

PENGEMBANGAN METODA PENENTUAN SIANIDA SECARA SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM UNTUK MEMONITOR KANDUNGAN SIANIDA PADA AIR LIMBAH

(Improvement of cyanide determination method using Atomic
Absorption Spectrophotometry for monitoring of cyanide
content in waste water)

Novesar Jamarun, Hamzar suyani
Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Andalas

ABSTRACT

It has been conducted an experiment to determine cyanide content by indirect Atomic Absorption Spectrophotometry using batch and micro column methods. The result showed a significant relationship between cyanide concentration and absorbance using either batch or micro column method. The data that were calculated statistically showed the value of correlation coefficients $r = 0.995$, sensitivity (b) = 0.2409, slope of log-log plot (b_{log}) = 0.995, and relative standard deviation (RSD) 1.69 % for micro column, and $r = 0.999$, $b = 0.0392$, b_{log} 0.843 and RSD = 0.83 % for batch. Both systems has been utilized for determination of cyanide concentration in waste water and it level obtained 0.056 ppm cyanide with 105 % recovery for micro column and 0.049 ppm cyanide with 98 % recovery for batch methods. It concluded that both system do not significantly difference ($P < 0.05$) for determination of cyanide in waste water.

Key word cyanide determination, indirect atomic absorption spectrophotometry

PENDAHULUAN

Kimia analitik memegang peranan yang sangat penting untuk proses kontrol dalam menentukan segala jenis bahan baik hasil samping dari industri maupun produk dalam memenuhi suatu standar yang telah ditetapkan. Pada penentuan kandungan sianida dalam suatu sampel, dibutuhkan suatu metoda analisis yang sensitif, cepat, ekonomis dan juga dapat digunakan untuk konsentrasi bahan dalam jumlah runtu. Untuk menentukan kandungan sianida dalam suatu sampel ada 2 metoda yang sering digunakan, yaitu metoda konvensional dan metoda instrumen (Goulden *et al* 1972, Wei *et al*, 1984).

Beberapa metoda yang digunakan untuk penentuan kandungan sianida dari berbagai sampel yaitu metoda titrasi Liebig (visual), titrasi spektrofotometris, kolorimetri dan metoda katalitik. Pada umumnya semua metoda tersebut membutuhkan beberapa tahap (proses) pengerjaan untuk memisahkan substansi pengganggu yang berintegrasi dan menggunakan bahan-bahan yang mahal, bersifat karsinogen, mempunyai selektivitas dan sensitivitas yang rendah serta membutuhkan waktu yang lama.

Dari hasil penelitian ini diharapkan metoda yang dikembangkan akan berguna untuk menunjang berbagai bidang disiplin seperti kimia analisa dan kimia lingkungan. Disamping itu juga diharapkan akan dapat memberikan metoda alternatif dalam penentuan sianida yang bersifat, sensitif, cepat dan ekonomis untuk menentukan kandungan sianida didalam sampel baik sampel alam maupun limbah industri yang merupakan suatu masalah yang sangat menarik saat ini.

TINJAUAN PUSTAKA

Sianida merupakan suatu senyawa yang bersifat racun kuat, dimana tingkat keracunannya dapat menyebabkan kematian pada manusia dan kehidupan air lainnya. Hal ini disebabkan karena sianida dapat mempengaruhi aktivitas enzim. Sumber utama sianida adalah hidrogen sianida bersifat racun kuat (sedikit dibawah H_2S) dan rasanya sangat pahit seperti hidrogen halida. Larutan HCN dalam air dikenal dengan asam hidrosianat. Dalam keadaan bebas HCN

merupakan gas yang tidak berwarna dan dapat berkondensasi pada suhu 25,6°C menjadi cair dengan konstanta dielektrik tinggi (107 pada 25°C. Dalam pelarut air HCN merupakan asam yang sangat lemah dengan $K_a = 2,1 \times 10^{-9}$ sedikit lemah dari HF, sehingga dalam pelarut air sianida yang larut akan terhidrolisis.

Larutan sianida mudah melarutkan tembaga(II) sulfida dengan membentuk ion tetrasianokuprat (I) yang tak berwarna :



Reaksi ini merupakan proses oksidasi-reduksi dimana tembaga Cu^{2+} direduksi menjadi Cu^+ dan belerang CN^- dioksidasi menjadi $(\text{CN})_2$ yang diikuti dengan pembentukan kompleks.

Ion tetrasianokuprat(I) ini lebih stabil dibandingkan dengan ion teraaminokuprat(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, sehingga hidrogen sulfida tidak dapat mengendapkan tembaga sulfida dari $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ seperti yang terjadi pada $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$.

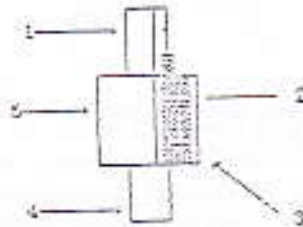


Begitu juga dibandingkan dengan ion tetraaminokadmium $[(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ dan ion tetrasianokadmium $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, gas hidrogen sulfida dapat mengendapkan kadmium sulfida yang berwarna kuning dari larutan, meskipun kadmium sulfida lebih mudah dilarutkan dibandingkan endapan tembaga(II) sulfida. Ini dapat dilihat dari harga K_{sp} CuS jauh lebih kecil (1×10^{-34}) dibandingkan dengan harga K_{sp} Cds ($1,4 \times 10^{-26}$). Dari fakta ini menunjukkan bahwa kompleks tetrasianokadmium $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ kurang stabil dibandingkan dengan tetrasianokuprat(I), $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$, (Cotton, 1996).

Untuk menentukan sianida dalam sampel dengan metoda ini adalah dengan melarutkan sianida yang dikandung sampel dengan pelarut yang tidak dapat melarutkan endapan tembaga(II)sulfida dan dapat melarutkan sianida. Pelarut tersebut adalah KOH pada pH 11. Kemudian larutan sampel akan membentuk kompleks dengan CuS. Kompleks $[(\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ yang terbentuk diukur dengan spektrofotometri serapan atom.

Prinsip dasar metoda ini adalah pada pembentukan kompleks antara larutan sianida dengan tembaga(II) sulfida. Kompleks tetrasianokuprat(I) yang terbentuk dari reaksi larutan sianida dengan tembaga(II) sulfida diukur absorbannya dengan spektrofotometer serapan atom.

Metoda kolom mini tembaga(II) sulfida adalah suatu kolom mini berisikan tembaga(II) sulfida, dimana berfungsi untuk merubah sianida menjadi spesies yang dapat diukur dengan spektrofotometer serapan atom. Susunan kolom mini tembaga(II)sulfida adalah seperti terlihat dalam Gambar 1.



Gambar 1 : Anatomi kolom mini tembaga(II) sulfida. (1). Bagian atas dapat dihubungkan dengan syringe (2). Tembaga(II) sulfida (3). Saringan dari gelas berpori (4). Bagian bawah tempat keluar larutan (5). Kulit luar dari polietilen.

Dalam kolom mini, terjadi proses pelarutan tembaga(II) sulfida oleh larutan sianida membentuk kompleks kuprosianida yang stabil. Kompleks dapat terbentuk karena tembaga (II) dikenal sebagai atom yang memiliki sifat pengoksidasi kuat dalam sianida dan tembaga yang dibebaskan sebagai kompleks tetrasianokuprat(I) yang stabil, yang selanjutnya ditentukan dengan spektrofotometer serapan atom.

Sianida adalah suatu anion yang tidak berwarna yang secara langsung tidak dapat ditentukan dengan peralatan spektrofotometer serapan atom (SSA) karena peralatan SSA hanya dapat menentukan konsentrasi logam dalam larutan.

Pengaruh dari beberapa anion pada penentuan sianida dapat diabaikan karena pengaruhnya sangat kecil. Keberadaan anion-anion sebesar 20 kali lipat jumlah relatif terhadap ion sianida tidak mengganggu. Proses pengomplekan dari tembaga(II) sulfida oleh sianida menghasilkan kompleks kuprosianida yang stabil karena tembaga(II) dikenal memiliki sifat pengoksida kuat dalam sianida. Kompleks stabil yang terbentuk ini dimanfaatkan oleh Haj-Hussein *et al* (1986) untuk penentuan sianida dengan melewati sianida secara injeksi alir dengan pelarut KOH pH 11.

Kompleks $[(Cu(CN)_4)]^{2-}$ inilah yang ditentukan dengan mempergunakan spektrofotometri serapan atom, sehingga dengan secara stoikiometri akan didapatkan kadar sianida didalam kompleks $[(Cu(CN)_4)]^{2-}$ yang terbentuk dapat dihitung.

Haj-Hussein *et al* (1986) melaporkan suatu metoda penentuan sianida secara injeksi alir dimana sianida dilewatkan pada kolom berisi tembaga(II) sulfida. Karena sianida dapat membentuk tetrasianokuprat(I) yang stabil, dengan menggunakan pelarut KOH pH 11.

Suyani, H dan Jamarun, N (1993) melakukan penetapan sianida secara tidak langsung dengan menggunakan kolom mini tembaga(II) sulfida dengan menginjeksikan sampel secara manual dan menggunakan pelarut KOH pH 11.

BAHAN DAN METODE

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah spektrofotometer serapan atom, pH meter, neraca analitis kolom mini tembaga(II) sulfida (dibuat dari bekas kolom Sep-Pack Cartridges dari Waters) dan alat gelas lainnya.

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini merupakan bahan yang pro analisis (p.a) yang meliputi : $CuSO_4$, KCN, KOH, HCl, CuS, FeS, buffer standar pH 4 dan 10, dan air suling.

Pencucian CuS

1 g CuS yang telah dibuat, dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan tambahkan 5 mL air suling, kocok dengan batang pengaduk lalu disentrifuga. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari larutan, larutan

disentrifuge ulang sampai beberapa kali untuk pemisahan yang sempurna, sedangkan pada endapan dilakukan lagi penambahan air suling 5 mL, kocok dan sentrifuge. Lakukan prosedur tersebut beberapa kali. Ukur absorban. Kemudian sistim kontak ini dilakukan dengan kolom mini tembaga(II) sulfida.

Kurva Kalibrasi

Dari mikro buret dikeluarkan larutan KCN 100 ppm sebanyak 0,25, 1,25, 2,5, 3,75, 5,0 dan 6,0 mL masing-masing dimasukkan kedalam labu ukur 25 mL, tambahkan beberapa tetes KOH 0.1 M encerkan sampai batas dengan air suling. Masukkan 1 g CuS kedalam tabung reaksi, tambahkan masing-masing 5 mL larutan standar sianida yang telah disiapkan seperti disebutkan diatas. Kocok kemudian disentrifus. Ukur filtrat dengan spektrofotometer serapan atom. Pengukuran standar juga dilakukan dengan kolom mini tembaga(II) sulfida. Dari kedua sistim kontak ini data diolah secara statistik.

Pengambilan dan Persiapan Sampel

Sampel air limbah diambil dari air limbah Laboratorium. Sampel diambil, kemudian diawetkan dengan KOH sampai pH 11. Kemudian 2.5 mL larutan standar, masing-masing ditambahkan dengan 2.5 mL larutan sampel. 2.5 mL larutan standar yang telah diadisi dengan sampel tersebut, diinjeksikan kedalam kolom mini yang berisi CuS. Hasil injeksi ditampung dan diukur dengan spektrofotometer serapan atom.

Untuk sistim kontak langsung, 2.5 mL larutan standar yang telah diadisi dengan sampel dimasukkan kedalam tabung reaksi yang telah berisi CuS. Kemudian diaduk, dan dipisahkan larutan dengan endapannya larutan diukur dengan spektrofotometer serapan atom.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pencucian

Pencucian ini dilakukan dengan dua cara yaitu sistim kontak pengocokan dan melalui kolom mini tembaga(II) sulfida. Pencucian ini dilakukan dengan cara penginjeksian berulang-ulang larutan

KOH pH 11. Hasil injeksi ditampung dan diukur dengan spektrofotometer serapan atom.

Hasil pencucian CuS dengan sistim pengocokan dan melalui kolom mini dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Kurva dari pencucian

A = Sistim pengocokan

B = Sistim kolom mini tembaga(II) sulfida

Pencucian ini bertujuan supaya tidak ada lagi Cu^{2+} yang terlarut, sehingga pada saat pengukuran Cu^{2+} yang terukur merupakan Cu^{2+} yang membentuk kompleks dengan sianida.

Kurva Kalibrasi

Penentuan harga kesensitifan (b) dari kurva linier bertujuan untuk mengetahui seberapa jauh kesensitifan yang didapatkan dalam pemakaian kolom mini tembaga(II)sulfida dan pengocokan untuk penentuan sianida. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Untuk melihat sejauh manakah ketelitian dapat dicapai maka dilakukan pengukuran absorbansi dari larutan $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ pada konsentrasi 10 ppm sebanyak 25 kali. Dan hasil ini dihitung harga standar deviasinya.

Penentuan harga koefisien korelasi (r) bertujuan untuk mengetahui apakah kedua variabel yang digunakan, yaitu variabel x (konsentrasi) dan variabel y (absorbansi) mempunyai hubungan yang nyata. Dari data didapatkan harga r dari $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ini mendekati harga r sesungguhnya yaitu +1.

Tabel 1. Hasil penentuan koefisien b , $b \log$, r , SDR dan BD dari larutan $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ secara statistik.

Sistim	b	$b \log$	r	SDR	BD
Pengocokan	0.0392	0.843	0.999	0.83%	0.45
Kolom mini	0.0409	0.955	0.998	1.69	0.963

Harga koefisien b dari kurva regresi kedua larutan juga lebih mendekati harga koefisien b yang ideal, akan tetapi harga tersebut tidak tepat sama dengan harga koefisien b yang ideal yaitu $+1$, ini terjadi karena terdapatnya kesalahan sistematik proporsional (tergantung pada konsentrasi zat yang digunakan). Kesalahan ini terjadi pada waktu melakukan pengenceran, terutama pada penambahan volume pelarut yang tidak tepat sampai pada batas, dan kelebihan tidak dapat dihitung. Kesalahan lain dapat disebabkan oleh pemisahan yang kurang sempurna pada waktu pemisahan antara endapan dan larutan yang diukur, sehingga akan mengganggu pada pengukuran absorbannya.

Standar deviasi (S_d) dan standar deviasi relatif (SDR) merupakan suatu ukuran reproduksibilitas, dan ketepatan suatu hasil analisis. Nilai standar deviasi relatif yang didapatkan adalah 0.83% dan 1.69% suatu nilai yang boleh dikatakan baik karena terletak dalam range nilai idealnya yaitu $\leq 2\%$, sedangkan batas deteksinya adalah 0.45 dan 0.963 (Day, Underwood, 1980).

Pengaruh Beberapa Anion Pada Penetapan Sianida

Hasil penentuan pengaruh beberapa anion yang diselidiki pada penetapan sianida dapat dilihat pada Tabel 2. Dari hasil pada Tabel 2. tersebut dapat disimpulkan bahwa anion-anion yang diselidiki tidak memberikan pengaruh yang berarti. Karena beberapa anion tersebut akan menaikkan/menurunkan absorbansi $\pm 1.2\%$. Untuk konsentrasi dari ion pengganggu adalah 20% dari ion sianida.

Penentuan Sianida dalam Sampel

Penentuan kandungan sianida dalam sampel air limbah Laboratorium dilakukan dengan Adisi Standar. Hal ini disebabkan karena sianida didalam air limbah konsentrasinya sangat kecil dan tidak terdeteksi oleh alat. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 2. Pengaruh Beberapa Anion pada Penetapan Sianida

No.	Anion	% Perubahan Absorban	
		Kolom mini	Pengocokan
1.	Klorida	-0.6	-0.8
2.	Nitrat	0.3	0.0
3.	Iodida	1.2	1.3
4.	Sulfat	-0.6	-0.9
5.	Florida	-1.0	-1.2
6.	Karbonat	-0.8	-1.0

Tabel 3. Hasil Analisis Sianida pada Sampel

No.	Sampel	Kadar Sianida (ppm)	Rata-rata	Recovery
1.	A1	0.045		98.22
2.	A2	0.049	0.049	97.04
3.	A3	0.052		-
4.	B1	0.059	0.056	105 %
5.	B2	0.062		107 %
6.	B3	0.047		-

A = Sistem Pengocokan B = Sistem Kolom mini tembaga(II)sulfida

Untuk menguji apakah ada perbedaan antara kedua nilai rata-rata yang diperoleh tersebut dilakukan uji t dengan rumus :

$$t = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}}$$

Harga t dari perhitungan dibandingkan dengan harga t dari tabel pada derajat kebebasan (DB) = 4, didapatkan harga t perhitungan (1.28), yaitu lebih kecil dari t tabel (2.78 pada DB = 4). Hal ini berarti bahwa kedua metoda tidak memberikan perbedaan yang nyata antara kedua harga yang diuji. Jadi kedua sistem dapat digunakan untuk analisis (Miller, 1984).

KESIMPULAN

Dalam penentuan sianida secara tidak langsung dengan spektrofotometer serapan atom baik melalui sistim pengocokan mampu melalui kolom mini tembaga(II) sulfida tidak memberikan perbedaan yang berarti. Dengan demikian kedua metoda dapat digunakan untuk penetapan sianida.

Metoda ini telah dicoba diaplikasi terhadap sampel air limbah. Diperoleh kandungan rata-rata dengan metoda pengocokan adalah 0.056 ppm dengan perolehan kembali 100,5 %, sedangkan dengan melalui kolom mini diperoleh 0.049 ppm dengan perolehan kembali 98 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Cotton, F. A. and Wilkinson, G. 1996. *Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, pp 310-313, 754-755, 1039-1046.
- Day Jr., R. A. and Underwood, A. L. 1980. *Quantitative Analysis*, 4th ed., Prentice-Hall, Inc., New Jersey pp 206-207, 577.
- Goulden, P. D., et al. 1972. Determination of Nanogram Quantities of Sample and Complex Cyanida in Water, *Anal. Chem.*, 44, 1845-1849.
- Haj-Hussein, A. T., Christian, G. D. and Ruzicka, J. 1986. Determination of Cyanida by Atomic Absorbtion Using a Flow Injection Conversation Methods, *Anal. Chem.*, 58, 38-42.
- Miller, J.G., Miller, J.N. 1984. *Statistik for Analytical Chemistry* 2nd ed., Halsted Press, John Wiley And Sons, Inc, New York, pp. 85-99.
- Suyani, H and Jamarun, N. 1993. "Penentuan Sianida Secara Tidak Langsung dengan Spektrofotometer Serapan Atom", *Jurnal Matematika dan Pengetahuan Alam* 2(2), 135-141
- Wei, F., et al. 1984. Application of the Copper-Cation 2B-Trion X-100 system to the Spectrophotometric Determination of Cyanide in Waste Water, *Anal Chem*, 109, 167-169.