

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Analisis Gravimetri

Analisis gravimetri adalah proses isolasi dan pengukuran berat suatu unsur atau senyawa tertentu. Bagian terbesar dari penentuan analisis gravimetri meliputi transformasi senyawa ke senyawa murni stabil yang dapat segera diubah menjadi bentuk yang dapat ditimbang dengan teliti. Berat unsur dihitung berdasarkan rumus senyawa dan berat atom unsur-unsur atau senyawa yang dikandung. ⁽⁶⁾

Manfaat terbesar dari penggunaan metode gravimetri dalam analisis ini adalah berat suatu unsur atau senyawa dapat diukur dan dianalisis untuk mendapatkan kadar kemurniannya dengan tepat. Tetapi pada umumnya metode gravimetri memakan waktu yang cukup lama. ⁽¹⁷⁾

Analisis gravimetri biasanya berdasarkan reaksi kimia :



dengan ketentuan a adalah molekul analit A, bereaksi dengan r molekul pereaksi R. Hasil AaRr biasanya merupakan zat dengan kelarutan kecil yang dapat ditimbang dalam bentuk yang setelah itu dikeringkan atau yang dapat dibakar menjadi senyawa lain dengan susunan yang diketahui dan kemudian ditimbang.

Meskipun analisis gravimetri banyak diganti oleh cara instrumental modern, tetapi masih sangat penting dalam kimia analitik. Umumnya bila

hanya beberapa penentuan diperlukan, suatu prosedur gravimetri mungkin lebih cepat dan teliti dari pada cara instrumental yang memerlukan kalibrasi atau standarisasi. Dalam penyediaan standar yang diperlukan untuk memeriksa pekerjaan suatu cara instrumental, maka seluruh gravimetri memberikan pendekatan sederhana yang langsung.

Dalam prosedur gravimetri yang biasa suatu endapan ditimbang dan dari harga ini berat analit dalam contoh dapat dihitung.

Prosentase analit A adalah

$$\% A = \frac{\text{Berat A}}{\text{Berat Sampel}} \times 100\% \quad (2)$$

2.1.1 Metode Pengendapan

Langkah pertama dari proses pengendapan adalah pembentukan partikel yang sangat kecil dalam endapan, disebut nuklei (nukleus). Proses pembentukan partikel ini disebut nukleasi. Dengan nukleasi, pertumbuhan partikel terjadi dalam tiga dimensi, sehingga nukleus relatif menjadi besar (makro) sebagai partikel endapan. Pada proses pengendapan selalu ada ion yang terserap pada permukaan endapan. Apakah itu anion atau kation, keduanya dapat diserap selama proses pengendapan, tergantung pada bagaimana pengendapannya. Sebagai contoh AgNO_3 untuk melewati sodium klorida, ion Cl^- akan terserap pada permukaan endapan dan menunggu adanya ion Cl^- yang lain untuk melanjutkan pembentukan kristal.

Aspek yang terpenting dan perlu diperhatikan pada metode pengendapan adalah endapannya mempunyai kelarutan yang kecil sekali dan dapat dipisahkan secara filtrasi. Kemudian sifat fisik endapan sedemikian rupa, sehingga mudah dipisahkan dari larutannya dengan filtrasi, dapat dicuci untuk menghilangkan pengotor, ukuran partikelnya cukup besar serta endapan dapat diubah menjadi zat murni dengan komposisi kimia tertentu.

Pada temperatur tertentu, kelarutan zat dalam pelarut tertentu didefinisikan sebagai jumlahnya bila dilarutkan pada pelarut yang diketahui beratnya dan zat tersebut mencapai kesetimbangan dengan pelarut itu. Hal ini tergantung pada ukuran partikel. Larutan lewat jenuh adalah larutan dengan zat terlarut lebih besar dibandingkan dalam keadaan kesetimbangan pada suhu tertentu.

Pengendapan dilakukan dalam larutan encer yang ditambahkan pereaksi perlahan-lahan dengan pengadukan yang teratur, partikel yang terbentuk lebih dahulu berperan sebagai pusat pengendapan.⁽⁶⁾

2.1.2. Terjadinya Endapan

Pembentukan endapan merupakan proses yang dinamis, yaitu mengarah pada suatu kesetimbangan, sedangkan susunan dan sifat-sifat sistemnya bergantung pada waktu. Pengaturan kecepatan berlangsungnya proses tersebut memungkinkan pengaturan sifat-sifat endapan.

Endapan akan terbentuk bila larutan yang bersangkutan lewat jenuh terhadap endapan tersebut yaitu larutan mengandung zat itu melebihi konsentrasi larutan jenuh. Keadaan lewat jenuh itu tidak stabil atau metastabil. Dan menjadi stabil bila kelebihan zat larut diendapkan sampai konsentrasinya seperti larutan jenuh.

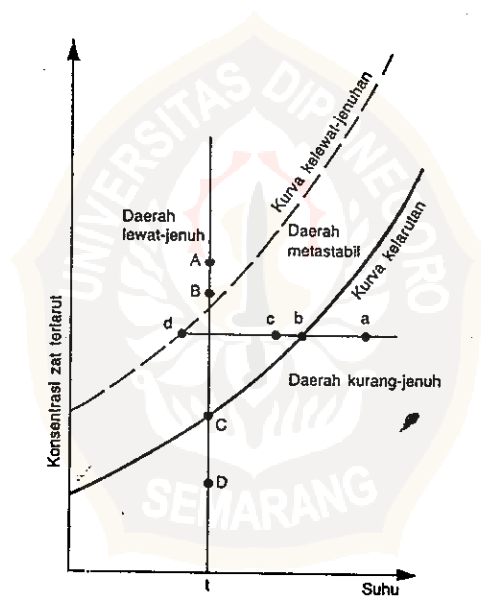
Tahap pertama pada pengendapan adalah nukleasi (pembentukan inti). Dalam hal ini ion-ion dari molekul yang akan diendapkan mulai membentuk inti, yaitu pasangan beberapa ion menjadi butir-butir kecil yang berisi beberapa molekul saja. Inti ini terlalu kecil untuk mengendap.

Tahap berikutnya ialah pembentukan kristal, inti tersebut menarik molekul-molekul lain sehingga dari kumpulan hanya beberapa molekul tumbuh menjadi butiran lebih besar, sampai pada ukuran koloid (diameter 0,001-0,1 μ) atau lebih besar lagi menjadi butiran kristal halus (diameter 0,1-10 μ), atau mungkin lebih lanjut sampai butiran kristal kasar (>10 μ diameternya). Suatu endapan mungkin akan tumbuh sampai pada ukuran koloid, kristal halus atau kasar. Menurut teori Von Weimarn, hal ini tergantung dari kondisi pembentukan endapan.

Kondisi yang terpenting dalam hal ini menurut Von Weimarn ialah besarnya derajat kelewat jenuhan (degree of supersaturation) relatif (α), dimana:

$$\alpha = \frac{S-s}{S}$$

S adalah konsentrasi larutan lewat jenuh yang akan membentuk endapan dan s adalah konsentrasi larutan tepat jenuh. Semakin besar α , semakin besar pula terjadinya kristal-kristal halus. Sedang makin kecil α (makin kurang lewat jenuh), makin besar kemungkinan kristal endapan tumbuh menjadi butir-butir kasar. Hal ini berhubungan erat dengan pengaruh α atas kecepatan pertumbuhan kristal. Kurva-kurva di bawah memperjelas hal yang dimaksud.

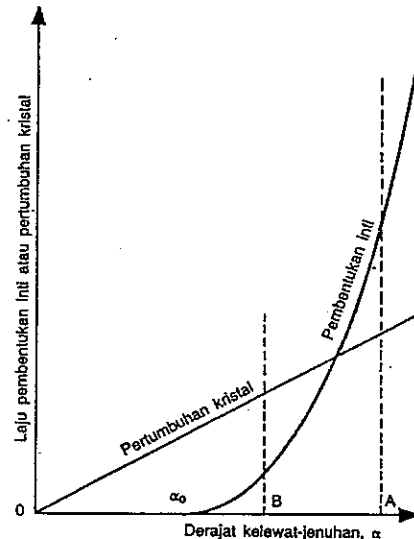


Gambar II.1. Keadaan lewat jenuh dan kurva kelarutan

Larutan A dan B lewat jenuh pada t: $\alpha_A > \alpha_B$

Larutan C tepat jenuh pada t

Larutan D tidak jenuh pada t



Gambar II.2. Pembentukan inti dan pertumbuhan kristal

V adalah kecepatan berlangsungnya proses yang bersangkutan

α_A menghasilkan kristal halus

α_B menghasilkan kristal kasar

Gambar diatas menunjukkan bahwa nukleasi pada α rendah sangat lambat tetapi menjadi cepat bila α bertambah besar. Pertumbuhan kristal kecepatannya linier terhadap α . Terlihat sampai α_0 , tidak terjadi nukleasi atau sangat lambat sekali. Ini berarti bahwa kalau larutan tidak cukup lewat jenuh, endapan tidak terbentuk. Larutan dengan α tidak terlalu besar, misal α_B , menghasilkan kristal kasar, karena seperti terlihat pada kurva pertumbuhan kristal lebih cepat dari pada pembentukan inti. Hal ini dapat dimengerti sebagai berikut: Mula-mula terjadi beberapa inti (hanya sedikit, sebab pembentukan inti dalam keadaan ini lambat), karena itu inti-inti tersebut tumbuh tetapi juga masih terjadi inti-inti baru. Karena pembentukan inti lama lebih cepat, maka kebanyakan ion ditarik oleh

inti lama tersebut untuk pertumbuhannya, sehingga semakin berkurang ion yang tersedia untuk pembentukan inti baru. Dengan demikian maka inti tetap sedikit, dan ion-ion yang berlebih hanya menumbuhkan inti yang sedikit itu menjadi kristal yang butir-butirnya sedikit tetapi besar. Keadaan sebaliknya terdapat pada larutan A dengan α_A yang besar. Proses disini juga diawali dengan pembentukan inti, tetapi disini dengan cepat terjadi banyak inti karena nukleasinya cepat sekali. Selanjutnya inti-inti itu tumbuh, tetapi juga terjadi inti-inti baru. Karena pembentukan inti baru lebih cepat dari inti yang sebelumnya, maka akhirnya terdapat banyak sekali inti, yang hanya dapat tumbuh menjadi kristal-kristal halus atau koloid.

2.1.3. Tipe-Tipe Pengendapan

Tiga tipe dari pengendapan secara analitik adalah pengendapan dadih, pengendapan gelatin, dan pengendapan kristal. Pengendapan dadih dan gelatin, terbentuk dengan cara yang sama, yaitu kation dan anion bereaksi untuk membentuk larutan koloid kemudian menjadi partikel yang dapat disaring. Pengendapan kristal terbentuk oleh pengendapan kristal yang tidak sempurna menjadi lebih murni dan berukuran lebih besar.⁽¹²⁾

2.1.4 Kemurnian Endapan

Pemisahan endapan dari larutan tidak selalu menghasilkan zat murni. Kontaminasi endapan oleh zat lain yang larut dalam pelarut disebut kopresipitasi. Hal ini berhubungan dengan adsorpsi pada permukaan partikel dan terperangkapnya (oklusi) zat asing selama proses pertumbuhan kristal dan partikel primernya. Adsorpsi banyak terjadi pada endapan gelatin dan sedikit pada endapan mikrokristal. Pengotoran dapat juga disebabkan oleh postpresipitasi, yaitu pengendapan yang terjadi pada endapan pertama. Postpresipitasi terjadi pada zat yang sedikit larut kemudian membentuk larutan lewat jenuh. Zat ini mempunyai ion yang sedikit dengan endapan primernya.

Postpresipitasi dan kopresipitasi merupakan dua fenomena yang berbeda. sebagai contoh, pada postpresipitasi, semakin lama waktunya maka kontaminasi bertambah, sedangkan pada kopresipitasi sebaliknya kontaminasi bertambah akibat pengadukan larutan hanya pada postpresipitasi dan tidak pada kopresipitasi. Kemungkinan bertambahnya kontaminasi sangat besar pada postpresipitasi dibanding pada kopresipitasi.⁽⁷⁾

2.1.5 Keadaan Optimum Untuk Pengendapan

Aturan–aturan yang diikuti adalah sebagai berikut :

1. Pengendapan harus dilakukan pada larutan encer.
2. Pereaksi dicampurkan perlahan-lahan dan teratur dengan pengadukan yang tetap. Ini berguna untuk pertumbuhan kristal yang teratur.
3. Pengendapan dilakukan pada larutan panas bila endapan yang terbentuk stabil pada temperatur tinggi.
4. Endapan kristal biasanya dibentuk dalam waktu yang lama.
5. Endapan harus dicuci dengan larutan encer.
6. Untuk menghindari postpresipitasi atau kopresipitasi sebaiknya dilakukan pengendapan ulang.⁽⁷⁾

2.1.6 Mencuci dan Menyaring Endapan

Kopresipitasi khususnya adsorpsi pada permukaan tidak dapat dihindari, tetapi kesalahan hasil dapat dihindari dengan mencuci endapan. Pengendapan yang terjadi dengan cepat dapat dicuci dengan cara dekantasi. Setelah endapan disaring, dicuci dalam corong penyaring dengan menggunakan cairan pencuci.

Tujuan mencuci endapan adalah menghilangkan kontaminasi pada permukaan. Komposisi larutan pencuci tergantung pada kecenderungan terjadinya peptisasi. Untuk pencucian digunakan larutan elektrolit kuat, dan dia harus mengandung ion sejenis dengan endapan untuk mengurangi kalarutan endapan. Larutan tersebut juga harus mudah menguap agar mudah untuk menimbang endapannya.

Garam amonium dapat digunakan sebagai cairan pencuci. Larutan pencuci dibagi menjadi 3 kelompok yaitu :

1. Larutan yang mencegah terbentuknya koloid, misal: penggunaan amonium nitrat untuk mencuci endapan ferihidroksida.
2. Larutan yang mengurangi kelarutan dari endapan (misal : alkohol)
3. Larutan yang dapat mencegah hidrolisis garam dari asam lemah atau basa lemah.

Mencuci berulang-ulang lebih efektif dibandingkan dengan sekali pencucian dengan volume total yang sama.

Pemilihan medium untuk penyaringan tergantung pada tipe pengendapan. Pengendapan dadih biasanya disaring dengan penyaring yang dibuat sebagai sinter-glass yang berpori. Pengendapan kristal biasanya disaring dengan kertas saring.⁽¹⁵⁾

2.1.7 Pembakaran Endapan

Endapan mungkin mengandung air akibat adsorpsi, oklusi, penyerapan dan hidrasi. Temperatur pembakaran ditentukan berdasarkan pada sifat kimia zat. Pemanasan harus diteruskan sampai beratnya tetap dan komposisi kimianya sama. Berat dari abu kertas saring harus pula diperhitungkan.⁽⁷⁾

2.1.8 Faktor Gravimetri

Untuk menghitung berat analit dari berat endapan diperlukan suatu faktor gravimetri. Faktor gravimetri merupakan koefisien perbandingan berat atom atau molekul zat yang dianalisis dengan endapan. Perkalian berat endapan P dengan faktor gravimetri memberikan jumlah gram analit di dalam contoh.

$$\text{Berat A} = \text{berat P} \times \text{faktor gravimetri} \quad (3)$$

Maka

$$A\% = \frac{\text{Berat P} \times \text{Faktor Gravimetri}}{\text{Berat Sampel}} \times 100 \quad (4)$$

Ada 2 hal yang perlu diperhatikan dalam merumuskan bobot faktor gravimetri yaitu :

1. Bobot molekul atau bobot atom analit pada pembilang, bobot yang ditimbang pada pembagi
2. Banyak molekul, zat atau atom yang muncul dalam pembilang dan pembagi harus ekuivalen dengan berat zat yang lain.

Sebagai contoh perhitungan gravimetri adalah:

Endapan $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang di bakar dalam furnace menjadi senyawa $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ yang lebih stabil lebih stabil. Maka faktor gravimetri unsur fosfor terhadap endapan $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ adalah:

$$F_g \text{ Fosfor} = \frac{2P}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \quad (15)$$

2.2 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 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 cuplikan dapat ditentukan, yaitu dengan menggunakan kurva kalibrasi.

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 pengkabut (nebulizer) dan unit pembakar (burner). Unit pengkabut adalah tempat untuk mengkabutkan larutan cuplikan, sedangkan unit pembakar merupakan tempat dimana kabut sampel dihilangkan pelarutnya dan selanjutnya diatomisasi.

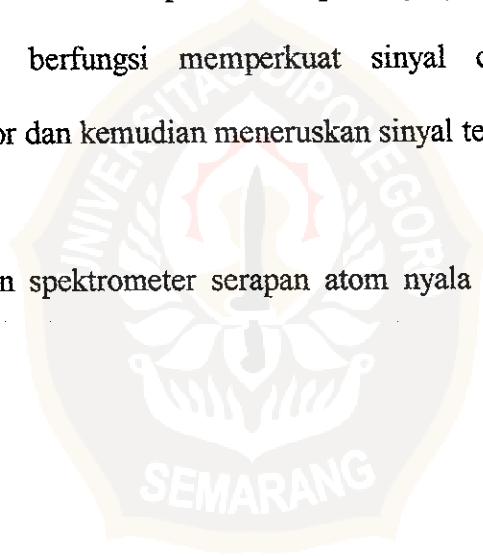
d. Monokromator

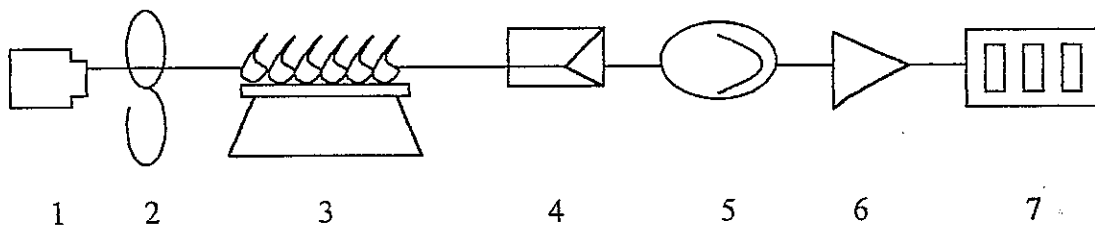
Monokromator berfungsi untuk mengisolasi spektra yang dikehendaki dari garis-garis spektra yang dipancarkan oleh lampu katoda cekung.

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.⁽⁵⁾

Semua susunan peralatan spektrometer serapan atom nyala selengkapnya disajikan pada gambar II.3.





Gambar II.3 Komponen Spektrometer Serapan Atom Nyala

Keterangan Gambar :

1. Sumber sinar
2. Chopper
3. Sel Atomisasi
4. Monokromator
5. Detektor
6. Amplifier
7. Alat pembaca

2.2.1 Prinsip Kerja Spektroskopi Serapan Atom

Setiap alat spektroskopi serapan atom terdiri dari tiga komponen berikut :

- a. Unit atomisasi
- b. Sumber radiasi
- c. Sistem pengukuran fotometrik

Atomisasi dapat dilakukan baik dengan nyala maupun dengan tungku. Untuk mengubah unsur metalik uap atau hasil disosiasi diperlukan energi panas. Temperatur harus benar-benar terkendali dengan sangat hati-hati agar proses atomisasinya sempurna. Ionisasi harus dihindarkan dan ini dapat terjadi bila temperatur terlalu tinggi. 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 sumber itu dengan panjang gelombang tertentu diserap oleh atom didalam nyala dan sebagian lagi intensitas sinar dari sumber sinar diteruskan. Sinar yang diteruskan dibiarkan melalui monokromator terus ke detektor, amplifier, alat pengukur yang mengubah % transmittan (T) atau absorban (A) sehingga diperoleh konsentrasi atom yang dianalisis.^(13,16)

Metode Spektrofotometri Serapan Atom berdasarkan pada penyerapan radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat dasar atau groundstate. Atom-atom menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu, cahaya pada panjang gelombang tertentu mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi energi berarti diperoleh lebih banyak energi dan suatu atom dalam keadaan dasar dinaikkan tingkat ke tingkat eksitasi.

Keberhasilan analisis dengan metode Spektrofotometri Serapan Atom bergantung pada proses atomisasi. Suhu nyala harus tinggi, hal ini dapat diterangkan dengan persamaan distribusi Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (5)$$

Jika N_j dan N_0 adalah masing-masing atom tereksitasi dari atom pada keadaan dasar.

k adalah tetapan Boltzmann ($1,34 \times 10^{-16}$ erg/K)

T adalah suhu absolut (K)

E_j adalah perbedaan energi tingkat eksitasi dan tingkat dasar.

P_j dan P_0 adalah faktor statistik yang ditentukan oleh banyaknya tingkat yang mempunyai energi setara pada masing-masing tingkat kuantum.

Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi

Hukum Beer menyatakan bahwa absorpsi energi radiasi oleh suatu sampel sebanding terhadap konsentrasi zat pengabsorpsi. persamaan

Hukum Beer:

$$I = I_0 10^{-abc}$$

Atau

$$-\log \frac{I}{I_0} = abc$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = abc$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

$$A = abc \quad (6)$$

Dengan A adalah absorbansi, c adalah konsentrasi zat (mol.L.m^{-1}), T adalah transmitansi, b adalah panjang lintasan zat pengabsorpsi (cm), dan a adalah absorpsivitas, I_0 adalah intensitas cahaya mula-mula, dan I adalah intensitas cahaya yang diteruskan.⁽⁴⁾

