

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

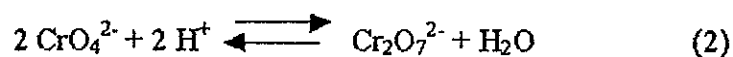
2.1 Kromium

Kromium adalah salah satu logam yang tergolong sangat keras dan mengkilat. Kromium tidak berubah oleh pengaruh udara dan mempunyai bilangan oksidasi maksimum positif enam. ⁽²⁾⁽³⁾ Kromium (VI) bersifat racun bagi makhluk hidup, sedangkan kromium (III) justru bermanfaat bagi pemeliharaan metabolisme mamalia yaitu metabolisme glukosa. ⁽⁴⁾

Kromium dengan bilangan oksidasi positif enam diketahui sebagai kromat dan dikromat. Ion kromat, CrO_4^{2-} , diperoleh dengan mengoksidasi ion kromit, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, dengan zat pengoksidasi seperti hidrogen peroksida dalam larutan basa. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut: ⁽⁵⁾

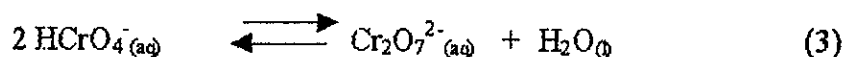


Ion kromat mempunyai struktur tetrahedral. Jika kromat berada dalam suasana asam akan berubah membentuk dikromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, sesuai dengan reaksi pada persamaan (2)



Kesetimbangan akan bergeser ke kiri atau ke arah pembentukan kromat apabila ditambahkan sejumlah basa ke dalam larutan. Struktur ion dikromat terdiri atas dua bagian tetrahedral dengan salah satu atom oksigen yang diikat secara bersama-sama. ⁽⁶⁾

Pada pH di atas 8 hanya akan diperoleh ion kromat, tetapi pada pH yang lebih rendah, kesetimbangan bergeser ke arah pembentukan dikromat dan antara pH 2 hingga 6 akan terjadi kesetimbangan antara HCrO_4^- dengan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.⁽⁶⁾



2.2 Interferensi dalam Spektrometri Serapan Atom

Yang dimaksud dengan interferensi pada spektrometri serapan atom adalah peristiwa-peristiwa yang menyebabkan pembacaan absorbansi yang diukur menjadi lebih kecil atau lebih besar daripada absorbansi cuplikan yang sebenarnya. Interferensi ini secara umum meliputi interferensi spektra, interferensi fisik, dan interferensi kimia.⁽⁷⁾

2.2.1 Interferensi Spektra

Interferensi spektra terjadi jika dua unsur atau sebuah unsur dan komponen poliatomik dalam nyala mengabsorpsi atau memancarkan radiasi pada panjang gelombang yang sangat berdekatan. Apabila interferen tersebut mengabsorpsi radiasi pada panjang gelombang yang sama dengan panjang gelombang analit, akan dihasilkan kesalahan positif, yaitu peningkatan nilai absorbansi.⁽⁸⁾

2.2.2 Interferensi Fisik

Interferensi fisik dapat terjadi bila sifat fisik seperti viskositas sampel dan larutan standar berbeda. Perbedaan viskositas ini dapat disebabkan oleh sampel yang mengandung lebih banyak garam terlarut daripada larutan standar. Di samping itu juga oleh pemakaian pelarut yang memiliki viskositas berbeda.

Viskositas larutan akan mempengaruhi laju penghisapan larutan dan karenanya mempengaruhi jumlah sampel yang mencapai nyala. Dengan viskositas larutan yang berbeda, maka volume larutan persatuan waktu yang terhisap ke dalam *nebulizer* akan berbeda. Hal ini akan mempengaruhi pula efisiensi *nebulizer*.

Gangguan fisik jenis lain adalah apabila kadar garam terlarut tinggi. Misalnya analisis air laut atau larutan pekat lain, maka akan terjadi partikel-partikel padat yang belum menguap dalam nyala. Partikel ini akan menimbulkan *scatter* yaitu radiasi resonansi yang dipantulkan atau dihamburkan ke segala arah.

2.2.3 Interferensi Kimia

Interferensi kimia sering ditemukan dalam analisis spektrometri serapan atom. Pada dasarnya interferensi kimia dapat diartikan sebagai sesuatu yang mencegah atau menekan pembentukan atom-atom *ground state*.^① Interferensi kimia meliputi: ionisasi dan pembentukan senyawa dengan volatilitas rendah dalam nyala.

a. Pembentukan senyawa yang volatilitasnya rendah

Interferensi ini merupakan interferensi yang sangat mengganggu. Pembentukan senyawa volatilitas rendah terjadi karena gabungan antara analit dengan senyawa yang ada dan terbentuk dalam nyala. Oleh karena volatilitasnya rendah, kecepatan atomisasi akan berkurang dan hasil analisis yang diperoleh lebih rendah dari hasil sesungguhnya.

Interferensi karena pembentukan senyawa dengan volatilitas rendah sering dapat dieliminasi atau dikurangi dengan menggunakan nyala pada suhu yang lebih tinggi atau dengan menambahkan *releasing agent*.⁽⁶⁾

b. Interferensi ionisasi dalam nyala

Atom-atom suatu unsur yang memiliki potensial ionisasi rendah dapat terionisasi pada suhu nyala. Ionisasi akan menurunkan konsentrasi atom-atom dalam nyala. Biasanya ionisasi disebabkan oleh suhu nyala yang tinggi. Energi yang diperlukan untuk terjadinya ionisasi diperoleh dari panas nyala. Interferensi ionisasi dapat diatasi dengan penurunan suhu nyala. Jika atomisasinya menggunakan nyala, suhu nyala dapat diturunkan dengan mengatur laju alir oksidan dan bahan bakarnya (*fuel*). Alternatif lain adalah menambahkan sejumlah unsur yang memiliki potensial ionisasi lebih rendah ke dalam larutan standar atau sampel. Kedua cara tersebut akan menekan kesetimbangan ionisasi ke arah pembentukan atom-atom.⁽¹⁾⁽⁶⁾

2.3 Spektrometri Serapan Atom Nyala

Metode analisis dengan spektrometri serapan atom nyala tergolong metode yang selektif, sebab frekuensi radiasi resonansi yang diserap mempunyai karakteristik untuk setiap atom. Metode tersebut didasarkan atas proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat dasar (*ground state*). Penyerapan tersebut menyebabkan tereksitasinya atom ke tingkat energi yang lebih tinggi. Pengurangan intensitas radiasi yang diberikan

sebanding dengan jumlah atom pada tingkat dasar yang menyerap energi radiasi tersebut. Dengan pengukuran intensitas radiasi yang diteruskan ataupun mengukur radiasi yang diserap, konsentrasi unsur di dalam cuplikan dapat ditentukan, yaitu dengan menggunakan kurva kalibrasi. ⑨

Adapun bagian-bagian utama yang menyusun spektrometer serapan atom nyala adalah:

a. Sumber sinar

Sumber sinar berupa lampu katoda cekung yang terdiri atas anoda tungsten (wolfram) dan katoda silindris yang dimasukkan ke dalam tabung gelas yang dihampakan dan kemudian diisi dengan gas argon atau neon pada tekanan rendah. Katoda dibuat dari logam yang spektranya dikehendaki.

b. Chopper

Chopper merupakan roda berputar yang ditempatkan antara lampu katoda dengan sel atomisasi nyala. Chopper berfungsi untuk memotong arus sinar yang berasal dari lampu menjadi arus sinar yang terputus-putus.

c. Sel atomisasi nyala

Sel atomisasi nyala ini tersusun atas unit pengabut (*nebulizer*) dan unit pembakar (*burner*). Unit pengabut adalah tempat untuk mengabutkan larutan cuplikan, sedangkan unit pembakar merupakan tempat di mana kabut sampel dihilangkan pelarutnya dan selanjutnya diatomisasi.

d. Monokromator

Monokromator berfungsi untuk mengisolasi spektra yang dikehendaki dari garis-garis spektra yang dipancarkan oleh lampu katoda cekung.

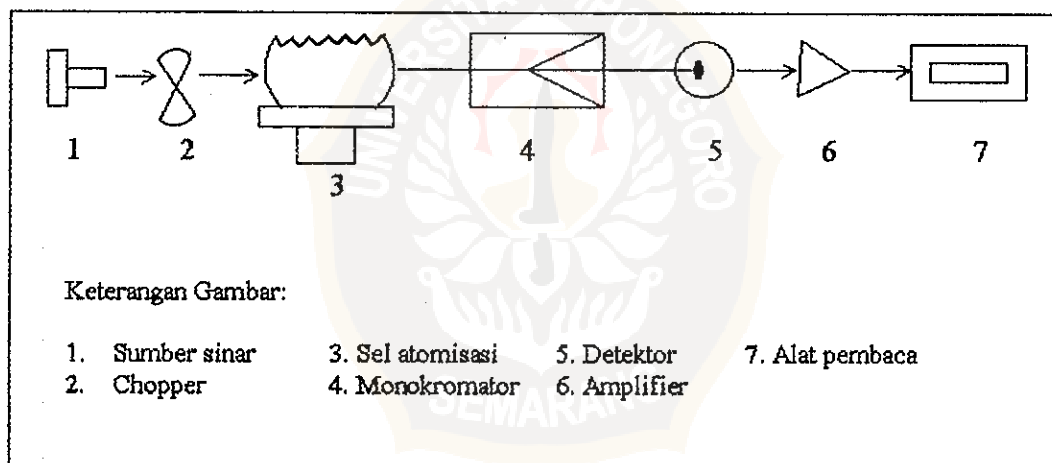
e. Detektor dan amplifier

Detektor berperan memberikan respon terhadap cahaya yang diteruskan.

Sedangkan amplifier berfungsi memperkuat sinyal cahaya yang ditangkap oleh detektor dan kemudian meneruskan sinyal tersebut ke alat pembaca.

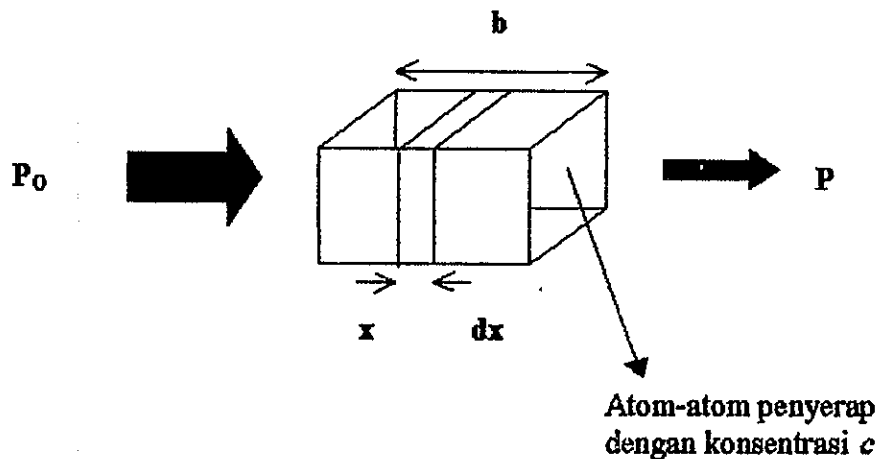
Susunan peralatan spektrometer serapan atom nyala selengkapya disajikan pada

Gambar 1.



Gambar 1. Peralatan Spektrometer Serapan Atom Nyala ⁹

2.4 Hubungan antara Absorbansi dan Konsentrasi



Gambar 2. Penurunan daya radiasi sinar oleh atom-atom penyerap ⁽¹⁰⁾

Hukum Beer menyatakan bahwa absorpsi energi radiasi oleh suatu sampel sebanding terhadap konsentrasi zat pengabsorpsi. Jika suatu sinar dengan daya P_0 dilewatkan melalui lapisan tipis elementer sel serapan dengan ketebalan dx , maka penurunan daya sinar dP sebanding terhadap daya sinar yang masuk, konsentrasi atom-atom pengabsorpsi c , dan terhadap ketebalan sel serapan. Hubungan ini dinyatakan pada persamaan (4)

$$dP = -\beta P c dx \quad (4)$$

dengan β adalah konstanta. Dengan mengintegrasikan persamaan (4) dari $x = 0$ sampai dengan b dan $P = P_0$ sampai dengan P , maka diperoleh persamaan (5), yaitu persamaan Hukum Beer.

$$-\frac{dP}{P} = \beta c dx$$

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \beta c \int_0^b dx$$

$$-\ln P - (-\ln P_0) = \beta b c$$

$$\ln (P_0/P) = \beta b c$$

$$\log (P_0/P) = (\beta/\log 10) b c$$

$$A = \epsilon b c \quad (5)$$

dengan A adalah absorbansi, c adalah konsentrasi zat (mol L^{-1}), T adalah transmitansi, b adalah panjang lintasan zat pengabsorpsi (cm), dan ϵ adalah absorpsivitas molar ($\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$).⁽¹⁰⁾

2.5 Suhu Nyala

Suatu zat yang berbeda akan memerlukan jumlah energi yang berbeda untuk diubah menjadi atom-atom. Apabila sejumlah kecil energi saja yang digunakan, maka zat tersebut tidak dapat diubah menjadi atom-atom. Sebaliknya, bila banyak sekali energi yang diberikan justru zat tersebut cenderung akan berubah menjadi ion-ion. Ionisasi dapat terjadi bilamana energi yang berasal dari nyala melebihi energi ionisasi atom. Hubungan suhu dengan energi adalah bahwa jumlah energi yang disuplai oleh nyala berbanding lurus terhadap suhu nyala. Semakin tinggi suhu nyala maka akan semakin tinggi pula energi yang dihasilkan.

Pengubahan suhu nyala dapat dilakukan dengan memvariasi perbandingan satu gas oksidan terhadap gas pembakar. Suatu nyala dengan oksidan yang cukup untuk digunakan bereaksi secara efisien dengan seluruh gas pembakar disebut *lean flame*. Sedangkan nyala dengan jumlah gas pembakar berlebih disebut *fuel-rich flame*. *Lean flame* memiliki suhu lebih tinggi daripada *fuel-rich flame*.⁽²⁾

Tabel II.1 berikut ini menampilkan kombinasi gas pembakar dan gas oksidan yang biasa digunakan dalam spektroskopi nyala dan kisaran suhu yang dapat diamati.

Tabel II.1. Kisaran suhu pada kombinasi gas pembakar dan oksidan⁽⁴⁾

Gas Pembakar	Gas Oksidan	Suhu (°C)
Natural gas	Udara	1700-1900
Natural gas	Oksigen	2700-2800
Hidrogen	Udara	2000-2100
Hidrogen	Oksigen	2550-2700
Asetilen	Udara	2100-2400
Asetilen	Oksigen	3050-3150
Asetilen	Nitrous oksida	2600-2800

2.6 Pengaruh Suhu terhadap Serapan

Intensitas serapan sangat dipengaruhi oleh suhu nyala karena suhu nyala ini mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap rasio antara partikel-partikel tereksitasi dan tidak tereksitasi. Persamaan Boltzmann (Persamaan 6) dapat digunakan untuk menghitung fraksi tersebut.

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (6)$$

Dengan N_0 adalah jumlah atom *ground state*, N_j adalah jumlah atom yang tereksitasi, T adalah suhu dalam Kelvin, E_j adalah perbedaan energi dalam erg antara keadaan tereksitasi dan *ground state*, dan k adalah konstanta Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-16}$ erg K^{-1}). Besaran P_j dan P_0 adalah jumlah keadaan kuantum dengan energi yang sama pada keadaan tereksitasi dan *ground state*.

Persamaan (6) tersebut menunjukkan bahwa peningkatan suhu mengakibatkan peningkatan jumlah atom tereksitasi. Peningkatan suhu juga akan menaikkan efisiensi atomisasi. ⁽⁹⁾

2.7 Disosiasi Senyawa Logam

Di dalam nyala, atom-atom logam berpeluang untuk berikatan dengan komponen lain. Komponen-komponen tersebut dapat berupa unsur dari gas nyala seperti atom oksigen, radikal OH maupun unsur lain dalam larutan diantaranya klorin dalam bentuk HCl.

Senyawa logam di dalam nyala biasanya merupakan molekul diatomik seperti CaO atau molekul triatomik seperti CaOH. Unsur-unsur seperti Na, Cu, Tl, Ag, dan Zn adalah unsur-unsur yang teratomisasi secara sempurna dalam nyala. Unsur-unsur tersebut tidak membentuk molekul dengan unsur gas pembentuk nyala. Monoksida-monoksida logam seringkali ditemukan sebagai senyawa

gabungan dalam nyala yang mengandung udara, oksigen, atau nitrous oksida. Sedangkan logam-logam alkali tidak membentuk oksida. Fraksi mayor alkali tanah terdapat sebagai monoksida jika tidak menggunakan nyala jenis *fuel-rich flame*.⁽⁷⁾

2.8 Zat Pembebas (*Releasing Agent*)

Releasing agent merupakan suatu zat yang mampu berikatan dengan interferen, sehingga interferen tersebut meninggalkan analit. *Releasing agent* ini akan membentuk senyawa baru yang lebih stabil secara termal (*refractory*) dengan interferen daripada senyawa yang dibentuk oleh analit dengan interferen. Selanjutnya analit yang terbebaskan menguap dan teratomisasi dalam nyala. Beberapa hal yang perlu diperhatikan dalam pemilihan *releasing agent* diantaranya adalah kemurnian zat, biaya, efisiensi, dan spektrum emisinya.^{(7) (8)}