

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Susu

Dalam literatur definisi susu cukup banyak tergantung dari sudut pandangnya. Secara alamiah susu adalah hasil pemerahan sapi atau hewan menyusui lain yang dapat dimakan atau digunakan sebagai bahan makanan yang aman dan sehat serta tidak dikurangi atau ditambah bahan lain⁽¹⁾.

Komponen susu hewan dapat bervariasi tergantung beberapa faktor antara lain: spesies, pakan yang diberikan, musim, prosedur pemerahan, umur hewan, dan waktu laktasi. Komponen rata-rata mineral dalam susu dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1: Komponen rata-rata mineral dalam susu dan dalam abu susu⁽²⁾

Mineral	% dalam susu	% dalam abu susu
Kalium	0,14	20,0
Kalsium	0,12	17,4
Klor	0,1	14,5
Fosfor	0,9	13,2
Natrium	0,05	7,4
Maghesium	0,01	1,45
Sulfur	0,125	3,6

2.1.1 Jenis-jenis susu dalam perdagangan.

Susu dalam perdagangan dibagi menjadi lima golongan sebagai berikut⁽³⁾:

- Susu segar

Susu segar adalah susu hasil pemerahan sapi secara langsung tanpa penambahan zat-zat lain ataupun mengalami pengolahan.

- Susu asam

Susu asam adalah susu segar yang diasamkan dengan bakteri *Laktobacillus bulgaricus*.

- Susu skim

Susu skim adalah susu limbah produksi mentega setelah lemak susu tersebut diambil untuk dijadikan mentega

- Susu bubuk

Susu bubuk adalah susu yang dibuat dengan mengeringkan susu segar sehingga yang tertinggal komponen padat susu tersebut.

- Susu kental manis

Susu kental manis adalah susu yang dikemas dalam kaleng yang dihasilkan dari susu segar dengan menguapkan sebagian airnya.

2.1.2 Sifat-sifat Fisik dan Kimia Susu

Susu mempunyai sifat-sifat fisik dan kimia sebagai berikut⁽⁴⁾:

- Kerapatan

Kerapatan susu bervariasi antara 1,0260 – 1,0320 g/mL pada suhu 20 °C. Kerapatan ini disebabkan karena perbedaan kandungan lemak dan zat padat bukan lemak.

- Keasaman

Susu segar mempunyai keasaman 6,6 dan bila terjadi pengasaman oleh bakteri angka ini akan menurun.

- Warna

Susu mempunyai warna putih sampai kuning. Warna putih pada susu disebabkan oleh penyebaran lemak dan warna kuning disebabkan oleh karoten.

- Cita Rasa

Susu segar yang diperoleh dari hasil pemerahan sapi mempunyai rasa manis. Rasa manis berasal dari laktosa yang terdapat pada susu.

- Penggumpalan

Penggumpalan merupakan salah satu sifat susu yang paling khas. Penggumpalan disebabkan oleh asam.

2.1.3 Mineral Kalsium

Kalsium dalam tubuh manusia dewasa kurang lebih 1,5 – 2,2 % dari berat badan. Dari sejumlah itu 99% terdapat sebagai kompleks kalsium fosfat dan karbonat dalam tulang dan gigi dan hanya 1% yang digunakan untuk mengatur metabolisme dalam tubuh⁽²⁾.

Kekurangan kalsium menyebabkan penyakit osteomalasia yaitu kondisi dimana tulang dalam keadaan lunak karena matriknya kekurangan kalsium.

Kalsium dapat dikonsumsi dari berbagai jenis makanan seperti susu dan hasil olahannya, sereal, kacang, ikan, telur, dan buah-buahan⁽⁵⁾.

2.2 Spektrometri Serapan Atom

Spektrometri serapan atom adalah suatu metode pengukuran yang didasarkan pada jumlah radiasi yang diserap oleh atom-atom bebas bila sejumlah radiasi dilewatkan melalui sistem yang mengandung atom bebas. Banyaknya radiasi yang diserap akan sangat tergantung pada jumlah atom bebas yang terlibat dan pada kemampuan atom-atom itu untuk menyerap radiasi⁽⁶⁾.

Oleh karena itu pemahaman tentang penerapan metode ini dalam analisis kimia sangat tergantung pada pemahaman faktor-faktor yang mempengaruhi kemampuan atom-atom untuk menyerap radiasi dan faktor-faktor yang mempengaruhi proses pembentukan atom-atom bebas serta kehilangan atom itu dari sistem pengukuran.

Spektrometri serapan atom menyangkut penyelidikan-penyelidikan energi radiasi suatu atom netral dalam keadaan gas. Perubahan larutan analit menjadi atom dalam fasa uap dapat dilakukan oleh energi panas, baik dalam nyala atau dalam tungku listrik. Pengendalian suhu yang cermat diperlukan untuk konversi optimum menjadi uap atom.

2.2.1 Prinsip Dasar

Atom terdiri dari suatu nukleus yang dikelilingi elektron. Tiap unsur mempunyai jumlah elektron tertentu, demikian halnya dengan nukleus atom

dalam struktur orbital mempunyai kekhususan dari tiap unsur. Elektron-elektron menempati posisi orbital secara teratur dan dapat diramalkan keberadaannya. Pada energi rendah, sebagian besar elektron dalam keadaan stabil (keadaan ini disebut keadaan dasar atau *ground state*), ini merupakan keadaan konfigurasi normal suatu atom. Jika energi dikenakan pada atom tersebut maka energi akan diabsorpsi atom dan elektron terluar akan dipromosikan ke konfigurasi kurang stabil atau eksitasi. Kemudian elektron kembali ke keadaan awal (orbital stabil) dengan memancarkan radiasi sebanyak energi awal yang diserap. Jika tiap unsur mempunyai struktur elektron yang khas maka panjang gelombang dan energi cahaya yang dipancarkan mempunyai sifat yang khas untuk setiap unsur. Energi yang digunakan untuk proses eksitasi dapat diatur dan digunakan untuk tujuan analisis. Dari proses diatas dihasilkan suatu spektrum serapan yang mempunyai karakteristik yang khas sehingga dapat digunakan untuk identifikasi kualitatif, selain itu untuk analisis kuantitatif juga dapat digunakan⁽⁶⁾.

2.2.2 Aspek Kuantitatif Penyerapan Radiasi Dalam Spektrometri Serapan Atom

Absorpsi radiasi monokromatik oleh atom-atom bebas mengikuti hukum Beer, dimana sinar yang diserap sebanding dengan banyaknya zat yang menyerap sinar tersebut. Pernyataan ini dapat dijelaskan sebagai berikut⁽⁷⁾:

Suatu berkas sinar monokromatis dengan intensitas P_0 menyinari secara tegak lurus pada medium dengan ketebalan b cm yang berisi partikel penyerap

(atom, ion atau molekul), intensitas radiasi berkurang menjadi P akibat terjadi serapan.

Intensitas yang dilewatkan melalui medium (P_x) sebanding dengan jumlah foton per cm^2 per detik, dan dP_x menggambarkan penurunan intensitas sinar dalam medium tersebut, sehingga fraksi yang diserap adalah $-dP_x/P_x$. Tanda negatif menggambarkan penurunan sinar setelah melalui medium. Fraksi sinar yang berpindah adalah :

$$\frac{-dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \dots\dots\dots(2.1)$$

dS adalah jumlah luas atom-atom melakukan absorpsi yang sebanding dengan jumlah partikel.

$$dS = a \, dn \dots\dots\dots(2.2)$$

dengan dn adalah jumlah partikel dan a adalah tetapan kesetaraan yang disebut daerah penampang lintang tangkapan (*capture cross section*). Substitusi persamaan (2.2) ke persamaan (2.1) memberikan persamaan (2.3).

$$\frac{-dP_x}{P_x} = \frac{(a \, dn)}{S} \dots\dots\dots(2.3)$$

Persamaan (2.3) diintegrasikan dan diubah ke logaritma dasar sepuluh menghasilkan persamaan (2.4).

$$-\int_{I_0}^I \frac{dP_x}{P_x} = \frac{a}{S} \int_0^n dn$$

$$-\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{a \, n}{S}$$

$$\text{Log} \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2,303S} \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

Dengan n adalah jumlah total partikel dalam wadah. Luas penampang S dapat dinyatakan dalam volume wadah ($v \text{ cm}^3$) dan panjang medium (b), seperti dinyatakan dalam persamaan (2.5).

$$S = \frac{V}{b} \text{cm}^2 \quad \dots\dots\dots(2.5)$$

Persamaan (2.5) disubstitusikan ke persamaan (2.4) memberikan persamaan (2.6).

$$\text{Log} \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2,303V} \quad \dots\dots\dots(2.6)$$

$\frac{n}{V}$ adalah suatu konsentrasi yang menyatakan jumlah partikel tiap cm^3 , sehingga

$\frac{n}{V}$ dapat diubah menjadi mol/Liter (persamaan (2.7)).

$$\frac{n}{V} = \frac{6,02 \times 10^{23} c}{1000} \text{mol/L} \quad \dots\dots\dots(2.7)$$

Persamaan (2.7) disubstitusikan ke persamaan (2.6) menghasilkan persamaan (2.8).

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,02 \times 10^{23} abc}{2,303 \times 1000} \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

Akhirnya tetapan-tetapan dalam persamaan tersebut diganti dengan ϵ

$\left(\epsilon = \frac{6,02 \times 10^{23} a}{2,303 \times 1000} \right)$ menghasilkan persamaan hukum Beer, yaitu persamaan (2.9).

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{atau} \quad A = abc \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

Dengan :

A = Absorbansi

b = Ketebalan medium

c = Konsentrasi

ε = Koefisien ekstingsi molar untuk konsentrasi mol/L

a = Koefisien absorbtivitas untuk konsentrasi mg/L

Dari persamaan (2.9) dapat dilihat bahwa absorbansi adalah sebanding dengan konsentrasi, maka dengan menentukan absorbansi suatu larutan dapat diketahui konsentrasinya.

2.2.3 Distribusi atom bebas pada tingkat energi

Distribusi atom bebas pada setiap tingkat energi akan mengikuti hukum distribusi Boltzmann yang dinyatakan dalam persamaan (2.10).

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_1}{P_0} \exp\left(\frac{-\Delta E}{\kappa T}\right) \dots\dots\dots (2.10)$$

dengan :

N_j = Jumlah atom dalam keadaan tereksitasi

N_0 = Jumlah atom dalam keadaan dasar

ΔE = Selisih energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi

P_0 = Faktor statistik atom dalam keadaan dasar

P_1 = Faktor statistik atom dalam keadaan tereksitasi

κ = Konstanta distribusi Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg K⁻¹)

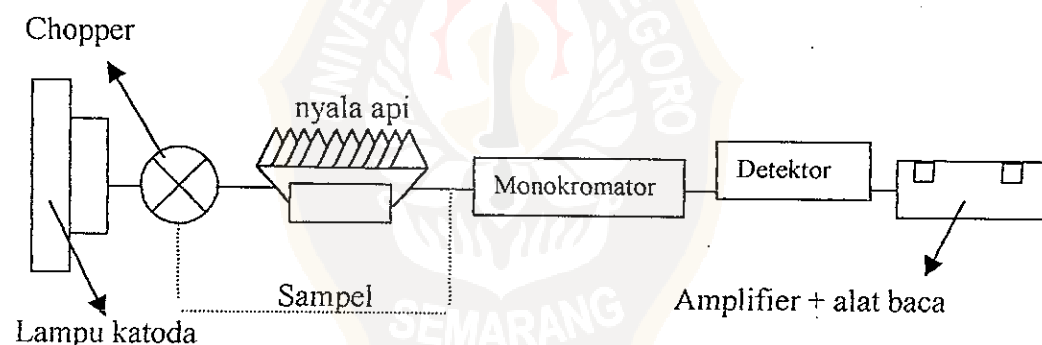
T = suhu absolut (K)

Persamaan Boltzmann menunjukkan bahwa rasio jumlah atom dalam suatu tingkat energi terhadap jumlah atom dalam tingkat energi lain tergantung pada besarnya selisih tingkat energi dan suhu sistem. Jadi kenaikan T atau penurunan ΔE akan menaikkan harga perbandingan tersebut. Pada harga $\frac{N_j}{N_0}$ sangat kecil, cara spektrometri serapan atom lebih sensitif dari pada spektrometri emisi atom⁽⁸⁾.

2.3 Spektrofotometer Serapan Atom

Spektrofotometer serapan atom terdiri dari sumber radiasi, *chopper*, unit atomisasi, monokromator, detektor penguat dan alat baca.

Skema kerja spektrofotometer serapan atom digambarkan pada Gambar 2.1.

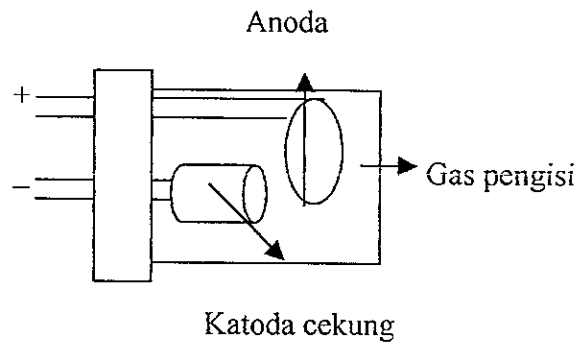


Gambar 2.1 Skema instrumentasi spektrofotometer serapan atom⁽⁹⁾.

2.3.1 Sumber radiasi

Sumber radiasi dalam spektrometri serapan atom memancarkan radiasi stabil yang sama dengan unsur yang akan ditentukan dan spektra resonansinya lebih sempit bila dibandingkan dengan garis serapan yang akan diukur. Sumber radiasi

yang biasa digunakan adalah lampu katoda berongga. Bagan lampu katoda berongga digambarkan seperti pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Skema lampu katoda berongga⁽⁹⁾

Anoda terbuat dari kawat wolfram sedangkan katoda terbuat dari unsur yang sama dengan unsur yang akan ditentukan. Kedua elektroda ini ditempatkan dalam suatu tabung yang diisi dengan gas neon atau argon dengan tekanan rendah. Arus listrik dengan tegangan 300-500 V dilewatkan pada anoda dan katoda sehingga atom-atom gas pengisi akan terionisasi pada anoda dan dengan cepat akan menabrak katoda. Tumbukan ini menyebabkan atom-atom logam katoda tereksitasi dan akan kembali ke keadaan dasar dengan memancarkan spektrum yang sesuai dengan logam yang digunakan pada katodanya⁽¹⁰⁾.

2.3.2 Chopper

Sebuah roda pemutar yang diletakkan diantara lampu katoda dan nyala berguna untuk mengubah sinar kontinyu yang berasal dari lampu katoda menjadi sinar yang berfluktuasi. Sehingga serapan sinar yang terukur tidak terganggu oleh sinar yang di emisikan oleh nyala berupa sinar yang kontinyu⁽¹⁰⁾.

2.3.3 Unit Atomisasi.

Merupakan tempat untuk mengubah larutan sampel menjadi atom-atom gas yang dapat menyerap radiasi yang diberikan. Unit atomisasi terdiri dari alat pengkabut dan pembakar. Pengkabut ini mengubah larutan sampel menjadi percikan halus atau aerosol yang kemudian disemprotkan kedalam nyala api. Dua macam pembakar yang dijumpai adalah pembakar dengan aliran turbulen dan pembakar dengan aliran laminar⁽¹⁰⁾.

Pemilihan bahan bakar dan oksidan yang tepat untuk atomisasi suatu logam menyebabkan atom-atom logam yang tereksitasi dalam nyala sangat sedikit, sehingga sebagian besar populasi atom dalam keadaan dasar dan pengaruh suhu atomisasi nyala dalam serapan atom sangat kecil.

2.3.4 Monokromator

Monokromator berfungsi untuk memisahkan radiasi lampu katoda setelah melalui pembakar dengan radiasi lain yang dihasilkan dalam nyala sehingga radiasi yang masuk ke detektor adalah cahaya monokromatis. Monokromator yang digunakan dapat terbuat dari prisma atau grating⁽¹⁰⁾.

2.3.5 Detektor

Detektor dalam sistem spektrometri serapan atom berfungsi untuk mengubah sinyal radiasi menjadi sinyal listrik⁽¹⁰⁾.

2.3.6 Amplifier

Amplifier berguna untuk mengubah arus listrik bolak-balik dari fotomultiplier menjadi arus searah yang nantinya terbaca oleh pencatat⁽¹⁰⁾.

2.3.7 Pencatat

Pencatat berfungsi untuk mengukur sinar listrik menjadi tampilan yang dapat terbaca. Dalam pengukuran serapan atom sebagai alat baca digunakan perekam grafik dan alat pembaca digital⁽¹⁰⁾.

2.4 Interferensi Dalam Spektrometri Serapan Atom

Gangguan atau interferensi dalam spektrometri serapan atom menyebabkan pembacaan yang diukur (absorbansi) menjadi lebih kecil atau lebih besar daripada nilai konsentrasi cuplikan sebenarnya. Adapun jenis-jenis gangguan yang terdapat dalam spektrometri serapan atom adalah sebagai berikut:

2.4.1 Gangguan Kimia

Gangguan kimia dapat terjadi jika sampel yang dianalisis mengandung senyawa stabil secara termal. Senyawa stabil dapat terjadi karena reaksi antara analit dengan interferen. Senyawa stabil tersebut tidak dapat terdekomposisi sempurna oleh energi dalam nyala, sehingga jumlah atom-atom bebas dalam nyala yang mampu menyerap sinar berkurang jumlahnya⁽¹¹⁾.

Gangguan ini dapat diatasi dengan⁽⁸⁾ :

- Mengubah sistem nyala sehingga suhu nyala menjadi lebih tinggi (contoh: semula udara – asetilen menjadi nyala nitrous oksida – asetilen). Dengan suhu nyala lebih tinggi senyawa yang stabil pada suhu nyala yang rendah, dapat terdekomposisi
- Menggunakan zat pembebas

Dengan memperhatikan reaksi : $M - X + R \rightleftharpoons R - X + M$

Adanya penambahan zat pembebas (R) akan mempertinggi konsentrasi atom-atom gas analit. M, karena zat pembebas akan bereaksi dengan interferen dan membentuk senyawa yang lebih stabil yaitu R – X

- Menambahkan zat pelindung

Zat pelindung akan mencegah reaksi antara analit dengan interferen dengan cara zat pelindung bereaksi dengan analit membentuk senyawa kompleks yang dapat terdekomposisi pada nyala menghasilkan atom-atom bebas analit.

- Ekstraksi analit

Ekstraksi pelarut sederhana dapat dilakukan untuk menghilangkan interferensi, sehingga konsentrasi interferen dalam larutan dapat diabaikan.

2.4.2 Gangguan ionisasi

Gangguan ionisasi terjadi ketika suhu nyala terlalu tinggi dan menyebabkan lepasnya elektron dari atom menjadi ion. Hal ini akan mengurangi jumlah atom dalam keadaan dasar dan serapan atom berkurang. Gangguan ionisasi dapat diatasi dengan menambahkan unsur-unsur yang lebih mudah

terionisasi pada sampel dan larutan standarnya. Unsur-unsur alkali tanah (K,Na,Rb,Cs) dengan potensial ionisasi rendah banyak digunakan⁽⁸⁾.

2.4.3 Gangguan matriks

Gangguan matrik terjadi ketika sifat fisik (viskositas, tegangan permukaan) sampel dan standar berbeda dan adanya unsur lain yang terdapat dalam sampel. Gangguan ini dapat diatasi dengan ⁽⁹⁾:

- Menyamakan komponen matrik yang terdapat dalam sampel dan larutan standar
- Mengencerkan larutan sampel sampai pengaruh garam-garam atau asam-asam terlarut dapat diabaikan
- Bila menggunakan pelarut organik larutan standar dan sampel harus disiapkan dalam pelarut yang sama
- Menyamakan suhu antara larutan standar dan sampel sebelum dianalisa
- Menggunakan metode standar adisi

2.4.4 Gangguan emisi

Gangguan emisi terjadi karena adanya emisi radiasi dari pembakaran. Gangguan emisi dapat diatasi dengan memodulasi radiasi yang berasal dari lampu katoda sehingga diperoleh radiasi-radiasi yang berfluktuasi.

2.4.5 Gangguan Spektra

Gangguan ini terjadi bila garis spektra unsur lain (bukan analit) tepat sama dengan garis spektra analit sehingga terjadi penumpukan (overlapping) antara

profil serapan analit dengan garis spektra pengganggu. Gangguan ini dapat diatasi dengan memilih panjang gelombang yang memberi absorpsi maksimum.

2.4.6 Serapan Latar

Terdapat dua hal yang menyebabkan serapan latar:

- Penghamburan sinar oleh partikel-partikel dalam nyala
- Serapan molekul dari sumber cahaya oleh molekul dalam nyala

Serapan molekul dapat diatasi dengan menggunakan suhu nyala yang lebih tinggi.

2.5. Destruksi

Setiap analisis memerlukan preparasi secara khusus. Preparasi ini bertujuan untuk:

- mengurangi gangguan dari unsur lain,
- memperoleh sampel dalam bentuk yang sesuai dengan metode yang digunakan
- membuat konsentrasi unsur yang diteliti dalam batas-batas yang diperlukan bagi prosedur analitik yang digunakan.

Analisis logam dengan metode spektrometri serapan atom nyala hanya dapat menganalisis cuplikan yang berupa larutan jernih. Larutan jernih dapat diperoleh dengan cara mendestruksi cuplikan⁽⁸⁾. Destruksi cuplikan dapat dilakukan dengan dua macam destruksi⁽¹³⁾:

2.5.1 Destruksi kering

Destruksi kering dilakukan dengan pengabuan pada suhu relatif tinggi. Pemanasan dilakukan pada suhu 500 °C sampai cuplikan menjadi putih. Pemanasan pada suhu tinggi akan mempercepat proses destruksi, kemudian dilanjutkan dengan pelarutan dengan asam mineral seperti asam sulfat atau asam nitrat. Pada destruksi ini dapat terjadi hilangnya unsur karena penguapan, sehingga tidak baik untuk unsur yang volatile (mudah menguap).

2.5.2 Destruksi basah

Destruksi basah dilakukan dengan menambahkan larutan pendestruksi kedalam campuran. Larutan pendestruksi umumnya berupa oksida-oksida kuat yang melarutkan logam yang dianalisis. Biasanya digunakan oksidator berupa asam (HNO_3 , HClO_4) atau berupa non asam (H_2O_2). Larutan pendestruksi dapat juga berupa campuran beberapa larutan pendestruksi diatas. Setelah penambahan larutan pendestruksi dilakukan pemanasan untuk mempercepat proses destruksi.