

Studi Pendahuluan Pembuatan Prototipe Sensor untuk Deteksi Keracunan Sianida Pakan Hijauan Ruminansia dengan Metode *Cyclic Voltammetry*

(A Preliminary Study of Sensor Prototype for Measurement of Cyanide Toxicity in Forage Ruminant by Cyclic Voltammetry Method)

Munawar H, Ramadhani F

Balai Besar Penelitian Veteriner, Jalan RE. Martadianata N0 30 Bogor 16114
seemunawar@gmail.com; ramadhani1129@gmail.com

ABSTRACT

Cyanide detection methods have been developed since 1901 but the methods are ineffective and inefficient due to the use of many chemicals and require long time for sample preparation and analysis. The aim of the study was to detect cyanide using cyclic voltammetry (CV) method. In this study the sensor used a conducting electrode and a potentiostat to transform chemical reaction to electrical signal. Herein, cyanide standard solutions (0.0625 – 4 ppm) were measured using CV with following condition: potential range -0.5 to +1.0 V and scan rate 25 mVs⁻¹ detecting the cyanide up to 0.0625 ppm. This value was below the lethal dose level (1-10 ppm). The picrate paper method for cyanide detection was done simultaneously for comparison using chloroform and cashew nut powder to evaporate cyanide ion. Cyanide can be detected after there was color change from yellow to brick red on filter paper soaked in picrate solution. However, this method cannot detect cyanide below 1 ppm. Also, the CV method had a better ability on measuring cyanide spiked-forage samples (0.8 to 80 ppm), than those of picrate paper method. From these results, the study provided preliminary research for prototype of cyanide sensor to detect cyanide for diagnostic purposes.

Key words: Cyanide, cyclic voltammetry, picrate paper method, forage

ABSTRAK

Metode deteksi sianida sudah dikembangkan sejak 1901, tetapi metode tersebut tidak efektif dan tidak efisien karena menggunakan banyak bahan kimia dan waktu yang relatif panjang untuk preparasi dan analisis sampel. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendeteksi sianida dengan metode *cyclic voltammetry* (CV). Pada penelitian ini, sensor akan menggunakan *conducting electrode* dan *potentiostat*. Pada penelitian ini, larutan standar sianida (0,0625-4 ppm) diukur dengan CV dengan kondisi *potential range* -0,5 sampai +1,0 V dan *scan rate* 25 mVs⁻¹ yang dapat mendeteksi sianida hingga 0,0625 ppm. Nilai ini di bawah nilai *lethal dose* (1-10 ppm). Sebagai pembandingan, metode kertas pikrat digunakan dengan menggunakan kloroform dan bubuk kacang mete yang membantu menguapkan ion sianida. Perubahan warna dari kuning menjadi

merah bata pada kertas saring yang direndam dalam larutan pikrat menandakan adanya sianida. Kekurangan metode ini tidak dapat mendeteksi sianida di bawah 1 ppm. Selain itu, jika larutan standar sianida (0,8-80 ppm) ditambahkan (*spiked*) ke dalam sampel pakan hijauan, metode CV mempunyai kemampuan yang lebih baik dalam mendeteksi sianida dalam sampel tersebut bila dibandingkan dengan kemampuan mendeteksi sianida dengan metode kertas pikrat. Diharapkan hasil penelitian ini dapat menjadi studi pendahuluan untuk prototipe sensor sianida untuk keperluan diagnostik.

Kata kunci: Sianida, *cyclic voltammetry*, metode kertas pikrat, pakan hijauan

PENDAHULUAN

Kasus keracunan sianida pada ruminansia dapat terjadi karena unsur kesengajaan ataupun tidak disengaja. Hampir 40% kasus keracunan yang ditemui di Indonesia merupakan keracunan sianida sintetis (Yuningsih 2007). Sianida sederhana seperti natrium sianida dan kalium sianida mudah diperoleh di pasaran dalam bentuk kristal putih. Salah satu kasus keracunan sianida yang ditemukan pada tahun 2004 adalah kematian seekor sapi di Bogor yang diberi daun singkong. Setelah ditelusuri, daun singkong ditemukan beserta bubuk putih yang diduga dari padatan sianida. Sedangkan kasus keracunan sianida secara tidak disengaja ditemukan di satu peternakan yang menyebabkan puluhan ekor kambing etawa mati (Yuningsih 2012). Kasus ini terjadi pada musim kering ketika peternak kekurangan pakan hijauan dan memanfaatkan hijauan di sekitarnya. Setelah ditelusuri, pakan hijauan yang digunakan adalah tanaman angrung (*Trema orientalis*) yang mempunyai kandungan sianida cukup tinggi (Indarjulianto et al. 2019).

Keracunan sianida dapat terjadi dalam kondisi akut. Umumnya keracunan sianida terjadi dalam 15-20 menit melalui oral atau 2-3 menit setelah menghirup sianida (Yuningsih 2012). Mekanisme keracunan sianida terjadi karena bereaksi dengan *cytochrome oxidase*, sehingga level oksigen tinggi dalam darah namun tidak dapat dilepaskan ke sel (Yuningsih 2012; Yuan et al. 2017). Hal ini dapat dilihat dari gejala klinis berupa dispnoea, konvulsi, dan asphyxia. Darah akan berwarna merah terang dan tampak pada selaput mukosa. Gangguan pertukaran oksigen ini yang menyebabkan kematian. Hewan juga dapat mati tanpa terlihat gejala karena sianida langsung mengurangi oksigen pada otak dan jantung, sehingga kematian terjadi dengan cepat.

Lethal dose (LD) sianida pada hewan tergantung pada berbagai faktor seperti rute administrasi atau bentuk sianida yang digunakan. Secara umum LD50 (*lethal dose*, 50% kematian) dari mamalia berkisar antara 1,3 hingga 10 ppm bobot badan (Hébert 1993). Spesies yang paling sensitif terhadap sianida adalah anjing karena hanya memiliki sejumlah kecil rhodanase yang membantu mengeluarkan sianida dari sistem tubuh dibandingkan pada hewan lain (Hébert 1993). Namun demikian, kasus keracunan sianida pada ruminansia lebih banyak terjadi dibandingkan pada monogastrik karena beberapa perbedaan, yaitu proses ruminasi yang dilakukan

ruminansia dan kondisi rumen yang dimiliki ruminansia. Oleh karena keracunan sianida terjadi dalam kondisi akut, pendeteksian sianida harus dilakukan secara cepat. Berdasarkan hal ini, pengembangan teknik deteksi sianida yang cukup efektif dan efisien sangat diperlukan sebagai pencegahan keracunan pada ruminansia sejak dini.

Pengembangan teknik deteksi sianida sudah dikembangkan sejak 1901 dengan menggunakan metode konvensional titrasi asam basa (Mellor 1901). Penelitian serupa juga terus dikembangkan hingga saat ini menggunakan berbagai jenis reagen yang berbeda yang diintegrasikan dengan instrumen seperti kromatografi ion (Kumar Meher et al. 2018), spektrofotometer UV-VIS (Dey et al. 2020), spektrometri massa (Cyanide et al. 2020), spektrofotometer fluorescence (Hu et al. 2020). Namun, metode yang tersedia banyak menghabiskan waktu preparasi dan analisis sampel serta penggunaan bahan kimia yang cukup banyak, sehingga tidak cukup efektif dan efisien meskipun dapat mendeteksi sianida dengan sensitifitas dan selektifitas tinggi. Saat ini, metode berbasis teknologi sensor telah banyak dikembangkan dalam mendeteksi sianida (Al-Zahrani et al. 2020; Bortey-Sam et al. 2020; Kargar et al. 2020) dengan berbagai kelebihan dibandingkan dengan metode konvensional misalnya lebih hemat bahan kimia dan waktu analisis yang cukup singkat. Salah satu metode berbasis sensor adalah menggunakan metode elektrokimia yang dapat mengubah reaksi kimia menjadi sinyal elektronik (Kilmartin 2016). Sensor berbasis elektrokimia memiliki berbagai metode cara pembacaannya diantaranya adalah *cyclic voltammetry* (Zheng et al. 2016), *differential pulse voltammetry* (Munawar et al. 2020a), dan *electrochemical impedance spectroscopy* (Munawar et al. 2020b). Tujuan dari penelitian, yaitu menentukan sianida dengan metode *cyclic voltammetry* (CV) dalam pakan hijauan.

Pada penelitian ini metode CV digunakan untuk mendeteksi sianida dalam dalam larutan KOH dan PBS. Teknik deteksi sianida menggunakan *carbon screen printed electrode* (CSPE) sebagai media penghantar elektron dan kemudian dibaca oleh *potentiostat* sebagai sinyal elektronik. Dengan metode yang sama, kandungan sianida dalam pakan hijauan (rumput, daun singkong, dan daun pepaya) dapat dideteksi. Sebagai pembanding, metode kertas pikrat akan digunakan untuk mendeteksi sianida dalam larutan standar dan pakan hijauan. Analisis sianida dari kedua metode tersebut akan dibandingkan untuk menentukan metode mana yang lebih sensitif.

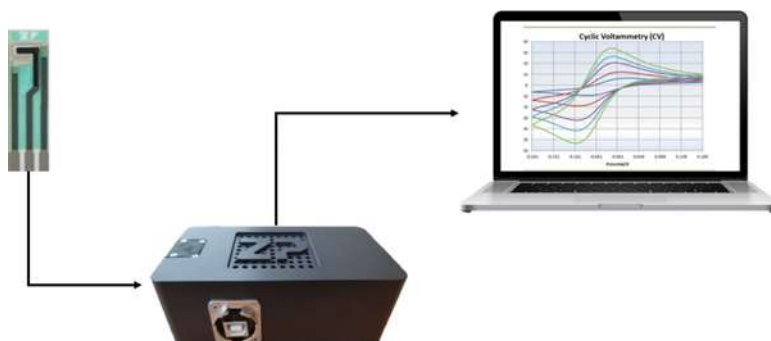
MATERI DAN METODE

Bahan dan alat

Bahan yang dipakai, yaitu kalium sianida, kalium hidroksida, asam pikrat, natrium karbonat, kloroform, dan *phosphate-buffered saline* (PBS) (Sigma Aldrich, USA), kertas saring, kacang mete, dan kapas. Pakan hijauan yang digunakan adalah

rumput, daun pepaya, dan daun singkong yang diberi larutan standar sianida dengan konsentrasi 0,8; 8; dan 80 ppm.

Metode CV menggunakan rangkaian alat (Gambar 1) yang terdiri dari potentiostat Ana Pot (Zimmer & Peacock As, Hoerten, Norway) yang dilengkapi dengan *software* PS. Trace 5.8. Selain itu, *Value screen printed carbon electrodes* (catalogue no. A-AC-C-AC-303-N, Zimmer & Peacock As, Hoerten, Norway) digunakan sebagai *electrode* yang berfungsi sebagai penghantar elektron dalam larutan. Elektrode ini tersusun dari Ag/AgCl sebagai *reference* dan *counter electrode* dan karbon sebagai *working electrode*. Metode pikrat menggunakan tabung reaksi untuk melihat reaksi perubahan warna dari kertas saring yang sudah direndam oleh larutan pikrat.



Gambar 1. Rangkaian alat pengukuran sianida berbasis sensor elektrokimia yang terdiri dari *carbon screen printed electrode* (CSPE), potentiostat dan laptop yang ketiganya dihubungkan dengan kabel konektor

Penentuan sianida dalam larutan standar

Pembuatan larutan standar sianida

Larutan sianida dalam penelitian ini akan dibuat dari KCN dalam air, KOH, dan PBS dengan rentang konsentrasi 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2; dan 4 ppm. Larutan sianida dalam air, masing-masing dibuat 3 mL. Sedangkan Larutan sianida dalam KOH dan PBS masing-masing dibuat dalam 0,5 mL. Larutan sianida dalam KOH dan PBS akan dianalisis dengan metode CV. Larutan sianida dalam akuades akan dianalisis dengan metode kertas pikrat.

Metode cyclic voltammetry

Sebanyak 50 μL larutan sianida dalam KOH dengan konsentrasi dari 0,0625-4 ppm dipipet dan diteteskan pada permukaan CSPE hingga seluruh elektrodanya tertutupi oleh larutan sianida. Larutan sianida akan dibaca oleh potentiostat dengan kondisi alat potensial mulai dari -0,5 V sampai +1,0 V, step potensial 0,01 V, *scan rate* 25 mVs^{-1} dengan total waktu 6 menit untuk tiga kali (3 *cycles*) pengulangan per

pengujian. Selanjutnya, voltammogram akan direkam dan dianalisis perubahannya. Larutan KOH tanpa ada sianida diuji juga dengan kondisi yang sama sebagai kontrol (Munawar 2020; Garcia-cruz et al. 2020).

Dengan kondisi yang sama seperti uraian di atas, larutan sianida dalam PBS akan dianalisis dengan CV dan PBS sebagai kontrol. Meskipun metode CV datanya dapat dihitung secara kuantitatif, tetapi dalam penelitian ini semua pengamatan dalam metode CV akan dilihat secara kualitatif karena akan dibandingkan dengan metode kertas pikrat yang merupakan metode kualitatif.

Metode kertas pikrat

Sebanyak 2 ml larutan standar sianida dari konsentrasi 0,0625-4 ppm, dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian ditambahkan 15 μ L kloroform dan 0,5 g serbuk kacang mete. Campuran ini dihomogenkan kemudian ditutup rapat dengan kapas dan diselipkan kertas pikrat yang dibiarkan menggantung di atas campuran (Gervason et al. 2017). Kertas pikrat merupakan *strip test* sederhana yang terbuat dari kertas saring yang dipotong panjang (*strip*) dan direndam dalam campuran natrium karbonat dan asam pikrat yang dilarutkan dalam akuades dan dikeringkan. Sianida kuat akan mengubah warna kertas pikrat dalam hitungan menit hingga jam. Selanjutnya, akuades tanpa sianida akan diuji juga sebagai kontrol.

Penentuan sianida dalam pakan hijauan yang ditambahkan larutan sianida

Persiapan pakan hijauan

Semua pakan hijauan (rumput, daun singkong, dan daun pepaya) dikeringkan dalam suhu ruang selama satu minggu. Selanjutnya, pakan yang sudah kering ditimbang sebanyak 1 g dan dibuat masing masing 12 buah (masing-masing perlakuan dibuat 3 kali pengulangan). Selanjutnya pakan dibagi menjadi 4 kelompok, 3 kelompok ditambahkan 5 mL larutan sianida masing-masing 0,8; 8; dan 80 ppm, satu kelompok sebagai kontrol (Tabel 1). Pakan hijauan yang sudah ditambahkan larutan sianida akan dianggap sebagai larutan pakan hijauan.

Tabel 1. Proses penyiapan sampel pakan hijauan dengan penambahan larutan sianida dari 0-80 ppm

| Pakan hijauan | Konsentrasi sianida yang ditambahkan (ppm) |
|---------------|--|
| Rumput | 0 (kontrol) |
| | 0,8 |
| | 8 |
| | 80 |
| Daun singkong | 0 (kontrol) |
| | 0,8 |
| | 8 |
| | 80 |
| Daun pepaya | 0 (kontrol) |
| | 0,8 |
| | 8 |
| | 80 |

Metode cyclic voltammetry

Sebanyak 500 µl larutan pakan hijauan ditambahkan 500 µl larutan KOH. Kemudian, larutan dipipet dan diteteskan pada permukaan CSPE hingga seluruh elektrodanya tertutupi oleh larutan sianida. Larutan sianida tersebut dibaca oleh potentiostat dengan kondisi alat potensial mulai dari -0,5 V sampai +1,0 V, step potensial 0,01 V, *scan rate* 25 mVs⁻¹ dengan total waktu 6 menit untuk tiga kali (3 *cycles*) pengulangan per pengujian. Selanjutnya, voltammogram akan direkam dan dianalisis perubahannya. Larutan KOH tanpa ada sianida diuji juga dengan kondisi yang sama sebagai kontrol (Munawar 2020; Garcia-cruz et al. 2020).

Metode kertas pikrat

Sebanyak 2 ml larutan pakan hijauan dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian ditambahkan 15 µl kloroform dan 0,5 g serbuk kacang mete. Seperti halnya pada standar sianida, campuran ini dihomogenkan kemudian ditutup rapat dengan kapas dan diselipkan kertas pikrat yang dibiarkan menggantung di atas campuran (Gervason et al. 2017).

HASIL DAN PEMBAHASAN

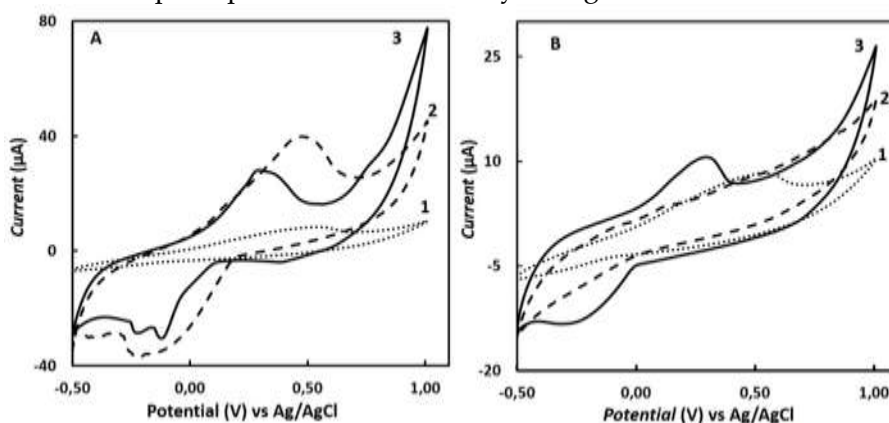
Morfologi voltammogram dari pelarut dan sianida dalam larutan

Hasil dari pembacaan dengan metode *cyclic voltammetry* (CV) adalah sebuah grafik yang berbentuk *the duck-shaped plot* atau secara ilmiah disebut *cyclic*

voltammogram. Morfologi dari grafik CV ini terbentuk karena adanya aktivitas elektron yang berasal dari reaksi reduksi yang kearah kiri dan reaksi oksidasi kearah kanan. Sehingga grafik yang terbentuk adalah sepertihanya kebalikannya (Elgrishi et al. 2018).

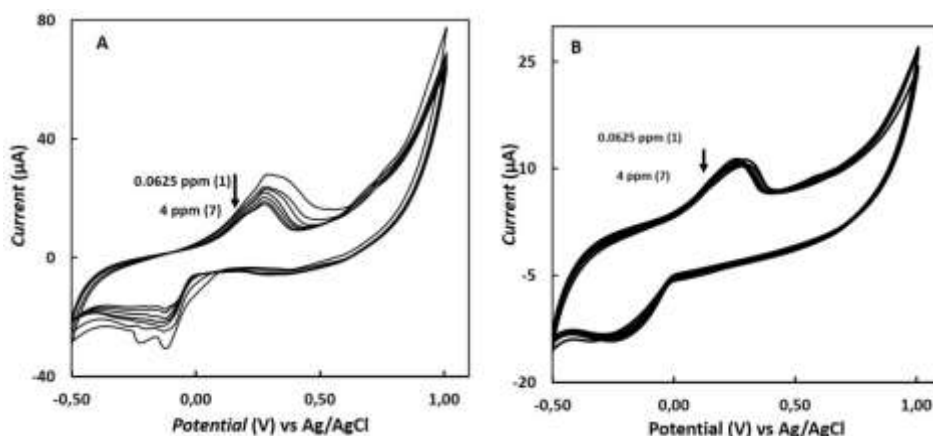
Morfologi voltammogram dari pelarut yang digunakan dalam penelitian akan dievaluasi sebagai *baseline*. Akuades tidak memperlihatkan respons yang signifikan (Gambar 2 A (1) dan B (2)). Hal ini terjadi karena aliran elektron dalam air tidak terlalu tinggi dan bersifat netral ($\text{pH} \approx 7$) karena jumlah ion positif (H^+) dan negatifnya (OH^-) sama. Hasil yang sama ditunjukkan bahwa pada larutan *buffer* dengan pH mendekati 7 memberikan respon yang tidak terlalu tinggi (Goberna-Ferrón et al. 2015). Pelarut lain yang dipakai adalah PBS dan KOH yang bersifat elektrolit, sehingga mampu menunjukkan keberadaan aliran elektron. Dari sifat ini, larutan KOH dan PBS digunakan sebagai pelarut sianida bersifat menginterferensi aktivitas elektron dalam larutan KOH dan PBS, sehingga proses interferensi sianida ini akan digunakan dalam penentuan keberadaan sianida dalam larutan.

Berbeda dengan air, voltammogram pada PBS (Gambar 2 A (2)) mempunyai puncak pada daerah 0,5 V. Tetapi, voltammogram pada KOH (Gambar 2 B (2)) mempunyai kemiripan dengan voltammogram pada air yang tidak ada puncak apapun. Perbedaan ini menunjukkan adanya perbedaan kandungan elektron yang terdapat dalam PBS lebih banyak dibandingkan dalam KOH. Kemudian, voltammogram pada sianida menunjukkan adanya puncak yang signifikan yang menandakan adanya interferensi sianida dalam PBS (Gambar 2 A (3)) dan KOH (Gambar 2 B (3)). Dari data-data tersebut menunjukkan bahwa adanya ion sianida mempengaruhi perbedaan respon dalam PBS dan KOH. Sehingga sianida dalam PBS dan KOH dapat dipastikan keberadaannya dengan metode CV.



Gambar 2. (A) Voltammogram pada air (1), PBS 0,01 M (2) dan KCN 0,0625 ppm dalam PBS 0,01 M. (B) Voltammogram pada air (1), KOH 0,1 M (2) dan KCN 0,0625 ppm dalam KOH 0,1 M. Kondisi pengukuran: rentang potensial -0,5 - +1,0 V; step potensial 0.01 V; *scan rate* 25 mVs⁻¹ dengan total waktu 6 menit untuk tiga kali (3 *cycles*) pengulangan per pengujian.

Untuk mengetahui respon dari perbedaan konsentrasi sianida dalam larutan, larutan standar sianida dibuat dari 0,0625 – 4 ppm dalam PBS dan KOH. Pengamatan dilakukan terhadap pengaruh konsentrasi sianida terhadap aktifitas elektron dari larutan KOH dan PBS. Puncak sianida muncul pada kisaran +0,25 – +3,0 V yang berbeda dengan penelitian sebelumnya (Cardoso et al. 2014). Perbedaan ini muncul karena perbedaan bahan dan alat yang digunakan, sehingga puncak sianida bergeser 0,6 V ke kanan. Selain pengamatan terhadap puncak, sianida dalam KOH menunjukkan penurunan dari 0,0625 ppm ke 4 ppm (Gambar 3A). Proses penurunan ini menunjukkan interferensi ion sianida terhadap aktifitas elektron dalam larutan KOH yang juga telah dilaporkan (Shah et al. 2019).



Gambar 3 Voltammogram (A) larutan KCN 0,0625 – 4 ppm (1-7) dalam 0,1 M KOH dan (B larutan KCN 0,0625 – 4 ppm (1-7) dalam 0,01 M PBS. Kondisi pengukuran: rentang potensial -0,5 - +1,0 V; step potensial 0.01 V; scan rate 25 mVs⁻¹ dengan total waktu 6 menit untuk tiga kali (3 cycles) pengulangan per pengujian.

Dengan perlakuan yang sama, tren voltammogram sianida dalam PBS berbeda dengan sianida dalam KOH. Gambar 3B membuktikan bahwa meskipun puncak mengalami penurunan, tetapi perbedaan tidak terlalu signifikan, sehingga dapat diprediksi sianida tidak terlalu menginterferensi aktifitas elektron dalam PBS secara ekstrim. Peristiwa ini terjadi karena PBS mempunyai sedikit sumber elektron, sehingga interferensi oleh sianida dengan berbagai konsentrasi tidak terlalu berpengaruh dalam proses analisis dengan metode CV. Hasil pengamatan ini dapat dilihat dari intensitas arus (*current*) dari larutan PBS ($I \approx 30 \mu\text{A}$) lebih rendah dari larutan KOH ($I \approx 80 \mu\text{A}$) yang menandakan jumlah aliran elektron dalam larutan PBS lebih sedikit dibandingkan dengan aliran elektron dalam larutan KOH (Gambar 3). Dari hasil ini, penentuan sianida dapat dengan mudah dilihat dalam larutan KOH dibandingkan dengan dalam larutan PBS karena respons yang cukup signifikan.

Sehingga, larutan KOH selanjutnya akan digunakan juga dalam pembacaan sianida dalam sampel pakan hijauan.

Perbandingan hasil analisis kualitatif sianida dalam larutan standar sianida dengan *cyclic voltammetry* dan kertas pikrat



Gambar 4 Hasil deteksi standar sianida secara konvensional menggunakan metode kertas pikrat setelah 28 jam (konsentrasi CN- kiri-kanan: 4; 2; 1; 0.5; 0.25; 0.125; dan 0.0625 ppm)

Penelitian ini menarik ketika hasil dari metode CV dibandingkan dengan metode kertas pikrat yang biasa digunakan untuk mendeteksi sianida dalam sampel diagnostic (Gambar 4). Dengan rentang konsentrasi sianida yang sama (0,0625 – 4 ppm), metode kertas pikrat menunjukkan hasil yang berbeda dari hasil yang ditunjukkan oleh metode CV. Pada metode CV, semua konsentrasi sianida dapat terdeteksi (Tabel 2), namun metode kertas pikrat hanya mampu mendeteksi sianida pada konsentrasi terendah 1 ppm (Tabel 2), sehingga penggunaan metode kertas pikrat untuk deteksi sianida tidak terlalu sensitif karena tidak mampu mendeteksi sianida pada konsentrasi rendah. Meskipun demikian, metode kertas pikrat ini masih dapat digunakan jika rentang konsentrasi didaerah *lethal dose* nya yaitu 1-10 ppm.

Perbedaan hasil ini menunjukkan adanya perbedaan mekanisme kerja dari metode kertas pikrat dengan metode CV. Deteksi sianida dengan menggunakan metode kertas pikrat bekerja berdasarkan prinsip penangkapan gas sianida dengan kertas pikrat. Kemudian, gas sianida ini akan mengubah warna kertas pikrat menjadi merah bata dengan intensitas warnanya ditentukan oleh konsentrasi sianida yang terdapat dalam larutan. Kertas pikrat pada pemeriksaan ini mulai menunjukkan hasil pada jam keempat untuk konsentrasi 2 ppm dan 4 ppm. Secara visual (Gambar 4), larutan standar sianida 2 ppm memperlihatkan adanya perubahan warna merah muda dan konsentrasi 4 ppm menunjukkan warna merah. Setelah 28 jam, kertas pikrat pada konsentrasi 1 ppm juga menunjukkan perubahan warna menjadi agak merah. Berdasarkan hasil ini, metode CV lebih cepat dibandingkan dengan metode kertas pikrat yang membutuhkan waktu lebih dari 6 menit bahkan ber jam-jam.

Tabel 2. Hasil analisis kualitatif dengan metode kertas pikrat dan *cyclic voltammetry* dalam larutan standar sianida dengan rentang konsentrasi 0.0625-4 ppm, n = 3

| Konsentrasi CN ⁻ (ppm) | Kertas pikrat | | <i>cyclic voltammetry</i> | |
|--------------------------------------|---------------|-------------|---------------------------|---------------|
| | Hasil | Waktu (jam) | Hasil | Waktu (menit) |
| 0.0625 | | | | |
| 0.125 | | | | |
| 0.25 | Tt | - | | |
| 0.5 | | | T | 6 |
| 1 | | 28 | | |
| 2 | T | 4 | | |
| 4 | | | | |

T= terdeteksi, tt=tidak terdeteksi

Perubahan warna kertas pikrat tidak terjadi lagi pada konsentrasi lainnya. Belum ada penelitian yang menyatakan *limit of detection* (LOD) dari metode kertas pikrat untuk larutan standar sianida (bebas senyawa lain) karena metode ini dikembangkan untuk mendeteksi senyawa sianida kompleks dalam tanaman dengan LOD 0,001% atau 10 ppm (Egbuna et al. 2019). Berdasarkan hasil ini, konsentrasi terendah sianida dalam larutan standar yang mampu dideteksi kertas pikrat adalah 1 ppm dan dapat diaplikasikan untuk mendeteksi sianida pada pakan hijauan kisaran 10 ppm.

Perbandingan hasil analisis kandungan sianida dalam sampel pakan hijauan secara kualitatif dengan *cyclic voltammetry* dan kertas pikrat

Pengukuran sianida dalam larutan pakan hijauan akan diperlakukan sama dengan larutan standar pada pengukuran sianida sebelumnya. Sehingga, larutan pakan hijauan akan dilarutkan kembali dalam larutan KOH untuk melihat respon yang sama pada hasil sebelumnya. Tabel 3 menunjukkan bahwa sianida dalam semua larutan pakan hijauan dapat terdeteksi dengan metode CV. Oleh karena itu, metode CV mempunyai konsistensi yang baik dalam pengukuran sianida baik dalam larutan standar maupun pakan hijauan.

Berbeda dengan metode CV, kertas pikrat menunjukkan perubahan warna menjadi merah bata setelah 30 menit untuk sampel singkong yang ditambahkan dengan sianida 80 ppm, berikutnya terlihat pada sampel rumput 80 ppm dengan warna merah, dan daun pepaya 80 ppm dengan warna agak merah. Setelah 28 jam, tidak terjadi perubahan warna lagi pada kertas pikrat untuk konsentrasi 8 ppm dan di bawahnya. Hasil ini linier dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa LoD dari metode kertas pikrat untuk deteksi sianida dalam tanaman sekitar

10 ppm (Egbuna et al. 2019), sehingga sianida dalam sampel dengan konsentrasi 8 ppm tidak terdeteksi oleh kertas pikrat karena berada di bawah LOD. Dengan demikian, pengukuran sianida dengan metode CV lebih sensitif dibandingkan dengan metode kertas pikrat karena mampu mendeteksi sianida dalam bentuk ion tunggal pada larutan standar dan sianida dalam bentuk ion kompleks pada pakan hijauan, meskipun diperlukan penelitian lebih lanjut.

Tabel 3. Hasil analisis kualitatif sianida pada pakan hijauan dengan metode kertas pikrat dan *cyclic voltammetry*, n=3

| Sampel | Konsentrasi sianida yang ditambahkan (ppm) | Analisis kualitatif | | | |
|---------------|--|----------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| | | Metode kertas pikrat | | <i>Cyclic Voltammetry</i> | |
| | | Hasil | Waktu (menit) | Hasil | Waktu (menit) |
| Rumput | 0 | | | | |
| | 0,8 | Tt | - | | |
| | 8 | | | | |
| | 80 | T | 30 | | |
| Daun singkong | 0 | | | | |
| | 0,8 | Tt | - | | |
| | 8 | | | T | 6 |
| | 80 | T | 30 | | |
| Daun pepaya | 0 | | | | |
| | 0,8 | Tt | - | | |
| | 8 | | | | |
| | 80 | T | 30 | | |

T= terdeteksi, tt=tidak terdeteksi

KESIMPULAN DAN SARAN

Penentuan sianida dengan *cyclic voltammetry* (CV) memberikan hasil yang lebih sensitif dibandingkan dengan metode konvensional kertas pikrat. Metode CV ini mampu mendeteksi sianida secara cepat dan konsisten. Penelitian ini menjadi dasar pengembangan untuk membuat prototipe sensor sianida berbasis elektrokimia dengan desain penelitian yang lebih kompleks perlu diperhatikan, sehingga sianida yang terukur dapat tervalidasi dengan baik. Penelitian ini mempunyai potensi untuk menghasilkan paten pembuatan sensor sianida karena kemudahan dalam analisis dan hanya membutuhkan sampel yang minimalis ($\approx 50 \mu\text{L}$). Oleh karena

itu, penelitian lanjutan perlu dikembangkan sebagai *start up* dalam pengembangan teknologi 4.0 dalam pengujian sampel diagnostik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Zimmer Peacock ltd (UK), Zimmer Peacock As (Norway), dan PT Mitra Asiatek Biosensor (Indonesia) yang sudah memfasilitasi (Potentiostat Ana Pot dan CSPE). Serta, Dr dra. Romsyah Maryam, MMedSc sebagai ketua kelompok penelitian Toksikologi BBLitvet untuk memberikan kesempatan untuk melakukan penelitian ini.

KONTRIBUSI PENULIS

Hasim Munawar dan Fathia Ramadhani adalah kontributor utama dalam penyusunan artikel ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Zahrani FAM, El-Shishtawy RM, Asiri AM, Al-Solimy AM, Mellah KA, Ahmed NSE, Jedidi A. 2020. A new phenothiazine-based selective visual and fluorescent sensor for cyanide. *BMC Chem* [Internet]. 14:1–11. Available from: <https://doi.org/10.1186/s13065-019-0656-x>
- Bortey-Sam N, Jackson R, Gyamfi OA, Bhadra S, Freeman C, Mahon SB, Brenner M, Rockwood GA, Logue BA. 2020. Diagnosis of cyanide poisoning using an automated, field-portable sensor for rapid analysis of blood cyanide concentrations. *Anal Chim Acta*. 1098:125–132.
- Cyanide H, Castada HZ, Liu J, Barringer SA, Huang X. 2020. Husks , and Nuts Using Selected Ion Flow Tube – Mass Spectrometry.
- Dey S, Sen C, Sinha C. 2020. Chromogenic hydrazide Schiff base reagent: Spectrophotometric determination of CN⁻ ion. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* [Internet]. 225:117471. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117471>
- Egbuna C, Ifemeje J, Maduako M, Tijjani H, Udedi S, Nwaka A, Ifemeje M. 2019. Phytochemical Test Methods: qualitative, quantitative and proximate Analysis. In: Chukwuebuka Egbuna, Jonathan Chinenye Ifemeje, Stanley Chidi Udedi SK, editor. *Phytochem Vol 1 Fundam Mod Tech Appl* [Internet]. [place unknown]: Apple Academic Press. Available from: https://books.google.co.id/books?hl=en&lr=&id=sat-DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT376&dq=Hegnauer+1986,+cyanide&ots=_tExLa0b0k&sig=KB2FM5h3ohAwTyc9nYcT680GkJc&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. 2018. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ*. 95:197-206.

- Gervason AM, Ben OO, Bibianne WW, Edith WTW, Jared MO. 2017. Evaluation of cyanide levels in two cassava varieties (*Mariwa* and *Nyakatanegi*) grown in Baragulu, Siaya County, Kenya. *J Food Nutr Res.* 5:817-823.
- Goberna-Ferrón S, Soriano-López J, Galán-Mascarós JR. 2015. Activity and stability of the tetramanganese polyanion $[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]_{10-}$ during electrocatalytic water oxidation. *Inorganics.* 3:332-340.
- Hébert CD. 1993. National Toxicology Program Toxicity Report Series Number 37 NTP Technical Report on Toxicity Studies of Sodium Cyanide Administered in Drinking Water to F344/N Rats and B6C3F 1 Mice. [place unknown].
- Hu Y, Lu X, Jiang X, Wu P. 2020. Carbon dots and AuNCs co-doped electrospun membranes for ratiometric fluorescent determination of cyanide. *J Hazard Mater* [Internet]. 384:121368. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121368>
- Indarjulianto S, Nururrozi A, Purnamaningsih H. 2019. Review: Hidrogen Sianida dan Implikasinya pada Ternak. *J Ilmu Teknol Peternak Trop* [Internet]. 6:114–224. Available from: <http://dx.doi.org/10.33772/jitro.v6i2.5638>
- Kargar M, Darabi HR, Sharifi A, Mostashari A. 2020. A new chromogenic and fluorescent chemosensor based on a naphthol-bisthiazolopyridine hybrid: A fast response and selective detection of multiple targets, silver, cyanide, sulfide, and hydrogen sulfide ions and gaseous H₂S. *Analyst.* 145:2319–2330.
- Kilmartin PA. 2016. Electrochemistry applied to the analysis of wine: A mini-review. *Electrochem commun* [Internet]. 67:39–42. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2016.03.011>
- Kumar Meher A, Labhsetwar N, Bansawal A. 2018. An improved method for direct estimation of free cyanide in drinking water by Ion Chromatography-Pulsed Amperometry Detection (IC-PAD) on gold working electrode. *Food Chem* [Internet]. 240:131–138. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.041>
- Cardoso LM, Mainier FB, Itabirano JAP. 2014. Analysis voltammetry of cyanide and process electrolytic removal of cyanide in effluents. *Am J Environ Eng.* 4:182-188.
- Mellor J. 1901. The reciprocal determination of cyanides and cyanates. *Analyst.* 26:286-289.
- Munawar H, Garcia-cruz A, Majewska M, Karim K, Kutner W, Piletsky SA. 2020a. Electrochemical determination of fumonisin B1 using a chemosensor with a recognition unit comprising molecularly imprinted polymer nanoparticles. *Sensors Actuators B Chem* [Internet]: 128552. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128552>
- Munawar H, Mankar JS, Sharma MD, Garcia-Cruz A, Fernandes LAL, Peacock M, Krupadam RJ. 2020b. Highly selective electrochemical nanofilm sensor for detection of carcinogenic PAHs in environmental samples. *Talanta* [Internet]. 219:121273. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121273>

- Shah AUHA, Inayat A, Bilal S. 2019. Enhanced electrocatalytic behaviour of poy(Aniline-co-2-hydroxyaniline) coated electrodes for hydrogen peroxide electrooxidation. *Catalysts*. 9.
- Yuan Q, Pearce LL, Peterson J. 2017. Relative propensities of cytochrome c oxidase and cobalt corrins for reaction with cyanide and oxygen: Implications for amelioration of cyanide toxicity. *Chem Res Toxicol*. 30:2197-2208.
- Yuningsih. 2007. Kasus keracunan pada hewan di Indonesia dari tahun 1992–2005. Dalam: Darmono, Wina E, Nurhayati, Sani Y, Prasetyo LH, Triwulanningsih E, Sendow I, Natalia L, Priyanto D, Indraningsih, Herawati T, penyunting. *Akselerasi agribisnis peternakan nasional melalui pengembangan dan penerapan IPTEK. Prosiding Seminar Nasional Teknologi Peternakan dan Veteriner*. Bogor, 21-22 Agustus 2007. Bogor (Indonesia): Puslitbang Peternakan.
- Yuningsih. 2012. Keracunan sianida pada hewan dan upaya pencegahannya. *J Litbang Pertan*. 31:21-26.
- Zheng B, Wong LP, Wu LYL, Chen Z. 2016. Cyclic voltammetric study of high speed silver electrodeposition and dissolution in low cyanide solutions. *Int J Electrochem*. 2016:1-11.