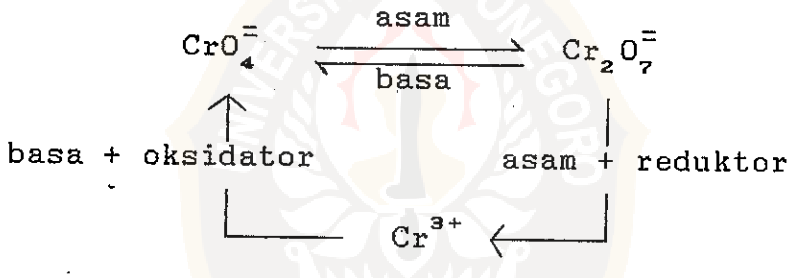
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Logam Cr

Senyawa kimia yang terbentuk dari Cr valensi 2 misalnya $Cr(OH)_2$, $CrCl_2$ dan $CrSO_4$ tidak mempunyai arti penting dalam hal toksisitas sebab senyawa ini mudah teroksidasi menjadi Cr(III).

Sifat Cr(III) dalam suasana basa bila bertemu dengan oksidator akan teroksidasi menjadi krom(VI) kembali. Reaksinya :



(9)

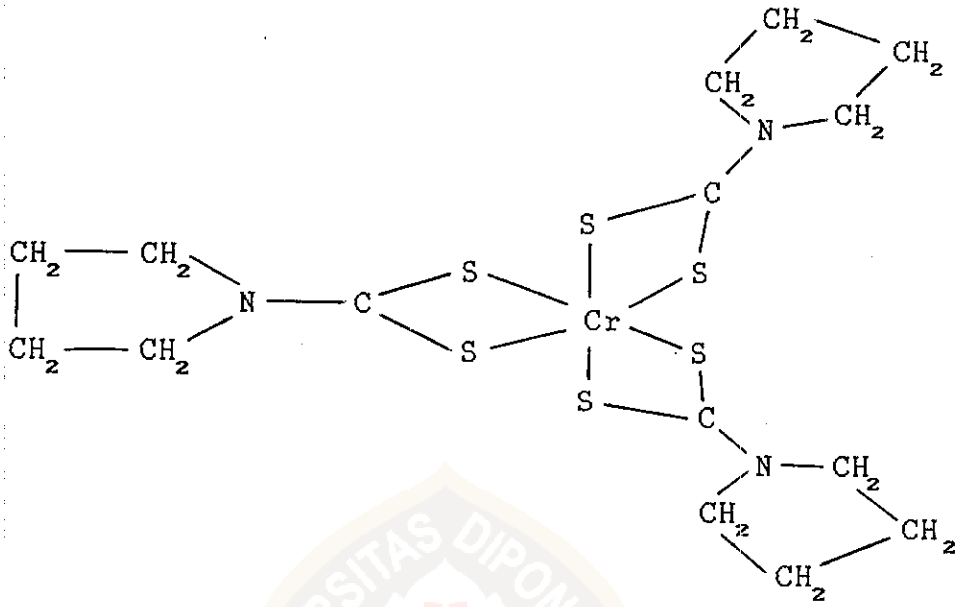
Dalam air laut, $CrO_4^{=}$ adalah spesi kimia yang stabil sedangkan Cr(III) biasanya mengendap sebagai hidroksidanya.

Biasanya analisa logam berat seperti Cr(VI) dalam air laut dengan metoda SSA (spektroskopi serapan atom) tidak dilakukan secara langsung, melainkan dengan cara-cara pemekatan, misalnya cara ekstraksi dengan pelarut. Zat pengkhelat yang biasa digunakan adalah APDC (ammonium pirolidin ditiokarbamat). Sedangkan pelarut organik yang

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

banyak dipakai adalah MIBK (metil isobutil keton).[2]

Cr(VI) membentuk khelat dengan APDC :



2.2. Ekstraksi

Bila suatu zat terlarut terbagi atas dua cairan yang tak saling tercampur, maka ada suatu hubungan antara konsentrasi zat terlarut dalam kedua fasa pada kesetimbangan. Nernst pertama kali memberikan pernyataan mengenai hukum distribusi (1891), yaitu suatu zat terlarut akan membagi dirinya antara dua cairan yang tak saling campur sehingga angka banding konsentrasi pada kesetimbangan adalah konstan pada temperatur tertentu :

$$\frac{[A]_1}{[A]_2} = \text{tetapan}$$

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

dimana : $[A]_1$ = konsentrasi zat terlarut A dalam fasa cair 1.

$[A]_2$ = konsentrasi zat terlarut A dalam fasa cair 2.[4]

Ekstraksi merupakan proses pemisahan dimana suatu zat terbagi dalam dua pelarut yang tidak bercampur.

$$K_D = \frac{[A]_1}{[A]_2}$$

K_D adalah koefisien distribusi atau koefisien partisi yang merupakan kelarutan relatif dari suatu senyawa terlarut dalam dua pelarut yang tidak bercampur. $[A]_1$ dan $[A]_2$ adalah konsentrasi senyawa A dalam pelarut 1 dan dalam pelarut 2. Biasanya pelarut pertama adalah air sedangkan pelarut kedua adalah pelarut organik yang tidak bercampur dengan air. Dengan demikian ion anorganik atau senyawa organik polar sebagian besar akan terdapat dalam fasa organik. Hal ini yang disebut "like dissolves like" yang berarti bahwa senyawa polar akan mudah larut dalam pelarut polar dan sebaliknya.[5]

Dalam kesetimbangan ekstraksi biasanya ahli kimia menggunakan angka banding distribusi (D).

$$D = \frac{\text{jumlah zat dalam fasa 1}}{\text{jumlah zat dalam fasa 2}}$$

Contoh kesetimbangan ekstraksi pelarut : partisi asam lemah, HB. Misalnya asam lemah tersebut monomerik dalam kedua fasa itu dan anion asam itu

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

tidak menembus fasa organik, maka rumus kesetimbangan :

$$D = \frac{[HB]_{organik}}{[HB]_{aq} + [B^-]_{aq}} \quad (1)$$

$$K_{DHB} = \frac{[HB]_{organik}}{[HB]_{aq}} \quad (2)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{aq}\ [B^-]_{aq}}{[HB]_{aq}} \quad (3)$$

Penataan ulang persamaan (3) :

$$[B^-]_{aq} = K_a \frac{[HB]_{aq}}{[H_3O^+]_{aq}} \quad (4)$$

Substitusi persamaan (4) ke persamaan (1) :

$$D = \frac{[HB]_{organik}}{[HB]_{aq} + (K_a[HB]_{aq}/[H_3O^+]_{aq})} \quad (5)$$

Atau dengan mengeluarkan $[HB]_{aq}$ dalam pembagi :

$$D = \frac{[HB]_{organik}}{[HB]_{aq}\ \{1 + (K_a/[H_3O^+]_{aq})\}}$$

Dari persamaan (2) diperoleh :

$$D = \frac{K_{DHB}}{1 + (K_a/[H_3O^+])}$$

dimana : $[HB]_{organik}$ = konsentrasi HB dalam fasa organik

$[HB]_{aq}$ = konsentrasi HB dalam fasa air

$[B^-]_{aq}$ = konsentrasi B^- dalam fasa air

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

K_{DHB} = koefisien distribusi HB

K_a = tetapan ionisasi

$[H_3O^+]_{aq}$ = konsentrasi H_3O^+ dalam fasa air (4)

Ekstraksi berulangkali dengan volume pelarut yang lebih kecil hasilnya lebih baik dari pada satu kali ekstraksi dengan volume pelarut lebih banyak. Sebagai contoh W_o gram zat A dalam V mL air diekstrak kedalam S mL pelarut organik. Jika W_1 gram adalah berat zat A yang tertinggal dalam fasa air setelah satu kali ekstraksi maka kadarnya dalam fasa air menjadi W_1/V g/mL dan dalam lapisan organik $(W_o-W_1)/S$ g/mL. Koefisien distribusinya adalah :

$$K_D = \frac{W_1/V}{(W_o-W_1)/S} \quad \text{atau} \quad W_1 = W_o \frac{K_D\ V}{K_D\ V + S}$$

Setelah dua kali ekstraksi zat A yang tertinggal dalam air adalah W_2 maka

$$K_D = \frac{W_2/V}{(W_1-W_2)/S} \quad \text{atau} \quad W_2 = W_1 \frac{K_D\ V}{K_D\ V + S}$$

$$= W_o \left[\frac{K_D\ V}{K_D\ V + S}\right]^2$$

Setelah n kali ekstraksi maka yang tinggal dalam lapisan air adalah W_n gram.

$$W_n = W_o \left[\frac{K_D\ V}{K_D\ V + S}\right]^n$$

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Tujuan ekstraksi berulangkali untuk mendapatkan harga W_n sekecil mungkin. Untuk itu harga n harus besar. Jadi hasil terbaik didapatkan dengan ekstraksi berulangkali dengan volume pelarut yang lebih sedikit.[5]

2.3. SSA (Spektroskopi Serapan Atom)

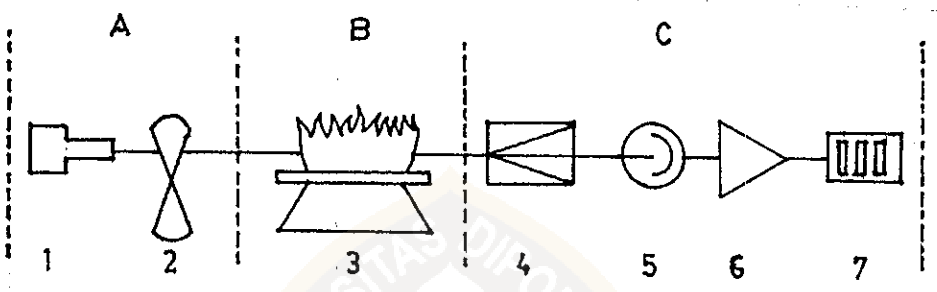
Spektrofotometri serapan atom (SSA) adalah salah satu metoda analisis yang dapat digunakan untuk menentukan unsur-unsur (terutama logam) dalam suatu bahan dengan kepekaan, ketelitian serta selektivitas yang tinggi. Sebelum dideteksi, unsur-unsur diatomkan terlebih dahulu dengan cara pemanasan. Teknik pemanasan dengan pemanfaatan nyala api merupakan cara yang paling umum digunakan yaitu dengan menyemprotkan larutan yang dianalisis kedalam suatu nyala api tertentu. Berbagai nyala api dapat digunakan antara lain : udara-hidrogen, udara-asetilen, N_2O-asetilen. Pemilihan nyala ini disesuaikan terutama didasarkan pada sifat-sifat unsur-unsur yang akan dianalisis.

Jika radiasi sumber sinar kontinu, misal lampu hidrogen melewati populasi atom bebas, maka akan terjadi interaksi antara atom-atom dengan sinar tadi. Interaksi ini dapat terjadi karena adanya transisi elektronik didalam atom-atom yang berada pada tingkat energi dasar. Pada saat atom menyerap

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

sinar maka terjadi perpindahan elektron dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Disamping itu, interaksi juga dapat terjadi karena adanya atom-atom yang berada pada keadaan eksitasi. Pada saat atom memancarkan sinar maka terjadi perpindahan elektron dari tingkat energi eksitasi ke tingkat energi dasar.[6]

2.3.1. Komponen-Komponen SSA



Gambar 1 : komponen-komponen SSA

Keterangan gambar :

A = sumber sinar

B = sistem pengatoman

C = data yang keluar

1 = lampu katoda

2 = chopper

3 = tempat pengatoman

4 = monokromator

5 = detektor

6 = amplifier

7 = pencatat

Peralatan SSA terdiri dari tiga bagian pokok yaitu :

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

A. Sumber radiasi, untuk menghasilkan sinar yang diperlukan.

B. Sistem pengatoman, untuk menghasilkan atom-atom bebas.

C. Sistem monokromator, deteksi, amplifier dan pencatat

2.3.4. Prinsip Kerja Alat SSA

Nyala api yang mengandung atom-atom netral unsur yang dianalisis dan berada dalam keadaan dasarnya disinari dengan sinar yang dipancarkan oleh sumber sinar. Sebagian intensitas sinar dari sumber itu dengan panjang gelombang tertentu diserap oleh atom di dalam nyala dan sebagian lagi intensitas sinar dari sumber sinar diteruskan. Sinar yang diteruskan dibiarkan melalui monokromator, terus ke detektor, amplifier, alat pengukur yang menunjukkan % transmittan (T) atau absorban (A) sehingga diperoleh konsentrasi atom yang dianalisis.

2.3.3. Interferensi-Interferensi

1. Interferensi spektrum

Terjadinya interferensi spektrum akibat adanya garis emisi spektrum yang bertumpang tindih adalah jarang karena garis emisi dari lampu katoda cekung sangat sempit. Interferensi ini dapat dihindari dengan memilih panjang gelombang yang memberikan absorbansi maksimum.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

2. Interferensi Emisi

Interferensi emisi terjadi karena adanya emisi radiasi dari pembakaran. Interferensi ini dapat diatasi dengan memodulasi radiasi yang berasal dari lampu katoda sehingga diperoleh radiasi yang berfluktuasi. Radiasi yang dihasilkan oleh pembakaran adalah radiasi kontinu. Perbedaan sifat kedua radiasi ini digunakan sebagai dasar untuk memisahkan kedua emisi radiasi tersebut.

3. Interferensi Kimia

Interferensi kimia terjadi karena adanya gangguan dari zat-zat kimia lain yang ada dalam sampel atau karena atom yang dianalisis sulit teratomkan. Interferensi kimia dapat diatasi dengan

- menambah suatu senyawa yang akan berperan penting untuk membebaskan dari elemen yang diperhatikan dalam bentuk suatu kompleks.
- menambah temperatur tinggi dari pembakaran dengan nitro oksida - asetilen.

4. Interferensi Ionisasi

Interferensi ionisasi disebabkan oleh atom yang dianalisis terionisasi sebagian sehingga menurunkan konsentrasi atom yang terdeteksi.

Interferensi ini dapat diatasi dengan menambah deionizer, dimana deionizer mendesak kesetimbangan logam cuplikan kekiri.

$$M\ (\text{sampel}) \longrightarrow M^{+}\ (\text{sampel}) + e$$

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Penambahan deionizer akan menggeser kesetimbangan logam sampel kekiri.

5. Interferensi Matrik

Interferensi matrik meliputi :

a. Kenaikan sensitivitas karena adanya suatu pelarut organik didalam larutan.
b. Penurunan sensitivitas karena viskositas sampel lebih besar daripada larutan standar.
c. Penurunan hasil karena kandungan garam yang tinggi.

Interferensi ini dapat diatasi dengan menggunakan teknik - teknik dibawah ini :

a. Metoda adisi
b. Membandingkan matrik dari standar dengan sampel.
c. Ekstraksi terhadap pelarut yang menyebabkan interferensi matrik.[7]

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)