

PENENTUAN SIANIDA SECARA SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM

Hamzar Suyani

*Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Andalas
Kampus Limau Manis, Padang 25163*

INTISARI

Sianida merupakan senyawa racun yang sangat kuat karena dapat berikatan kuat dengan besi pada hemoglobin. Pengikatan sianida tersebut mengakibatkan hilangnya fungsi darah membawa oksigen. Penentuan sianida pada konsentrasi runtu biasanya dilakukan secara spektrofotometri, berdasarkan pembentukan sianogen klorida dengan kloramin-T diikuti pembentukan warna dengan piridin dan asam barbiturat, atau dengan elektroda selektif ion sianida. Penentuan sianida secara spektrofotometri serapan atom berdasarkan pada reaksi pembentukan kompleks tetrasianocuprat(I) antara ion sianida dengan padatan tembaga sulfida. Reaksi dilakukan dengan melewati larutan sianida kedalam kolom yang berisi tembaga sulfida padat, dan larutan yang keluar kolom akan mengandung kompleks. Tembaga yang berada dalam larutan kompleks diukur dengan spektrofotometer serapan atom. Absorban yang dihasilkan akan sebanding dengan kandungan sianida dalam sampel. Pada makalah ini dibicarakan berbagai desain kolom tembaga sulfida. Karakteristik analitis dari berbagai desain kolom serta aplikasi metoda untuk penentuan sianida dalam sampel alam juga akan dibicarakan.

ABSTRACT

Cyanide is a very poisonous compound since its strong bond to iron in hemoglobin, results in losing the ability of blood in carrying oxygen in the body. Determination of cyanide at low concentration normally is carried out by spectrophotometric method based on color formation cyanogen chloride by chloramin T followed by pyridine and barbituric acid, or by ion selective electrode. Determination of cyanide by indirect atomic absorption spectrophotometric method is based the formation of tetracyanocuprat(I) complex between cyanide ion and solid copper sulfide. Reaction was performed by passing cyanide solution through a column packed with solid copper sulfide. Copper complex in the effluent was then measured by atomic absorption spectrophotometer. The absorbance measured is equivalent with cyanide content in the sample. This paper discussed variety of copper sulfide column design. Analytical figure of merits of column designs and application of the method for the determination of cyanide in natural sample are also discussed.

PENDAHULUAN

Sianida merupakan senyawa beracun kuat yang dapat menyebabkan kematian baik pada manusia ataupun hewan termasuk hewan air. Ketaja 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 kesang-gupan darah dalam membawa oksigen.

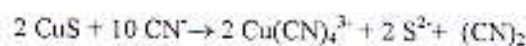
Metoda penentuan sianida pada umumnya didahului beberapa tahap proses untuk memisahkan senyawa pengganggu serta melibatkan pemakaian bahan-bahan yang mahal dan bersifat karsinogen^{1,2}. Metoda klasik volumetri dilakukan berdasarkan reaksi sianida dengan perak nitrat. Titik akhir sulit dideteksi dengan tepat karena perak sianida selalu mengendap dalam bentuk kasar, namun pemakaian indikator warna dan senyawa yang berfungsi memperlambat pengendapan dapat sedikit membantu.

Meskipun demikian ion-ion halida dan sulfida yang sering terdapat dalam sampel alam merupakan pengganggu yang sangat serius terhadap metoda ini.

Epstein³ mengembangkan metoda penentuan sianida secara kolorimetri berdasarkan perubahan sianida menjadi sianogen klorida dengan kloramin T. Sianogen klorida selanjutnya direaksikan dengan piridin-pirazolon menghasilkan produk berwarna biru. Metoda ini dapat menentukan sianida pada konsentrasi 0,2 sampai 1,2 mg/L. Guilbault dan Kramer⁴ melakukan penentuan sianida secara spek trofotometri berdasarkan pembentukan warna dari reduksi sianohidrin dan orto dinitril benzena oleh sianida yang menyerap maksimum pada 560 nm. Metoda ini dapat menentukan konsentrasi sianida sampai 1,3 µg/L. Wei *et al*⁵ mengembangkan metoda spektro fotometri tidak langsung untuk penentuan sianida, berdasarkan penurunan intensitas warna kompleks tembaga-cadion 2B - Triton X-100 oleh sianida. Kompleks ini memberikan serapan maksimum pada 535 nm. Rentangan konsentrasi sianida yang ditentukan oleh metoda ini adalah 0 - 0,4 mg/L. Untuk penentuan sianida dalam sampel alam dengan metoda diatas diperlukan teknik pemisahan sianida dari senyawa pengganggu yang biasanya dilakukan dengan cara destilasi HCN dari sampel yang diasamkan.

Metoda titrasi spektro fotometri digunakan berdasarkan reaksi antara koloid perak yang telah distabilkan dengan gelatin dengan sianida. Hasil reaksi merupakan kompleks perak sianida yang tidak berwarna sedangkan koloid perak berwarna kuning. Berkurangnya intensitas warna koloid perak selama titrasi diamati secara spektro fotometri⁶.

Penentuan sianida secara injeksi alir dengan deteksi spektrofotometer tidak langsung dilakukan oleh Haj-Hussein *et al*⁶. Metoda ini dilakukan dengan menginjeksikan larutan sianida dan dilewatkan melalui kolom yang berisi padatan tembaga sulfida. Sianida membentuk kompleks dengan tembaga menurut reaksi,



Kompleks tetrasiano kuprat(I) yang keluar kolom dialirkan ke spektrofotometer serapan atom nyala untuk dideteksi tembaganya. Suyani dan Jamarun⁷ telah melakukan modifikasi

metoda ini dengan menginjeksikan larutan sianida kedalam kolom berisi tembaga sulfida secara manual. Hasilnya ditampung dengan vial yang selanjutnya tembaga yang terkompleks diukur dengan spek- trofotometer serapan atom. Sebagai kolom digunakan bekas Cartridge untuk ekstraksi fasa padat keluaran Millipore, Water Associates. Isi Cartridge bekas dikeluarkan dengan melobangi dinding plastik, kemudian diisi dengan CuS padat, dan ditutup kembali dengan bantuan lem Alteco. Karena besarnya kolom (diameter ± 1 cm) hasil yang didapatkan kurang baik dimana banyak analit yang tertinggal dalam kolom.

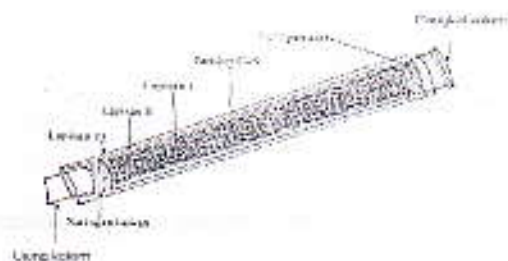
Pada penelitian ini dilakukan desain kolom berisi tembaga sulfida dengan pipa plastik berdiameter kecil dan panjang yang bervariasi. Karakteristik analitik dari masing-masing kolom akan didiskusikan dalam makalah ini.

METODA PENELITIAN

Peralatan

Kolom disiapkan dari pipa (selang) plastik dengan diameter 1,5, 2,1 dan 2,5 mm dengan panjang 2, 4 dan 6 cm. Potongan pipa tersebut dilapisi dengan pipa yang lebih besar dengan panjang yang sama. Kemudian dilapisi kembali dengan ukuran yang lebih panjang pada ujung dan pangkal kolom untuk meletakkan *glass wool* sebagai saringan penahan partikel CuS. Setiap pelapisan direkat dengan lem Alteco. Ujung kolom dilapisi lagi dengan pelapis yang lebih pendek. *Glass wool* dipadatkan pada bagian pelapis yang berlebih lalu dijepit dengan ujung kolom yang telah dipoles lem Alteco. Padatan CuS dimasukkan melalui pangkal kolom dan dipadatkan dengan ketukan-ketukan kecil. Pasang kembali *glass wool* dan dijepit pula dengan pipa yang telah dipoles Alteco. Kepala ini nanti dapat disambungkan dengan ujung *Syringe* plastik ukuran 5,0 mL. Susunan lengkap dari kolom tersebut diperlihatkan dalam Gambar 1. Sebelum pemakaian untuk sampel, kolom dikondisikan dengan menginjeksikan larutan KOH pH 11 sampai keluarannya bebas dari ion tembaga

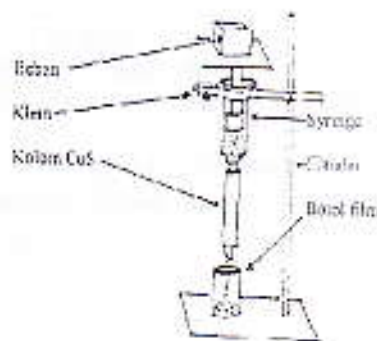
(diukur dengan spektrofotometer serapan atom, menghasilkan absorbansi mendekati nol).



Gambar 1. Susunan kolom tembaga sulfida

Larutan sianida pada pH 11 dalam KOH dilewatkan ke dalam kolom dengan menyedot sebanyak 5,0 ml dengan syringe, sambungkan syringe dengan kepala kolom, lalu diberikan tekanan konstan dan keluaran kolom ditampung dengan botol kecil seperti diperlihatkan dalam Gambar 2. Selanjutnya larutan keluar kolom diukur dengan spektrofotometer serapan atom. Untuk mempelajari kinerja setiap kolom, dilakukan pemakaian standar sianida masing-masing pada konsentrasi 2, 4, 6, 8 dan 10 mg/L.

Spektrofotometer serapan atom (SSA) yang digunakan adalah Alpha Model 4 (ChemTech Analytical Ltd, Kempston, Inggris). Peralatan diset pada panjang gelombang 324,7 nm dan lebar celah 0,050 mm (pada skala 2) dengan menggunakan lampu katoda Cu pada kuat arus 3 mA. Nyala asetilen-udara diatur dengan laju aliran udara 12 L/min (skala 6) pada tekanan 36 psi dan laju aliran asetilen 2 L/min (skala 2) pada tekanan 7,5 psi. Pembacaan data absorbansi dilakukan secara manual.



Gambar 2. Cara penginjeksian larutan sianida ke kolom tembaga sulfida

Bahan kimia

Tembaga sulfida dibuat dengan mengalirkan gas H₂S ke dalam larutan CuSO₄ sampai terjadi pengendapan sempurna. Endapan selanjutnya disaring dan dicuci. Kemudian dibiarkan kering di udara. Selanjutnya digiling kembali.

Larutan standar induk sianida dibuat dengan melarutkan 2,5 g KCN dengan KOH pH 11 sampai 1,000 L. Konsentrasi tepat dari sianida didapatkan dengan standardisasi secara volumetri dengan AgNO₃. Larutan standar kerja selanjutnya dibuat dengan pengenceran larutan standar induk dengan KOH pH 11.

Aplikasi metoda dilakukan terhadap penentuan sianida dalam limbah cucian singkong pada perusahaan sanjai. Sampel yang diambil di lapangan ditambahkan KOH 0,1 M sampai pH 11, selanjutnya dibawa ke laboratorium.

HASIL DAN DISKUSI

Besaran analitik yang digunakan untuk mengevaluasi penampilan kolom adalah nilai gradien (B) dan koefisien determinasi (r²) dari persamaan regresi antara absorbansi dengan konsentrasi sianida. Nilai B menunjukkan kesensitifan yang setara dengan nilai absorbansi yang dihasilkan untuk konsentrasi 1,0 mg/L. Sedangkan nilai r² menunjukkan kelinearan antara absorbansi dengan konsentrasi yang nilai idealnya adalah 1,000. Hasilnya dicantumkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Nilai B dan r² dari persamaan regresi antara absorbansi dan konsentrasi yang diperoleh dari kolom yang dievaluasi.

Diameter kolom (mm)	Panjang kolom (cm)					
	2		4		6	
	B	r ²	B	r ²	B	r ²
1,5	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0	0,6
2,1	51	72	59	19	53	53
2,5	0,0	0,9	0,0	0,6	0,0	0,4
	46	88	13	32	07	80
	0,0	0,9	0,0	0,8	0,0	0,0
	69	91	19	76	02	86

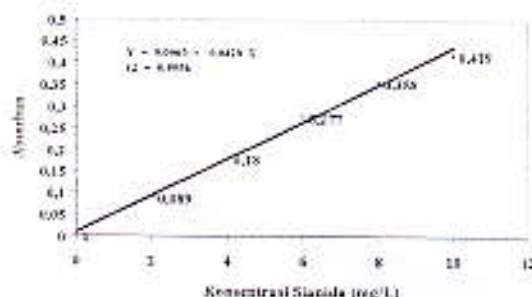
Dari Tabel 1 terlihat bahwa kesensitifan (nilai B) tertinggi pada kolom pendek dengan diameter besar. Nilai r^2 juga memberikan kecendrungan yang sama. Faktor utama yang berperan disini kelancaran arus larutan melalui kolom. CuS dengan partikel halus akan memadat didalam kolom menjadikan ruang yang akan dilewati larutan semakin sempit, hingga kemungkinan larutan hanya akan lewat melalui dinding kolom menyebabkan kontak antara sianida dengan CuS berkurang. Ini akan terasa pengaruhnya pada kolom dengan diameter kecil dan panjang.

Pengaruh ukuran partikel CuS dipelajari dengan menggunakan kolom ukuran diameter 2,5 mm panjang 2 cm, kolom yang memberikan penampilan yang terbaik dari ukuran yang dipelajari. Hasil nilai B dan r^2 diperlihatkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai B dan r^2 dari persamaan regresi antara absorbansi dan konsentrasi sianida melalui kolom dengan variasi ukuran partikel CuS

Ukuran partikel (mm)	B	r^2
0,18 - 0,25	0,049	0,961
0,25 - 0,30	0,053	0,996
0,30 - 0,42	0,046	0,980

Dari Tabel 2 terlihat bahwa nilai B dan r^2 terbaik dihasilkan oleh kolom berisi CuS dengan ukuran partikel 0,25 - 0,30 mm. Hal ini juga ditentukan oleh kontak antara sianida dalam larutan dengan CuS. Partikel yang kecil lebih rapat hingga larutan akan banyak lewat melalui dinding kolom, sedangkan partikel yang lebih besar akan menghasilkan rongga yang besar pula yang mengurangi kontak antara sianida dengan CuS. Ukuran partikel 0,25 - 0,30 mm memberikan penampilan terbaik. Contoh kurva kalibrasi standar sianida pada kondisi tersebut terlihat pada Gambar 3.



ambar 3. Kurva kalibrasi standar sianida

Aplikasi terhadap sampel limbah didapatkan kandungan sianida rata-rata 0,63 mg/L dengan standar deviasi relatif 1,37 % untuk 10 kali ulangan. Perolehan kembali dipelajari dengan menambahkan standar sianida kedalam sampel. Nilai perolehan kembali yang didapat adalah 101,53 %.

DAFTAR PUSTAKA

1. G.G. Gilbault, D.N. Kramer, Ultra sensitive, spesific methods for cyanide using p-nitro benzal dehyde and o-dinitrobenzene, *Anal. Chem.* 1966, **38**, 834-836.
2. R.E. Humprey, C.E. Laird, Polarographic determination of chloride, cyanide, fluoride and sulfide with metal-chloranilate, *Anal. Chem.* 1971, **43**, 1895-1897.
3. J. Epstein, Estimation of microquantities of cyanide, *Anal. Chem.* 1947, **19**, 272-274.
4. F. Wei, B. Han, and N. Shen, Application of the copper-cadion 2B - Triton X-100 system to the spectrophotometric determination of cyanide in waste water, *Analyst*, 1984, **109**, 167-169.

5. T. Palt, Determination of cyanide based upon its reaction with colloid silver in the presence of Oxygen, *Anal. Chem.* 1986, **58**, 1564-1566.
6. A.T. Haj-Hussein, G.D. Christian, J. Ruzika, Determination of cyanide by atomic absorption using a flow injection conversion method, *Anal. Chem.* 1986, **58**, 38-42.
7. H. Suyani dan N. Jamarun, Penentuan Sianida Secara tidak Langsung dengan Spektrofotometri Serapan Atom, *Jurnal Matematika dan Pengetahuan Alam*, 1993, **2(2)**, 135-141.