan langsung antara potensial yang diukur dengan konsentrasi ion. Larutan yang ditambahkan ke dalam sampel standar dengan kekuatan ion yang tinggi disebut larutan *Ionic Strength Adjuster* atau ISA. Selain mempunyai kekuatan ion yang tinggi larutan tersebut biasanya mempunyai nilai pH yang tetap dan dapat menghilangkan ion-ion pengganggu dari larutan sampel. Larutan ini dikenal sebagai *Total Ionic Strength Adjustment Buffer* atau TISAB.

Larutan elektrolit digunakan untuk mengurangi hambatan dari larutan, menambah konduktifitas dan mengontrol potensial selama penelitian untuk mengurangi efek migrasi elektron yang mempengaruhi arus yang terukur (Skoog,et.al.,1992), serta mempertahankan agar kekuatan ion konstan (Wang, 1994). Jika dilakukan penambahan ISAB faktor yang paling penting adalah bahwa harus ditambahkan sama antara sampel dengan standart yakni 2% v/v.

2.6 Pengukuran Simultan

yang lain sesuai dengan detektor yang digunakan. Alat ini memiliki beberapa kelebihan antara lain operasinya mudah dan mempunyai kecepatan yang tinggi dalam menganalisis, serta keakuratan dan ketelitian lebih terjamin.

Ciri kunci FIA adalah dapat memberikan hasil pada semua kondisi maka dispersi harus benar-benar dikontrol dan reproduibel. Semua sampel harus melalui proses-proses yang berurutan yang secara tepat, selama melewati sistem analitik, atau dengan kata lain hal yang terjadi pada suatu sampel harus tepat sama dengan hal yang terjadi pada sampel lainnya (Cristian, 1994).

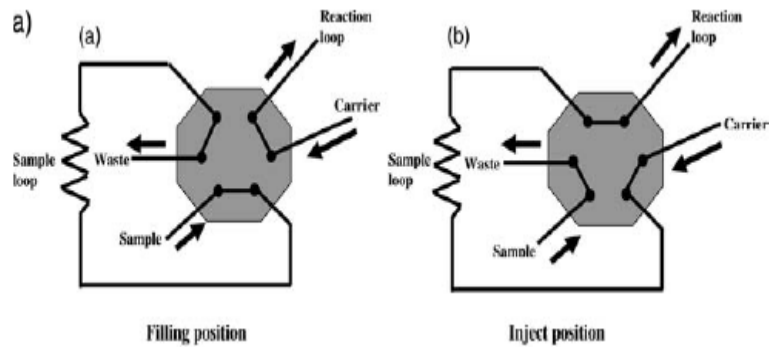
2.7.1 Instrumentasi FIA

Komponen sistem dalam FIA paling sedikit terdiri dari empat komponen utama: unit penggerak, unit injeksi, unit transportasi dan reaksi serta detektor:

a) Unit penggerak

Suatu unit yang berfungsi untuk menggerakkan cairan ke unit-unit yang lain dalam sistem FIA dengan kecepatan (*flow rate*) yang konstan dan bebas dari denyut atau gangguan selama berlangsung (*pulse-free*). Unit ini berlangsung pada berbagai variasi yaitu: botol bertekanan atau diletakkan dengan ketinggian tertentu, pompa peristaltik dan pompa *syringe*.

Tekanan yang dihasilkan pada botol yang diletakkan pada ketinggian tertentu (botol bertekanan) yaitu karena adanya gaya gravitasi. Melalui persamaan $P = \rho gh$ dimana P adalah tekanan fluida, ρ adalah rapat massa fluida, h adalah ketinggian botol dan g adalah kecepatan gravitasi, dapat diketahui bahwa tekanan fluida tergantung pada ketinggian botol dan rapat massa fluida. Dapat disimpulkan bahwa ketinggian botol dan gravitasi dapat digunakan sebagai pengatur laju alir (Subekti, 2002).

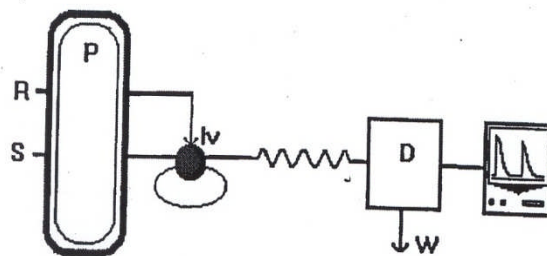


Gambar 2.2 Rotary injector hexagonal

(Trojanowicz, 2008).

a. Metode Analisis Sistem Alir Terbalik

Pengukuran dengan sistem FIA terbalik yaitu sampel dialirkan secara terus-menerus dan reagen diinjeksikan ke dalamnya. Sinyal yang dihasilkan oleh detektor dari FIA terbalik sama dengan yang diperoleh di FIA normal. Gambar sistem FIA terbalik:



Gambar 2.3 Analisis sistem alir terbalik

FIA terbalik dalam pengukurannya memerlukan sampel yang banyak dan reagen yang sedikit sehingga tepat digunakan pada reagen yang mahal, tetapi

Unit ini memiliki beberapa fungsi, diantaranya adalah

- 1) sebagai tempat mengalirnya sampel, *carrier* dan reagen
- 2) tempat terjadinya pencampuran dan reaksi yang diinginkan
- 3) menghubungkan bagian satu dengan bagian yang lainnya dalam FIA.

Pipa yang digunakan dalam unit ini memiliki ukuran internal diameter (i.d) dalam range 0,1 - 0,2 mm, namun yang sering digunakan adalah 0,3; 0,5; dan 0,7 mm yang masing-masing digunakan untuk menghasilkan dispersi yang rendah, sedang dan tinggi. Material pipa ini dapat berupa PVC, silicon atau bahan plastik lainnya. Tygon (jenis PVC transparant) cukup populer digunakan, dan untuk memudahkan identifikasi i.d nya, pada setiap unit diberi dua buah leher berwarna.

Selain pipa juga terdapat konektor dalam transport unit ini berfungsi menghubungkan pipa yang satu dengan pipa yang lainnya. Komponen penting dalam transport unit yang lainnya adalah reaktor. Reaktor dalam FIA dapat dikategorikan sebagai *open tube*, *coil and packed reactor*, *single bed string reactor (sbsr)* dan *mixing chamber*.

d) Sensing unit

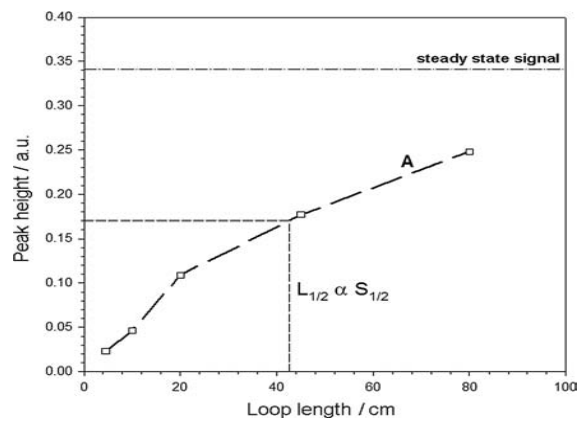
Detektor yang digunakan dalam FIA idealnya memiliki beberapa keistimewaan, diantaranya: kecilnya volume *Flow-cell*, noise rendah, flow rate *independent* signal, respon yang cepat dan linear dalam range konsentrasi yang lebar dan sensitivitasnya tinggi. Menurut Emi Sukarti (1998), kriteria utama detektor FIA adalah cepat tanggap karena lebar puncak dari FIA hanya beberapa detik saja, maka detektor dan perangkat elektroniknya harus mempunyai waktu tanggap kurang dari satu detik. Beberapa detektor yang digunakan dalam sistem FIA adalah amperometer, penyerap atom, luminisensi kimia, flourometer, potensiometer, pH meter, elektroda membran ion selektif, dan spektrofotometer.

2.7.2 Faktor-faktor yang mempengaruhi Analisis Sistem Alir

(Trojanowicz, 2008).

c) Injeksi Volume

Jumlah volume yang diinjeksikan mempengaruhi tinggi puncak, semakin banyak volume injeksi semakin tinggi puncak yang dihasilkan.



Gambar 2.7 Pengaruh panjang Loop terhadap proses dispersi

(Trojanowicz, 2008).

d) Laju Alir

Efek laju alir juga berpengaruh pada proses dispersi, dispersi berkurang dengan meningkatnya laju alir

dan untuk perkembangan laboratorium di seluruh dunia (seperti di Lawrence Livormore, Argonne, Batelle, Sandia, Laboratorium Jet Propulsion, White Sands, Oak Ridge di Amerika, CERN di Eropa) dan dipakai untuk keperluan belajar-mengajar di beberapa universitas (Anonim, 2008).

U120816 (*daq multifunction*), *labview 8TM* serta komputer. Alat potensiometer dengan elektroda ELIT CN⁻ 1178 dan elektroda ELIT Pb²⁺ 8231 serta elektroda *reference orion*.

3.3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Pb(NO₃)₂ (Riedel-de' Haen), KCN (Merck), NaNO₃ (BDH), NaOH (Merck).

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Pembuatan Larutan

a. Larutan induk sianida

Larutan induk sianida (CN⁻) dibuat dari kalium sianida (KCN) yang memiliki massa molekul relatif 65 g/mol, sebanyak 2,15 g kalium sianida dilarutkan kedalam beaker glass 50 mL, kemudian dipindah kedalam labu ukur 1000 mL dan ditambahkan aquades sampai tanda batas sehingga diperoleh larutan sianida 860 ppm.

b. Larutan standart

Larutan standart sianida dibuat dengan mengencerkan dari larutan induk 860 ppm menjadi larutan standart sianida dengan konsentrasi 0,086 ppm, 0,86 ppm, 8,6 ppm, 86 ppm.

c. Larutan natrium hidroksida

Larutan ini dibuat dengan melarutkan 4 g natrium hidroksida kedalam labu ukur 10 mL dengan aquades sampai tanda batas, sehingga diperoleh larutan NaOH 10 M.

d. Larutan induk timbal

Larutan induk timbal (Pb²⁺) dibuat dari Pb(NO₃)₂ yang memiliki massa molekul relatif 331,21 g/mol. Sebanyak 1,6 g Pb(NO₃)₂ dilarutkan kedalam beaker glass 50 mL, kemudian dipindah kedalam labu ukur 1000 mL dan ditambahkan aquades sampai tanda batas sehingga diperoleh larutan induk timbal 10000 ppm.

3.4.3 Parameter Pengamatan dalam Sistem RFIP

a. Respon Elektroda Terhadap Perubahan Laju Alir

1. Respon Elektroda Sianida dan Timbal Terhadap Perubahan Laju Alir Secara Simultan

Larutan sianida 86 ppm dan timbal 1000 ppm. Sebanyak 100 mL larutan campuran sianida dan timbal dimasukkan dalam gelas kimia dan dialirkan dengan pompa peristaltik satu. Larutan NaOH 10 M dan $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak 2% (v/v) diinjeksikan dengan pompa peristaltik dua dengan t tertentu. Laju alir dibuat variasi yaitu 60 pwm (25 $\mu\text{L}/\text{min}$), 70 pwm (32 $\mu\text{L}/\text{min}$), 80 pwm (37 $\mu\text{L}/\text{min}$), 90 pwm (42 $\mu\text{L}/\text{min}$) dan 100 pwm (48 $\mu\text{L}/\text{min}$). Reagen diinjeksi pada saat potensial sampel stabil. Respon yang dihasilkan akan direkam oleh komputer dan diolah menjadi data. Dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali.

2. Respon Volume ISAB NaOH dan $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ Terhadap Respon Elektroda Secara Simultan

Larutan campuran sianida dan timbal dengan konsentrasi sianida yang digunakan adalah 86 ppm dan konsentrasi timbal yang digunakan 1000 ppm. ISAB yang digunakan adalah natrium nitrat dengan konsentrasi 5 M dan natrium hidroksida dengan konsentrasi 10 M. Volume injeksi reagen sebesar 0,392 mL, 0,602 mL, 0,791 mL dan 1,001 mL v/v dan laju alir yang digunakan adalah laju alir optimum.

3. Respon Konsentrasi Sianida dan Timbal Terhadap Respon Elektroda Secara Simultan

Larutan campuran sianida dan timbal dengan konsentrasi sianida yang digunakan adalah 0,086 ppm, 0,86 ppm, 8,6 ppm, 86 ppm dan 860 ppm dan konsentrasi timbal yang digunakan adalah 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm dan 10000 ppm. ISAB yang digunakan adalah natrium nitrat dengan konsentrasi 5 M dan natrium hidroksida dengan konsentrasi 10 M. Volume

dilakukan bahwa limit deteksi sering digunakan dengan adanya kehadiran ion pengganggu (interferen) atau pengotor (Wojciech, tanpa tahun).

Salah satu karakteristik dari sensor adalah kemampuannya untuk mendeteksi konsentrasi suatu analit. Konsentrasi semakin kecil yang bisa dideteksi, semakin baik karakteristik sensor tersebut. Batas deteksi biasanya dinyatakan dalam mikrogram (μg) atau gamma (Svehla, 1985). Limit deteksi adalah konsentrasi terkecil yang memberikan sinyal pada sensor, dapat dirumuskan sebagai berikut: (Miller dan miller, 1993).

$$Y_{\text{LOD}} = Y_{\text{B}} + 3 S_{\text{B}}$$

Dimana : Y_{LOD} = limit deteksi

Y_{B} = sinyal blanko

S_{B} = standart deviasi kurva kalibrasi

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 perubahan konsentrasi yang kecil dari analit dapat memberikan respon yang berarti.

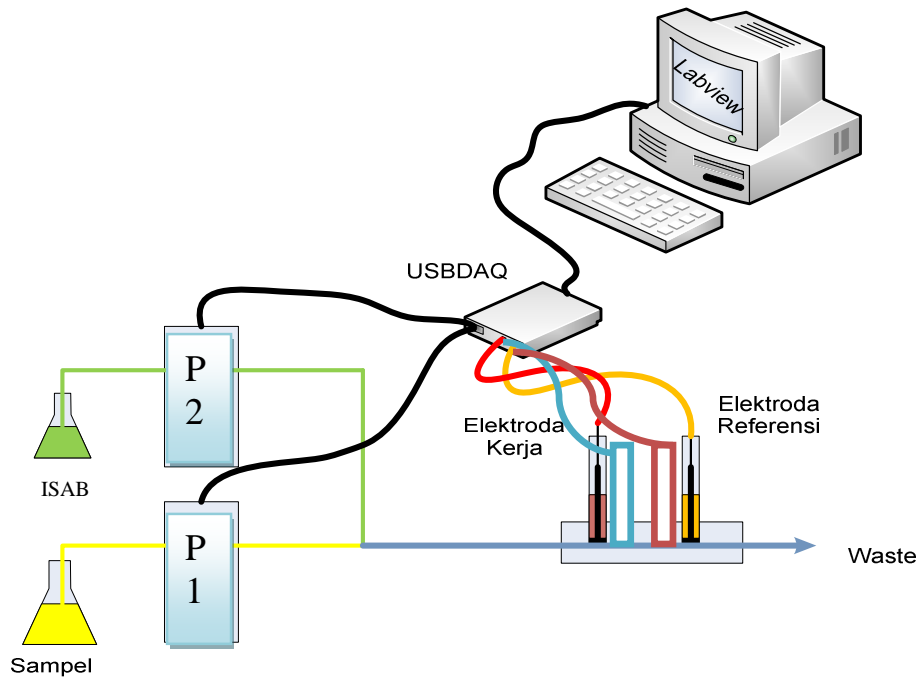
d. Reprodusibilitas

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 dilakukan akan dihasilkan limit antar percobaan yang sekecil mungkin, dengan nilai setiap pendekatan untuk satu kali pengulangan atau lebih yang berbeda adalah 95% (Caulcut, 1995). Hasil pengulangan dapat dinyatakan sebagai koefisien variasi dari simpangan induk.

BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Desain Instrumen *Flow Injection Potensiometri (FIP)*

Analisis sianida dan timbal secara simultan dengan metode *Reverse Flow Injection Potensiometri* merupakan suatu teknik analisis yang menggabungkan metode analisis sistem alir terbalik (*Reverse Flow Injection Analysis*) dan potensiometri secara simultan dimana dua pasang elektroda (elektroda kerja dan elektroda pembanding) di gunakan untuk merespon adanya sinyal sianida dan timbal berupa perbedaan potensial. Elektroda yang di gunakan adalah elektroda selektif ion sianida dan elektroda selektif ion timbal serta elektroda *orion* dan elektroda ELIT sebagai elektroda pembanding. Sistem *Flow Injection Potensiometri* dirangkai seperti gambar 4.1:



Gambar 4.1 Desain analisis sianida dan timbal secara RFIP

Penelitian ini menggunakan beberapa komponen yaitu, pompa, konektor, *coil reaction*, detektor, USBDAQ-U120816 dan komputer (*SoftWare LabVIEW 8TM*). Pompa berfungsi untuk menggerakkan sampel dan larutan ISAB, dimana pompa satu

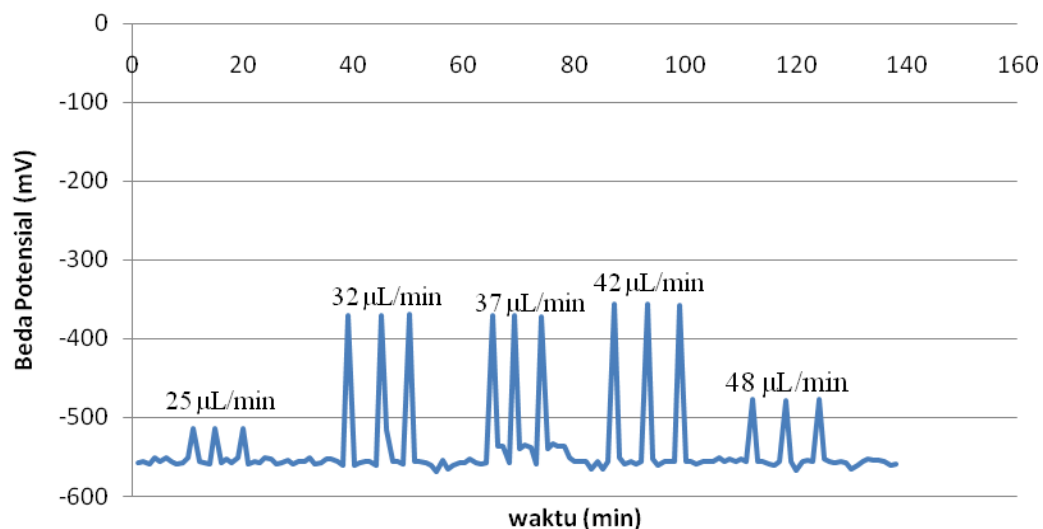
dapat diubah-ubah sesuai dengan kecepatan yang diinginkan, semakin besar *duty cycle* maka semakin cepat pula kecepatan motor, dan sebaliknya semakin kecil *duty cycle* maka semakin pelan pula kecepatan motor.

4.2 Kondisi Optimum Analisis Sianida dan Timbal

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

4.2.1 Variasi Laju alir (*flow rate*)

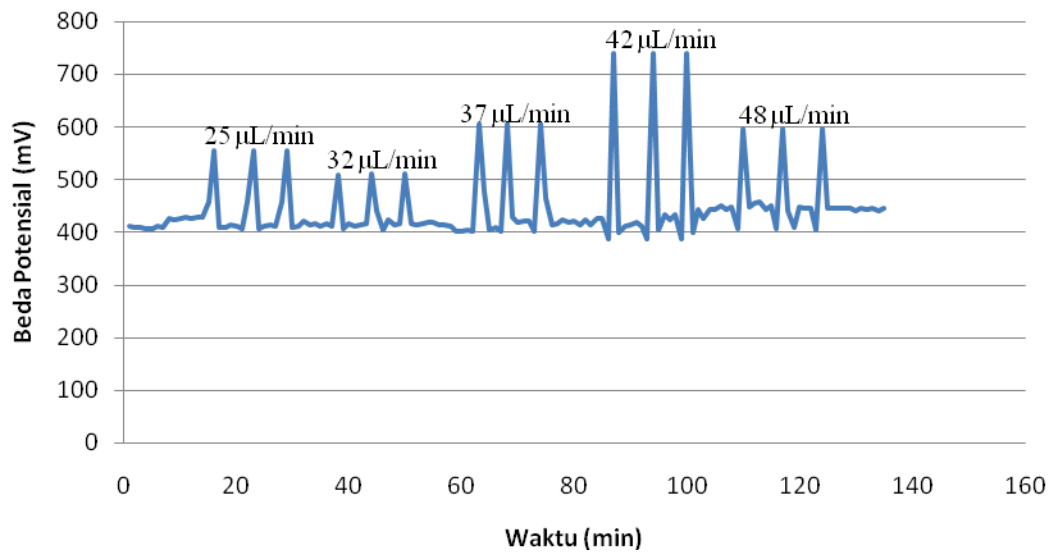
Tahap optimasi laju alir yang digunakan pada sianida konsentrasi 86 ppm dan timbal 1000 ppm. Laju alir divariasikan menjadi 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ (60 % pwm), 32 $\mu\text{L}/\text{min}$ (70 % pwm), 37 $\mu\text{L}/\text{min}$ (80 % pwm), 42 $\mu\text{L}/\text{min}$ (90 % pwm) dan 48 $\mu\text{L}/\text{min}$ (100 % pwm).



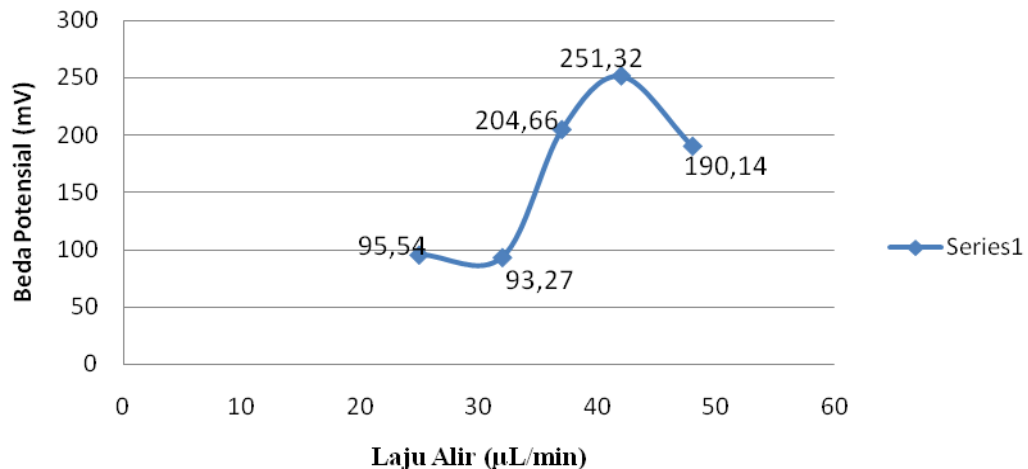
Gambar 4.2 Signal respon elektroda terhadap perubahan laju alir pada konsentrasi 86 ppm sianida dengan penambahan larutan ISAB 0,2 mL

Respon elektroda terhadap pengukuran secara simultan antara sianida dan timbal cenderung kecil pada laju alir dibawah 42 $\mu\text{L}/\text{min}$ (90 % pwm) yang ditunjukkan pada gambar 4.2 untuk sianida, hal ini dimungkinkan ketika laju alir

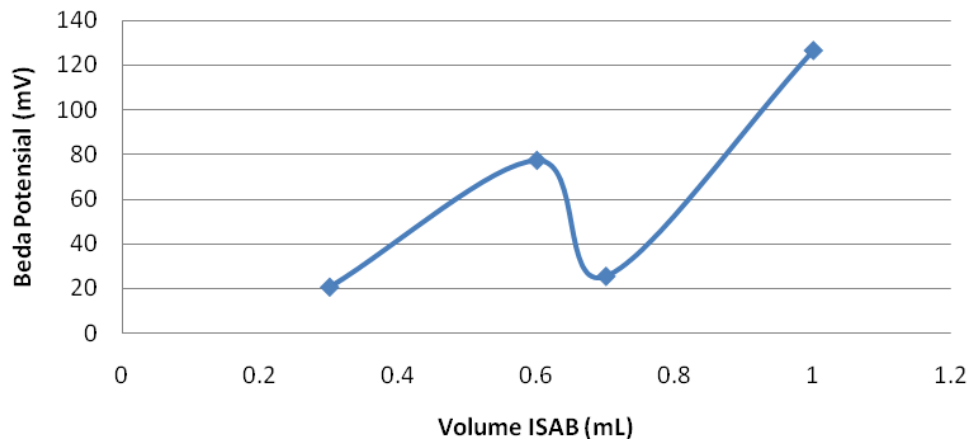
$\mu\text{L}/\text{min}$ (90 % pwm) dan $48 \mu\text{L}/\text{min}$ (100 % pwm), hal ini diakibatkan karena laju alir yang terlalu cepat menyebabkan zona sampel untuk mengalir melalui elektroda terlalu cepat sehingga kesetimbangan potensial di elektroda tidak optimal, hal ini disebabkan respon elektroda dikendalikan oleh kecepatan reaksi dipermukaan elektroda selektif ion timbal.



Gambar 4.4 Signal respon elektroda terhadap perubahan laju alir pada konsentrasi 1000 ppm timbal dengan penambahan ISAB 0,2 mL



Gambar 4.5 Optimasi laju alir dengan variasi $25 \mu\text{L}/\text{min}$ (60 % pwm), $32 \mu\text{L}/\text{min}$ (70 % pwm), $37 \mu\text{L}/\text{min}$ (80 % pwm), $42 \mu\text{L}/\text{min}$ (90 % pwm) dan $48 \mu\text{L}/\text{min}$ (100 % pwm).



Gambar 4.7 Grafik variasi volume ISAB pada timbal konsentrasi 1000 ppm

Pengukuran variasi volume ISAB pada timbal potensial rata-rata yang dihasilkan pada variasi volume ISAB yaitu pada volume 0,392 mL potensial yang dihasilkan sebesar 28,389 mV, pada volume ISAB 0,602 mL potensial yang dihasilkan sebesar 77,314 mV, pada volume ISAB 0,791 mL potensial yang dihasilkan sebesar 25,229 mV dan volume ISAB 1,001 mL potensial yang dihasilkan sebesar 126,625 mV. Data yang diperoleh volume ISAB yang paling tinggi pada volume 1,001 mL.

4.2.4 Variasi Konsentrasi Sianida dan Timbal

Optimasi konsentrasi sianida diukur menggunakan laju alir optimum yaitu 42 $\mu\text{L}/\text{min}$ (90 % pwm) dengan variasi konsentrasi 0,086 ppm, 0,86 ppm, 8,6 ppm, 86 ppm, dan 860 ppm untuk timbal dengan variasi konsentrasi 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm dan 10000 ppm.

Grafik pada gambar 4.8 menunjukkan semakin besar konsentrasi sianida maka semakin negatif potensial yang dihasilkan sedangkan untuk timbal ditunjukkan pada gambar 4.9 semakin besar konsentrasi maka semakin positif potensial yang dihasilkan. Data yang dihasilkan dimasukkan ke dalam persamaan Nernst untuk mendapatkan harga potensial sianida dan timbal.

Gambar 4.9 Grafik hubungan antara log konsentrasi sianida pada sistem alir terhadap respon perubahan potensial elektoda ion (Pb^{2+}) (vs elektroda *reference*)

4.3 Karakteristik Analisis Sianida dan Timbal Secara Simultan dengan FIP

4.3.1 Daerah linear

Kurva kalibrasi dibuat dengan menentukan potensial ion sianida dan timbal pada variasi konsentrasi. Pengukuran potensial dilakukan pada kecepatan konstan yaitu 90% PWM (42 $\mu\text{L}/\text{min}$) dengan variasi konsentrasi sianida 0,086 ppm, 0,86 ppm, 8,6 ppm, 86 ppm dan 860 ppm serta timbal 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm, dan 10000 ppm. Daerah linier merupakan daerah yang memberikan respon linear terhadap slope yang diperoleh dari kurva kalibrasi dengan memplotkan konsentrasi sebagai sumbu x dan potensial sebagai sumbu y.

$$y = bx + a$$

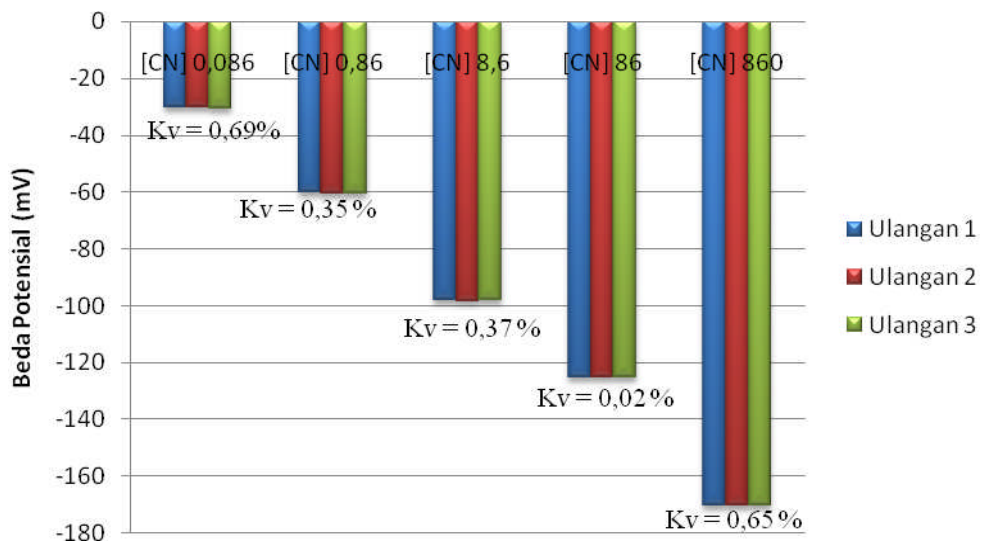
Parameter penting dari kurva kalibrasi antara lain: slope (b), intersep (a) dan koefisien korelasi (R). Linieritas yang baik diperoleh dengan nilai koefisien korelasi adalah 0.99 (Amidzic *et al.*, 2005)

Berdasarkan gambar 4.8 dan 4.9 diketahui bahwa potensial meningkat sesuai dengan peningkatan konsentrasi, hal ini diakibatkan semakin besar konsentrasi sianida maka perubahan potensial semakin negatif sedangkan pada timbal semakin besar konsentrasi maka perubahan potensial semakin positif. Nilai regresi yang diperoleh berdasarkan gambar grafik untuk sianida adalah sebesar 0.993, artinya $\pm 99,3\%$ perubahan potensial dipengaruhi oleh konsentrasi sedangkan $\pm 0,7\%$ di pengaruhi oleh faktor lain dan timbal adalah 0.996, $\pm 99,6\%$ artinya perubahan potensial dipengaruhi oleh konsentrasi sedangkan $\pm 0,6\%$ di pengaruhi oleh faktor lain.

4.3.2 Sensitivitas

Sensitivitas merupakan rasio perubahan sinyal tiap unit perubahan analit. Sensitivitas dinyatakan sebagai slope dari kurva yang diperoleh dengan range tertentu

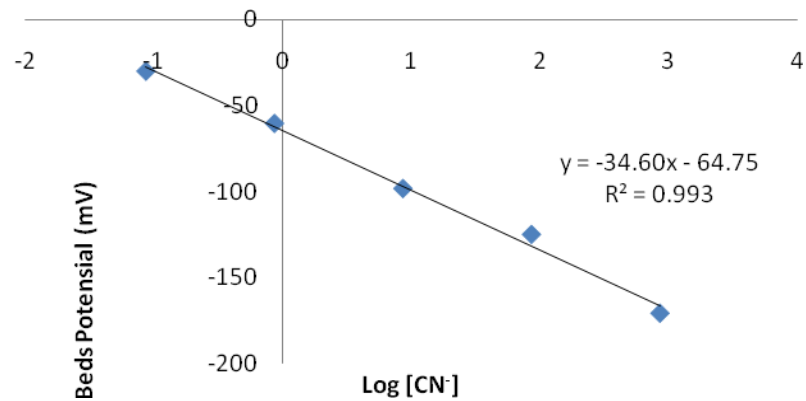
Reprodusibilitas merupakan suatu kemampuan elektroda dalam memberikan output yang sama ketika diberikan input yang tetap setelah sistem di *reset* ulang. Nilai setiap pendekatan untuk satu kali pengulangan atau lebih yang berbeda adalah 95 % (Caulcut, 1995). Reprodusibilitas dapat dinyatakan sebagai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



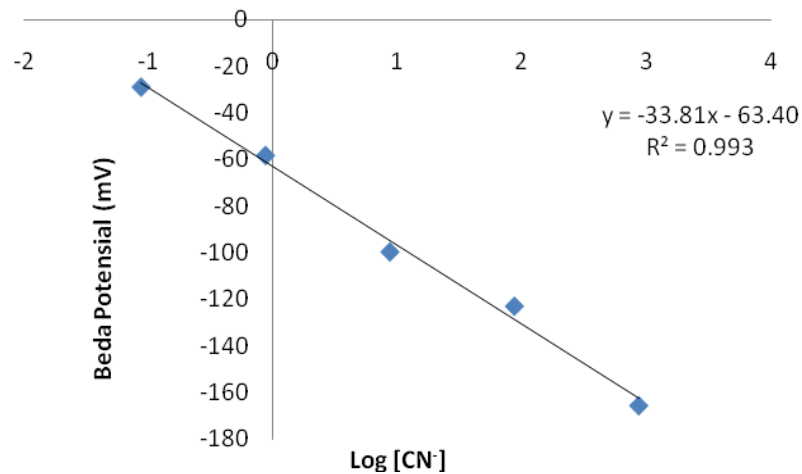
Gambar 4.10 Reprodubusibilitas pada sianida

lurus $y = 0,45x + 0,2473$, dengan koefisien korelasi (R^2) = 0,9975 sedangkan Pb^{2+} persamaan garis lurus $y = 0,0614x - 0,6066$, dengan koefisien korelasi (R^2) = 0,9918, dan pengukuran simultan yang lain pada logam timah, germanium dan molibdenum menggunakan sistem *Flow Injection Analysis* (Zou *et al.*, 2004).

Hasil analisis ion sianida dan timbal secara bersamaan (simultan) menggunakan metode *Flow Injection Analysis* dan pengukuran tunggal dengan metode batch *batch* di tunjukkan dengan uji t.



Gambar 4.12 Pengukuran Simultan dalam Sistem *Flow Injection Analysis*



Gambar 4.13 Pengukuran Tunggal dalam Sistem Batch

Pengukuran untuk timbal secara simultan menunjukkan nilai regresi yang tidak jauh berbeda dengan yang dilakukan secara tunggal, yaitu sebesar $R^2 = 0,996$ dan yang tunggal sebesar $R^2 = 0,991$, limit deteksi untuk pengukuran secara simultan sebesar 0,05 dan yang tunggal sebesar 0,02 tetapi yang berbeda dari kedua pengukuran tersebut yaitu nilai slope pada pengukuran simultan sebesar 27,67 dan yang dilakukan tunggal sebesar 24,18. Hasil uji t-hitung $0,187 < 1,761$. Jadi tidak berbeda secara signifikan (H_0 diterima), sehingga H_1 = ditolak, kedua rata-rata simpangan identik (memakai metode Batch dan memakai metode FIA adalah tidak berbeda secara nyata).

Potentiometry sehingga dapat digunakan untuk analisis ion lainnya dan bisa digunakan secara *hydrodynamic*.

- Hendayana, S. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Edisi pertama. Semarang: IKIP Semarang Press.
- IUPAC. 1994 *Classification and Definition of Analytical Methodes Based on Flowing Media*. Netherlands: Department of Chemicals Technology, University of Twente.
- Jeffry, Basset, Mendham, Denney. 1991. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. Fifth Edition. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Lenntech Water Treatment dan Air Purification. 2005. Lead-Pb. [online]. [Http://www.lenntech.com/periodic-chart-element-chart-elements/Pb-en.htm](http://www.lenntech.com/periodic-chart-element-chart-elements/Pb-en.htm).
- Kateman, G. 1993. *Quality Control in Analytical Chemistry*. New York: J.Willey and Son
- Kellener, R., Mermet, J. M., Otto, M. And Widner, H.M. 1998. *Analytical Chemistry*. Weinheim: Willey-VCH.
- Kennedy, J. 1990. *Analytical Chemistry: Principles, 2nd edition*. Sounders College Publishing, USA.
- Khopkar, S.M. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Terjemahan A. Saptoharjo dari Basic Concepts of Analytical Chemistry. Jakarta: UI-Press.
- Miller, J.C. dan Miller, J.N., 1991. *Statistika Untuk Kimia Analitik, edisi kedua*, ITB, Bandung.
- Mulja, M. 1995. *Analisis Instrumental*. Surabaya: Unair Press.
- Palar, H. 1994. *Pencemara dan Toksikologi Logam Berat*, Rinerta cipta. Jakarta.
- Radu.A. 2007. *Ion Selective Electrode As Simple and Inexpensive Detectors For Soil Analysis*. New Zealand: University of Otago.
- Sawyer, D.T., Sabkowiak, A. & Roberts, J. 1995. *Electrochemistry for Chemists*. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Simmons.I.G., 1981, *The Ecology of Natural Resourc*. Edward Arnold London.
- Siswoyo dan Piluharto, B.2001. *Disain Sistem Flow Injection Analysis (FIA) untuk Pengukuran Amonia dan Nitrat/Nitrit secara Simultan*. Laporan Penelitian. Jember: Program-program FMIPA UNEJ.

Zou, X., Li, Y., Li, M., Zheng, B., & Yang, J. 2003. "Simultaneous determination of tin, germanium and molybdenum by diode array detection–flow injection analysis with partial least squares calibration model". *Sci Direct* Vol 62: 719-725.

LAMPIRAN B. SPESIFIKASI ELEKTRODA

1. Sianida

Larutan standart : 1000 ppm CN^- dari KCN

Kondisi waktu : 5 menit

Range pH optimum : pH 11 sampai pH 13

Range suhu : 0 sampai 80°C

ISAB : 10 M NaOH (menambahkan 2% v/v)

Slope Elektroda pada 25°C : 56 ± 5 mV/decade

Range konsentrasi : 0,03 sampai 260 ppm (1×10^{-6} sampai 0,01 M)

Respon waktu : < 10 sekon

2. Timbal

Larutan standart : 1000 ppm Pb^{2+} dari $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Kondisi waktu : 5 menit

Range pH optimum : pH 3 sampai pH 7

Range suhu : 0 sampai 80°C

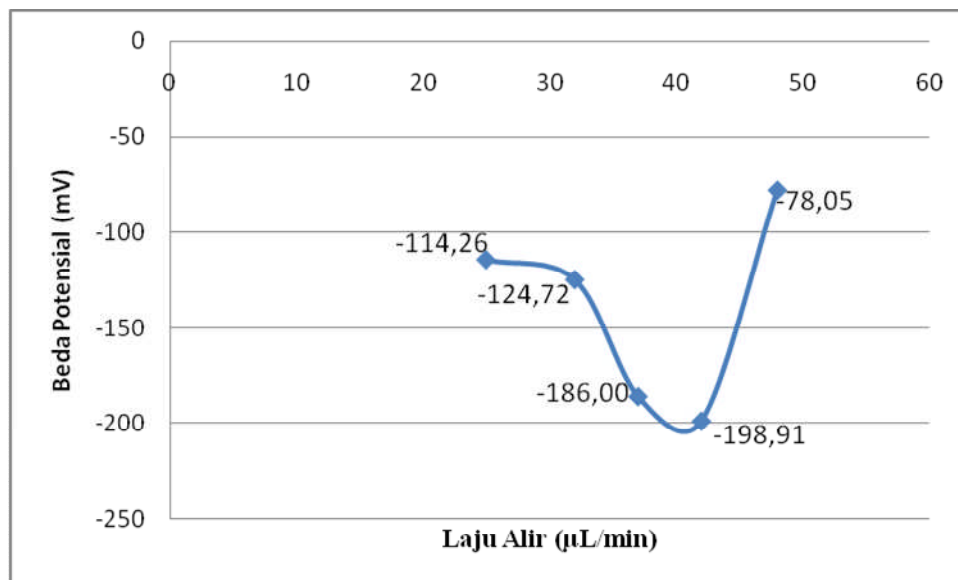
ISAB : 5 M NaO_3 (menambahkan 2% v/v)

Slope Elektroda pada 25°C : 26 ± 4 mV/decade

Range konsentrasi : 0,2 sampai 20 800 ppm (1×10^{-6} sampai 0,1 M)

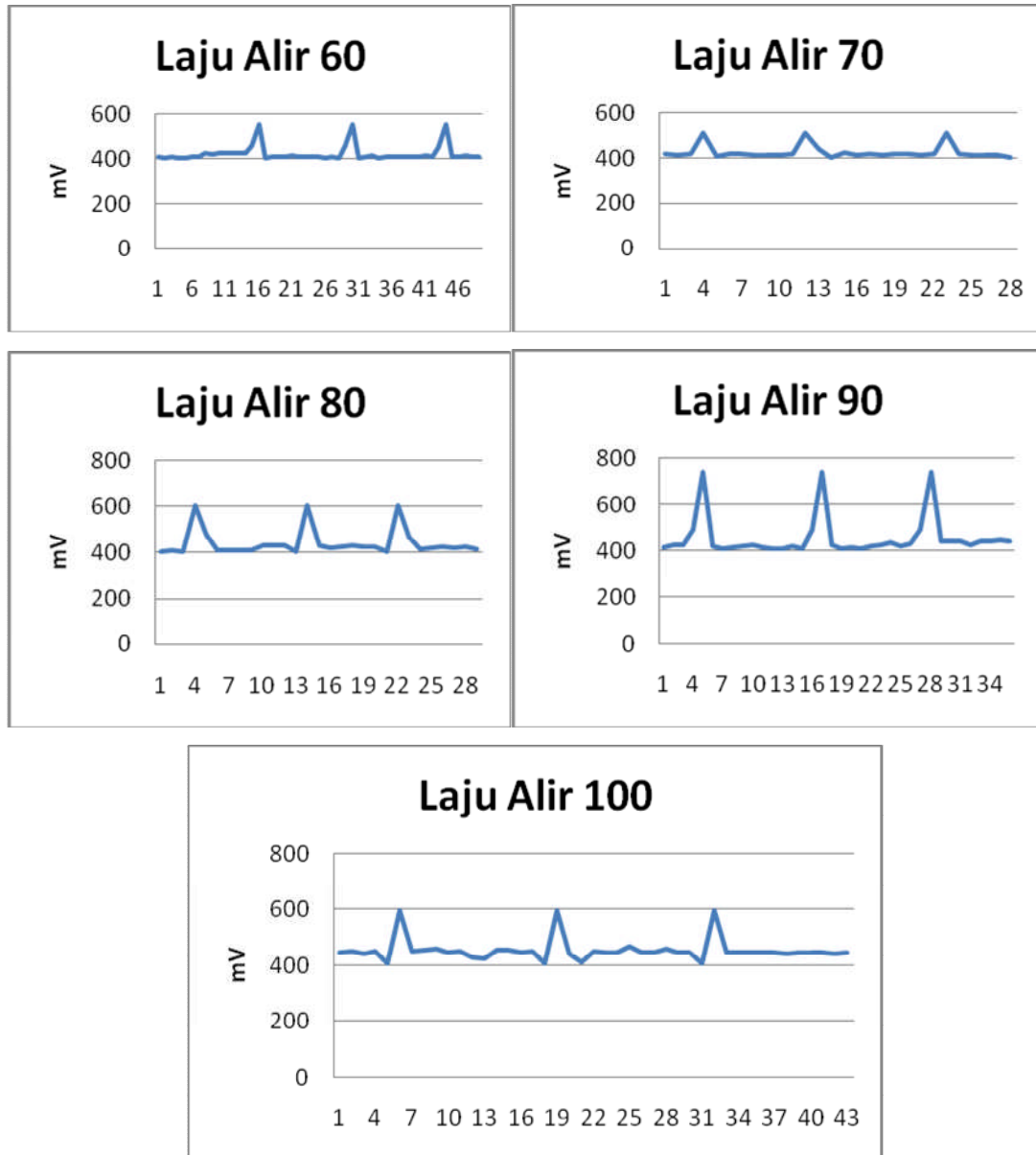
Respon waktu : < 10 sekon

Laju Alir (pwm)	ΔmV			Rata-rata mV	SD
	1	2	3		
60	-114,17	-113,85	-114,76	-114,26	0,46
70	-124,54	-124,73	-124,88	-124,72	0,16
80	-185,87	-185,93	-186,18	-186,00	0,17
90	-198,81	-199,28	-198,61	-198,91	0,34
100	-78,37	-77,62	-78,16	-78,05	0,38



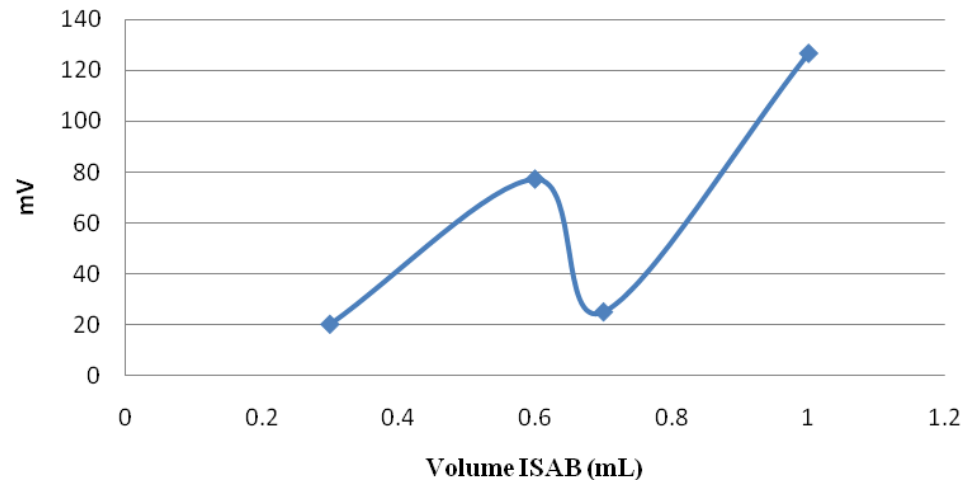
Gambar. Optimasi Laju Alir Konsentrasi 86 ppm Sianida

2. Timbal



Laju	$\mu\text{L}/\text{min}$	SD	Kv
60	25	0,37	0,41%
70	32	0,418	0,35%
80	37	0,244	0,31%
90	42	0,368	0,16%
100	48	0,356	0,26%

2. Timbal



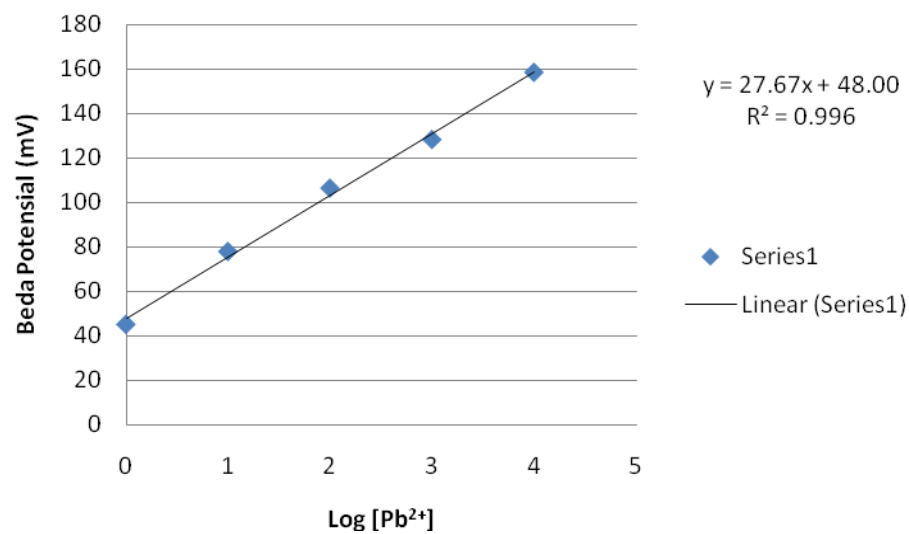
Gambar. Variasi Volume ISAB Konsentrasi 1000 ppm

Volume (mL)	ΔmV			Rata-rata mV	SD
	1	2	3		
0,3	28,19	28,73	28,21	28,39	0,017
0,6	76,51	77,41	77,21	77,31	0,565
0,7	25,30	25,10	25,27	25,23	0,001
1	125,72	126,56	126,58	126,62	0,707

konsentrasi	SD	Kv
0,086	0,210	0,69%
0,86	0,214	0,35%
8,6	0,367	0,37%
86	0,031	0,02%
860	1,128	0,65%

2. Timbal

Konsentrasi Timbal (ppm)	ΔmV			Rata-rata mV	SD
	1	2	3		
1	45,86	45,05	45,02	45,31	1,04
10	78,57	78,29	78,42	78,09	0,55
100	106,40	106,91	106,33	106,55	0,29
1000	128,20	128,46	128,49	128,39	0,12
10000	158,79	158,21	158,60	158,53	0,18

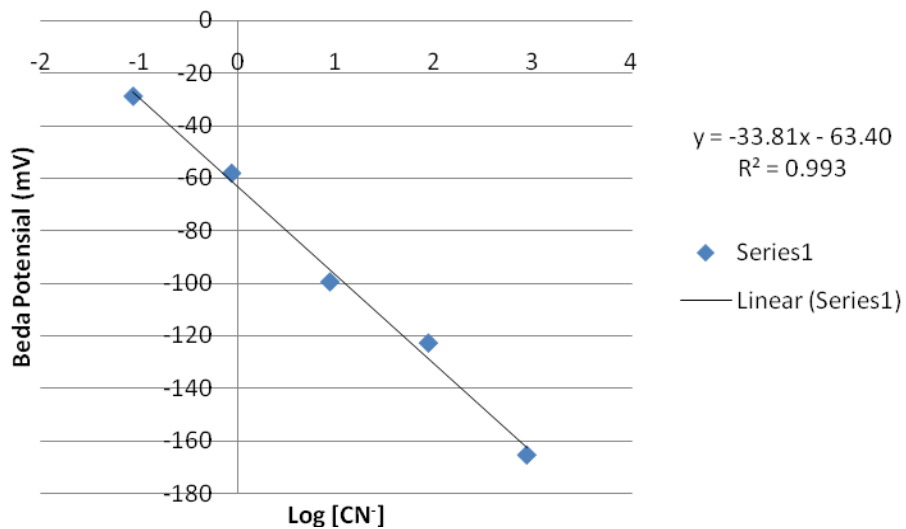


Gambar. Hubungan Antara Potensial dan Konsentrasi

LAMPIRAN F. RESPON ELEKTRODA TERHADAP PERUBAHAN KONSENTRASI SIANIDA DENGAN SISTEM BATCH

1. Sianida

Konsentrasi Sianida (ppm)	ΔmV			Rata-rata mV	SD
	1	2	3		
0,086	-28,82	-28,86	-28,87	-28,85	0,016
0,86	-57,81	-58,83	-57,82	-58,17	0,234
8,6	-99,50	-99,45	-99,75	-99,57	0,0007
86	-122,59	-123,43	-122,65	-122,88	0,169
860	-165,60	-165,56	-165,50	-165,56	0,135



Gambar. Hubungan Antara Potensial dan Konsentrasi

LAMPIRAN G. UJI t**a. Sianida****1. Metode sistem batch**

Konsentrasi Sianida (ppm)	ΔmV			Rata-rata mV	SD
	1	2	3		
0,086	-28,82	-28,86	-28,87	-28,85	0,016
0,86	-57,81	-58,83	-57,82	-58,17	0,234
8,6	-99,50	-99,45	-99,75	-99,57	0,0007
86	-122,59	-123,43	-122,65	-122,88	0,169
860	-165,60	-165,56	-165,50	-165,56	0,135

2. Metode sistem alir

Konsentrasi Sianida (ppm)	ΔmV			Rata-rata mV	SD
	1	2	3		
0,086	-30,08	-30,17	-30,48	-30,24	0,210
0,86	-60,35	-60,76	-60,56	-60,61	0,214
8,6	-98,30	-98,25	-98,91	-98,49	0,367
86	-125,18	-125,12	-125,12	-125,14	0,031
860	-170,24	-172,29	-170,46	-170,99	1,128

H_1 = kedua rata-rata simpangan adalah tidak identik (memakai metode Batch dan memakai metode FIA adalah berbeda secara nyata)

Dari analisis uji t diatas :

t-hitung $3,626 > 1,761 \rightarrow$ Berbeda secara signifikan (H_0 ditolak), sehingga $H_1 =$ diterima, kedua rata-rata simpangan dari kedua metode tidak identik (memakai metode Batch dan memakai metode FIA adalah berbeda secara nyata).

2. Timbal

1. Metode Sistem Batch

Konsentrasi Timbal (ppm)	ΔmV			Rata-rata mV	SD
	1	2	3		
1	55,0	55,0	55,3	55,1	0,707
10	75,4	75,8	76	75,73	0,007
100	109,8	109,8	109,2	109,6	$1,004 \times 10^{-14}$
1000	127,8	127,2	127	127,3	0,070
10000	150,9	150,9	150,9	150,9	0

$$S = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n} - \frac{(\sum x)^2}{n^2}}$$

$$= 5,865$$

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

$$= 0,187$$

- Apabila :

– t-hitung > t-tabel → Berbeda secara signifikan (H_0 Ditolak)

– t-hitung < t-tabel → Tidak berbeda secara signifikan (H_0 Diterima)

- Asumsi :

H_0 = kedua rata-rata simpangan adalah identik (memakai metode Batch dan memakai metode FIA adalah tidak berbeda secara nyata)

H_1 = kedua rata-rata simpangan adalah tidak identik (memakai metode Batch dan memakai metode FIA adalah berbeda secara nyata)

Dari analisis uji t diatas :

t-hitung $0,187 < 1,761$ → Tidak berbeda secara signifikan (H_0 diterima), sehingga H_1 = ditolak, kedua rata-rata simpangan identik (memakai metode Batch dan memakai metode FIA adalah tidak berbeda secara nyata).

Significance level

df	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106

LAMPIRAN H. CONTOH PERHITUNGAN LIMIT DETEKSI

1. Metode sistem alir

1. Sianida

Persamaan regresi linier $y = -34,60x - 64,75$

Pengukuran simpangan baku (S_B)

- Konsentrasi 0,1 ppm

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

=

$$\sqrt{\frac{(-30,083 - (-30,24))^2 + (-30,168 - (-30,24))^2 + (-30,483 - (-30,24))^2}{3-1}}$$

= 0,21

- $\overline{S_B} = 0,39$

Pengukuran $Y_{LOD} = Y_B + 3S_B$

- $Y_{LOD} = Y_B + 3S_B$
 $= -64,75 + 3(0,39)$
 $= -63,58$

Pengukuran limit deteksi

- $X = \frac{Y_{LOD} - C}{m}$
 $= 0,03 \text{ ppm}$

2. Timbal

Persamaan regresi linier $y = 27,67x + 48,00$

Pengukuran simpangan baku (S_B)

- Konsentrasi Pb^{2+} 1 ppm

- $Y_{\text{LOD}} = Y_B + 3S_B$
 $= -63,40 + 3(0,11)$
 $= -63,07$

Pengukuran limit deteksi

- $X = \frac{Y_{\text{LOD}} - C}{m}$
 $= 0,009 \text{ ppm}$

Persamaan regresi linier $y = 24,18x + 55,48$

Pengukuran simpangan baku (S_B)

- Konsentrasi Pb^{2+} 1 ppm

- $S_B = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$
 $= \sqrt{\frac{(55,0 - (55,51))^2 + (55,00 - (55,51))^2 + (45,314 - (55,51))^2}{3-1}}$
 $= 0,707$

- $\bar{S}_B = 0,156$

Pengukuran $Y_{\text{LOD}} = Y_B + 3S_B$

- $Y_{\text{LOD}} = Y_B + 3S_B$
 $= 55,48 + 3(0,156)$
 $= 55,94$

Pengukuran limit deteksi

- $X = \frac{Y_{\text{LOD}} - C}{m}$
 $= 0,02 \text{ ppm}$

$$= 1,04$$

Pengukuran koefisien variasi

- Konsentrasi 0,1 ppm

$$\begin{aligned} K_v &= \left[\frac{SD}{x} \right] \times 100 \% \\ &= \left[\frac{1,04}{45,314} \right] \times 100 \% \\ &= 2,29\% \end{aligned}$$