

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Kadmium (Cd)

Kadmium (Cd) di dalam sistem periodik termasuk golongan II B bersama dengan Seng (Zn) dan Merkuri (Hg), Cd relatif jarang ditemukan di alam dibandingkan dengan Zn. Kadmium mempunyai sifat yang cenderung sama dengan Zn karena keduanya mempunyai satu bilangan oksidasi utama (+2) dan ionnya di dalam larutan tidak berwarna. Sedangkan dengan Hg, Cd mempunyai sifat yang berbeda.<sup>(3)</sup>

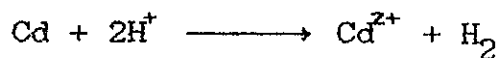
##### 2.1.1. Sifat Fisik Cd

- Konfigurasi elektron :  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$
- Nomor atom : 48
- Berat atom : 112,40
- Jari-jari Atom ( $\text{\AA}$ ) : 1,54
- Jari-jari kovalen ( $\text{\AA}$ ) : 1,48
- Titik uap ( $^{\circ}\text{K}$ ) : 593,9
- Titik didih ( $^{\circ}\text{K}$ ) : 1038
- Tegangan permukaan (dyn cm) : 590
- Viscositas (centi poise) : 1,44 (622 K)<sup>(3)</sup>

##### 2.1.2. Sifat Kimia

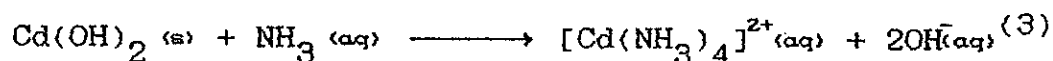
Kadmium adalah logam yang berwarna putih keperakan, dapat ditempa dan liat. Kadmium larut di dalam suatu asam yang encer dengan melepaskan hidrogen (disebabkan potensial

elektroda yang negatif),



dalam reaksi ini Cd membentuk ion bivalen yang tidak berwarna.

Cd tidak larut di dalam alkali, tetapi NaOH akan mengendapkan  $\text{Cd}^{2+}$  dengan membentuk endapan putih  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Endapan ini tidak larut dalam NaOH berlebih tetapi larut dalam amonia melalui pembentukan ion kompleks,



### 2.1.3. Kegunaan

Cd mempunyai beberapa kegunaan di dalam suatu proses industri, diantaranya adalah:

- *Elektroplating*, Cd dapat digunakan pada proses pelapisan secara elektrolisa pada benda yang dilapisi untuk memberikan penampilan yang cemerlang dan tahan terhadap proses korosi.
- *Pigmen*, Kadmium sulfida memberikan warna kuning hingga orange, pigmen ini digunakan dalam industri plastik, keramik dan cat.
- *Alloy*, Cd digunakan untuk memproduksi alloy dengan titik lebur rendah (terdiri atas 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Cd dan 12,5% Sn). Alloy ini melebur pada suhu  $70^\circ \text{C}$  dan dapat digunakan untuk instalasi telepon serta di dalam sistem pencegah kebakaran (fire-prevention systems).<sup>(4)</sup>

#### 2.1.4. Toksisitas

Cd dapat masuk ke dalam tubuh melalui saluran pencernaan dan saluran pernafasan. Cd dapat diabsorpsi melalui dinding usus dan diangkut oleh darah dengan didistribusikan ke dalam jaringan terutama di dalam ginjal dan hati. Ekskresi Cd dari tubuh biasanya melalui urine dan feses namun sangat sedikit karena Cd mempunyai waktu paruh (*biological half life*) antara 10-30 tahun.

Cd dapat menyebabkan toksisitas yang kronis apabila terakumulasi di dalam ginjal dalam waktu yang lama. Anggota tubuh yang dapat teracuni dengan adanya Cd adalah paru-paru, tulang, hati dan ginjal.

Salah satu penyakit yang terjadi karena Cd terakumulasi di dalam tubuh adalah *itai-itai disease* yang terjadi di Jepang. Penyakit tersebut terjadi karena masyarakat menyerap Cd selama 30 tahun karena tercemarnya tanah dan air oleh logam Cd. Akibat penyakit ini terjadinya pengeroposan tulang dengan gejala awal seperti rematik.<sup>(5)</sup>

#### 2.2. Ekstraksi Pelarut

Ekstraksi Pelarut adalah suatu metode pemisahan yang didasarkan pada distribusi zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling melarutkan. Dalam suatu ekstraksi biasanya digunakan dua istilah khusus untuk menerangkan distribusi zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling melarutkan. Kedua istilah tersebut

adalah Koefisien Distribusi ( $K_D$ ) dan Rasio Distribusi (D). (6)

### 2.2.1. Koefisien Distribusi ( $K_D$ )

Koefisien Distribusi ( $K_D$ ) adalah konstanta kesetimbangan yang menunjukkan distribusi dari spesies zat terlarut di antara dua pelarut yang tidak saling melarutkan.

Apabila di dalam suatu larutan berair terdapat zat terlarut (A) kemudian di gojok dengan pelarut organik maka pada saat kesetimbangan didapatkan persamaan:



Untuk kondisi yang ideal perbandingan dari spesies A di dalam kedua fasa adalah konstan dan tidak tergantung dari jumlah total spesies A. Sehingga didapatkan harga koefisien distribusi:

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \dots\dots\dots(2)$$

### 2.2.2. Rasio Distribusi (D)

Rasio Distribusi (D) didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi dari semua spesies zat terlarut di dalam dua pelarut yang tidak saling melarutkan.

Untuk sistem sederhana, seperti persamaan (1) nilai rasio distribusi (D) sama dengan nilai koefisien distribusi ( $K_D$ ). Sedangkan untuk sistem kompleks nilainya berbeda. Sebagai contoh, suatu asam lemah (HA) apabila dilarutkan di dalam dua pelarut akan terdistribusi ke

dalam fasa air dan fasa organik, maka perbandingan konsentrasinya dapat dituliskan sebagai:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \dots\dots\dots(3)$$

Di dalam fasa air asam lemah (HA) akan mengalami disosiasi sehingga konsentrasi pada fasa air terdiri atas asam lemah dan basa konjugatnya.

$$C_{aq} = [HA]_{aq} + [A^-]_{aq} \dots\dots\dots(4)$$

Sedangkan di dalam fasa organik yang merupakan pelarut organik non polar maka asam lemah (HA) tidak mengalami disosiasi, maka konsentrasi di dalam fasa organik adalah:

$$C_{org} = [HA]_{org} \dots\dots\dots(5)$$

Dari persamaan (4) dan (5) dengan mensubstitusi kedalam persamaan (3) didapatkan harga D:

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}} \dots\dots\dots(6)$$

### 2.2.3. Ekstraksi Logam

Pada umumnya ion logam tidak dapat larut di dalam pelarut organik yang non polar. Dalam suatu analisa kimia, ion logam yang dianalisa biasanya diekstraksi dari fasa air yang polar ke dalam fasa organik yang non polar. Perlakuan ini dimaksudkan untuk memisahkan ion logam tersebut dari unsur penggangguanya.

Agar ion logam yang dianalisa, yaitu kation logam ( $M^{n+}$ ), dapat terekstraksi ke dalam fasa organik non polar

maka kation tersebut harus diubah menjadi molekul yang tidak bermuatan (netral). Syarat molekul tidak bermuatan diperlukan agar kompleks logam yang terbentuk mempunyai sifat yang sesuai dengan sifat pelarut organik yang non polar (*azas like dissolves like*).<sup>(7)</sup>

Dalam pembentukan kompleks khelat dikenal dengan dua cara yaitu:

#### a. Pembentukan Kompleks Khelat

Reaksi yang terjadi antara suatu ion logam dengan suatu reagen pembentuk khelat. Reaksi yang terjadi dituliskan sebagai berikut:



di mana,  $M^{n+}$  : logam kation dengan valensi n

$Q^{-}$  : anion dari ligan pembentuk kompleks khelat

$MQ_n$  : kompleks tidak bermuatan

Dari persamaan (12) dapat diketahui bahwa kompleks yang terbentuk adalah kompleks khelat (sepit) yang tidak bermuatan.

#### b. Pembentukan Kompleks Asosiasi Ion

Pada pembentukan kompleks asosiasi ion, ion logam terikat secara ikatan koordinasi dengan suatu ligan pembentuk kompleks. Ion kompleks tersebut apabila bermuatan positif akan membentuk kompleks asosiasi yang tidak bermuatan dengan suatu anion. Reaksi pembentukannya

dapat dituliskan sebagai berikut :



dimana,  $M^{n+}$  : kation logam dengan valensi  $n+$

$bB$  : ligan

$(MB_b)^{n+}$  : ion kompleks dengan muatan positif

$[(MB_b)^{n+}, nX^-]$  : kompleks asosiasi kation

Untuk pembentukan kompleks asosiasi anion secara prinsip sama seperti pada pembentukan kompleks asosiasi kation, yaitu membentuk suatu asosiasi kompleks tidak bermuatan.

Reaksinya di tulis sebagai berikut:



dimana,  $M^{n+}$  : kation logam dengan valensi  $n+$

$(n+a)X^-$  : ligan

$(MX_{n+a})^{a-}$  : ion kompleks negatif

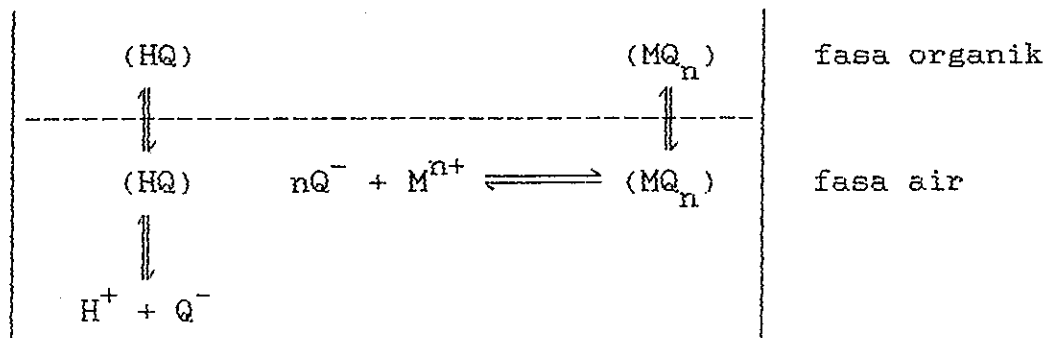
$aY^+$  : kation

$[(MX_{n+a})^{a-}, aY^+]$  : kompleks asosiasi anion<sup>(7)</sup>

#### 2.2.4. Kestimbangan Ekstraksi

Proses ekstraksi yang terjadi didalam ekstraksi kompleks khelat dari ion logam terdiri atas 4 tahapan kestimbangan yang masing-masing tahapan mempunyai konstanta kestimbangan.

Proses kestimbangan yang terjadi dapat dilihat dari gambar dibawah:



Gambar 1. Proses kesetimbangan dalam ekstraksi pelarut pada pembentukan kompleks khelat

Dari gambar (1) dapat diketahui proses kesetimbangan yang terjadi didalam ekstraksi pelarut yaitu:

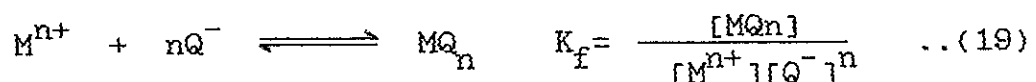
Pertama, ligan khelat HQ, terdistribusi diantara fasa organik dan fasa air:



Kedua, ligan khelat mengalami disosiasi didalam fasa air:



Ketiga, anion khelat dengan ion logam ( $M^{n+}$ ) berikatan membentuk kompleks khelat yang tidak bermuatan:



Keempat, kompleks khelat terdistribusi diantara kedua fasa:





Dari keempat persamaan tersebut diatas diketahui bahwa  $K_f$  adalah konstanta pembentukan kompleks logam,  $K_a$  adalah konstanta disosiasi,  $K_{d1}$  adalah koefisien distribusi dari ligan (HQ) dan  $K_{d2}$  adalah koefisien distribusi dari kompleks.

Maka apabila diasumsikan bahwa kompleks logam khelat sebagian besar terdistribusi ke dalam fasa organik dan ligan khelat secara esensial tidak terdisosiasi didalam pelarut organik non polar, akan didapatkan harga rasio distribusi (D) dengan persamaan:

$$D = \frac{[M]_o}{[M]_a} = \frac{[MQ_n]_o}{[M^{n+}]_a} \dots\dots\dots(21)$$

Dengan mensubstitusikan persamaan (17) sampai dengan persamaan (20) ke dalam persamaan (21) didapatkan harga rasio distribusi (D):

$$D = \frac{K_f K_{d2} K_a}{K_{d1}} \cdot \frac{[HQ]_o^n}{[H^+]_a^n} = K \cdot \frac{[HQ]_o^n}{[H^+]_a^n} \quad (22)$$

Dari persamaan (22) dapat diketahui bahwa harga Rasio Distribusi tidak tergantung pada konsentrasi ion logam tetapi tergantung pada konsentrasi reagen khelat dan berubahnya pH larutan. (8)

### 2.3. Spektrometer Serapan Atom

Spektrometer Serapan Atom adalah sebuah metoda untuk menentukan unsur-unsur logam berdasarkan penyerapan (absorpsi) radiasi sinar oleh atom-atom unsur tersebut.

Spektroskopi Serapan Atom menyangkut penyelidikan-penyelidikan energi radiasi suatu atom netral dalam keadaan gas. Pengubahan unsur logam menjadi cuplikan dari larutan menjadi uap terdisosiasi dapat dilakukan dengan energi panas. Untuk senyawa yang tidak mudah menguap dapat dilakukan dengan pembentukan senyawa hidrida untuk menurunkan energi disosiasinya. Pengendalian temperatur secara cermat diperlukan untuk konversi optimum untuk menjadi uap atom. Bila temperaturnya terlalu tinggi sebagian dari atom akan terionisasi. Atom-atom yang terionisasi tidak akan menyerap gelombang yang diharapkan, sehingga berpengaruh pada akurasi pengukuran.

### 2.3.1. Prinsip Dasar

Atom terdiri dari suatu inti yang dikelilingi oleh elektron. Elektron menempati posisi orbital secara teratur dan dapat diramalkan keberadaannya. Pada energi rendah, sebagian besar elektron berada dalam keadaan stabil yang disebut dengan keadaan dasar yang merupakan konfigurasi normal dari suatu atom. Jika energi dikenakan pada atom tersebut maka energi akan diabsorpsi oleh atom dan elektron terluar akan tereksitasi. Elektron yang tereksitasi akan kembali ke keadaan dasar dengan mengeluarkan energi radiasi.

Panjang gelombang dari pancaran energi radiasi secara langsung berhubungan dengan transisi elektron yang ditempatkan. Jika tiap elemen mempunyai energi yang khas

maka panjang gelombang yang dipancarkan juga khas untuk tiap elemen. Dari proses diatas dapat dihasilkan suatu spektrum emisi yang mempunyai karakteristik yang khas sehingga dapat digunakan untuk identifikasi kualitatif dan analisa kuantitatif. (9)

### 2.3.2. Absorpsi Atom Bebas

Distribusi atom-atom bebas pada tingkat-tingkat energi diuraikan oleh persamaan Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2 \cdot e^{-E/kT}}{g_1} \dots\dots\dots(23)$$

dimana  $N_1$  : jumlah atom dalam keadaan dasar

$N_2$  : jumlah atom dalam keadaan tereksitasi

$E$  : selisih energi antara keadaan dasar dan eksitasi

$k$  : konstanta distribusi Boltzmann ( $1,3805 \cdot 10^{-16}$  erg  $K^{-1}$ )

$T$  : temperatur absolut

$g_1$  dan  $g_2$  : faktor statistik atom dalam keadaan dasar dan eksitasi

Sedangkan,

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda \dots\dots\dots(24)$$

dimana,  $h$  : konstanta Planck ( $6,6253 \cdot 10^{-23}$  joule detik)

$\nu$  : frekuensi

$c$  : kecepatan cahaya

$\lambda$  : panjang gelombang

Pada temperatur kamar elektron-elektron terluar dari

atom akan menempati orbital dasar. Eksitasi elektron dapat dilakukan dengan memberikan energi yang sesuai dan apabila kembali ke keadaan dasar elektron tersebut akan memancarkan energi radiasi. Perbandingan jumlah atom tereksitasi dan jumlah atom dalam keadaan dasar tergantung pada energi radiasi yang diberikan.

Sebelum mengukur absorpsi radiasi oleh atom-atom bebas, harus dilakukan pemilihan panjang gelombang yang sesuai. Panjang gelombang merupakan sifat khas atom yang dapat dilihat dari persamaan berikut:

$$E = E_1 - E_2 \quad \dots\dots\dots(25)$$

dimana,

$E_1$  : energi setelah penyerapan

$E_2$  : energi sebelum penyerapan

Hubungan ini menjelaskan bahwa energi radiasi yang dapat diabsorpsi harus sama dengan selisih energi antara kedudukan eksitasi dan kedudukan dasar.

### 2.3.3. Hukum Absorpsi

#### a. Hukum Bouguer (Lambert)

Hubungan antara absorpsi sinar dan panjang gelombang yang melalui media penyerap pertama kali dirumuskan oleh Bouguer (1729) dan oleh Lambert (1725). Penemuan Bouguer secara matematis dituliskan sebagai berikut:

$$-\frac{dP}{db} = K_1 \cdot P \quad \dots\dots\dots(26)$$

Dimana P adalah energi radiasi yang datang dari suatu

medium setebal  $b$  satuan. Bila persamaan diatas diintegrasikan antara batas-batas  $P_0$  dan  $P$  dengan medium antara  $0$  dan  $b$  maka diperoleh persamaan:

$$\log \frac{P_0}{P} = K_2 \cdot b \quad \dots\dots\dots(27)$$

dimana,  $P_0$  : konstanta radiasi mula-mula

$$K_2 : 2,303 \ln K$$

$K$  : konstanta dari percobaan

#### b. Hukum Beer

Hubungan antara besarnya konsentrasi dan besarnya absorpsi dirumuskan oleh Beer pada tahun 1859. Hukum Beer analog dengan hukum Bouguer didalam menguraikan pengurangan eksponensial energi radiasi dengan peningkatan aritmatik dalam konsentrasi:

$$-\frac{dP}{dC} = K_3 \cdot P \quad \dots\dots\dots(28)$$

Setelah diintegrasikan dan diubah kedalam bentuk logaritma biasa menjadi:

$$\log \frac{P_0}{P} = K_4 \cdot C \quad \dots\dots\dots(29)$$

$C$  adalah konsentrasi penyerap

#### c. Hukum Bouguer (Lambert) - Beer

Hukum Bouguer dan Beer secara mudah dapat digabung menjadi persamaan yang sesuai:

$$\log \frac{P_0}{P} = k \cdot b \cdot c \quad \dots\dots\dots(30)$$

$\log P_0/P$  dinamakan absorbansi dan diberi tanda  $A$

b adalah panjangjalan lewat medium penyerap (cm)  
 c adalah konsentrasi zat terlarut yang menyerap  
 Harga tetapan (k) didalam Hukum Bouguer (Lambert) - Beer tergantung sistem konsentrasi yang digunakan. Apabila c dalam satuan gram/liter tetapannya disebut *absorptivitas* dengan tanda a. Sedangkan apabila c dalam satuan mol/liter tetapannya disebut *absorptivitas molar* dengan tanda  $\epsilon$ .  
 Maka hukum Bouguer (Lambert) - Beer dapat ditulis menjadi dua bentuk yaitu:

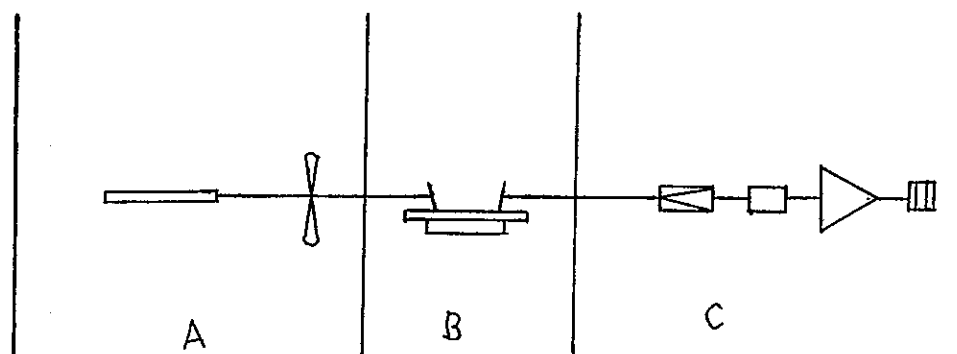
$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{atau} \quad A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

#### 2.3.4. Instrumen Spektrokopi Serapan Atom

Peralatan Spektroskopi Serapan Atom terdiri atas tiga bagian pokok yaitu:

- a. Sumber Radiasi
- b. Sistem Pengatoman
- c. Sistem monokromator, detektor dan pembacaan

Skema Peralatan Spektrokopi Serapan Atom



Gambar 2. Skema Peralatan Spektroskopi Serapan Atom

### a. Sumber Radiasi

Sumber radiasi yang biasa digunakan adalah lampu katoda rongga. Lampu katoda yang digunakan adalah logam yang sama dengan unsur yang akan ditentukan. Untuk menghasilkan radiasi dengan panjang gelombang yang sesuai dapat dilakukan dengan mengatur kuat arus lampu.

Radiasi yang dipancarkan oleh lampu katoda diserap oleh atom-atom bebas, peristiwa ini terjadi didalam nyala.

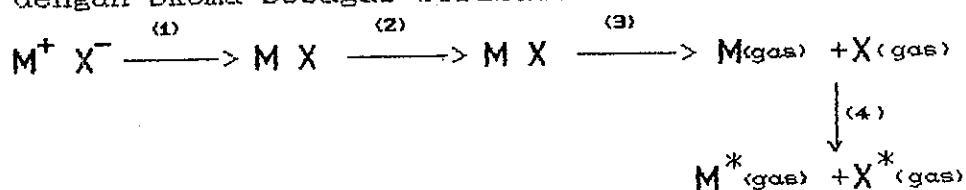
### b. Sistem Pengatoman

Sistem Pengatoman terdiri atas *sample cell* (nyala) merupakan tempat dimana terjadi proses atomisasi (pembakaran) yang berfungsi untuk mengatomisasi logam sehingga dapat menyerap energi radiasi yang diberikan.

Untuk memperoleh atom-atom dalam keadaan dasar dilakukan dengan cara pemanasan. Larutan cuplikan disemprotkan dalam nyala api dengan menggunakan nebulizer, dimana nebulizer juga berfungsi sebagai pengabut.

Larutan masuk ke dalam pengabut, pada saat menumbuk bola gelas akan terpecah menjadi butiran-butiran cairan besar dan kecil. Butiran cairan yang besar akan dibuang melalui saluran pembuangan, sedangkan butiran cairan yang halus masuk kedalam nyala api bersama gas pembakar.

Proses yang terjadi didalam nyala api digambarkan dengan skema sebagai berikut:



- (1). Penguapan Larutan
- (2). Penguapan Padatan
- (3). Disosiasi menjadi atom-atom penyusunnya
- (4). Eksitasi atom karena penyerapan energi radiasi

**c. Sistem Monokromator, Detektor dan Pembacaan**

Bagian ini terdiri atas:

- *Monokromator*, Monokromator didalam sistem instrumen Spektroskopi Serapan Atom berfungsi untuk memisahkan radiasi dari lampu katoda yang telah melalui pembakar dengan radiasi-radiasi lain yang dihasilkan oleh pembakar sehingga yang masuk ke dalam detektor merupakan radiasi monokromatis.
- *Detektor*, Detektor didalam sistem instrumen Spektroskopi Serapan Atom sebagai pengolah cahaya radiasi menjadi signal listrik.
- *Amplifier*, Amplifier didalam sistem instrumen Spektroskopi Serapan Atom berfungsi sebagai penguat listrik yang dihasilkan oleh detektor.
- *Pencatat*, Pencatat didalam sistem instrumen Spektroskopi Serapan Atom berfungsi mengubah signal listrik menjadi tampilan berupa angka atau grafik sehingga dapat di baca.