

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

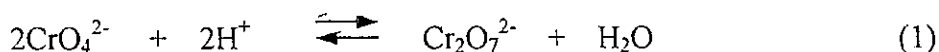
2.1. Krom

Krom merupakan salah satu unsur golongan VIB dalam sistim periodik unsur-unsur, mempunyai nomor atom 24 dan berat atom $51,996 \text{ g mol}^{-1}$ yang mempunyai sifat rapuh, tahan korosi, titik leleh $1875 \text{ }^{\circ}\text{C}$, berat jenis $7,19 \text{ g cm}^{-3}$ ⁽⁶⁾.

Penggunaan logam krom di industri pelapisan sangat pesat, karena logam ini mempunyai sifat keras, pasif sehingga sukar terkorosi dan dapat memberikan keindahan pada material yang akan dilapisi. Di samping sifat-sifat yang baik dimiliki oleh logam krom, logam ini juga sangat berbahaya bagi lingkungan apabila terdapat di dalamnya, yaitu dapat menyerang kulit, selaput lendir seperti saluran pernafasan, tulang rawan, rongga hidung dan selanjutnya dapat menimbulkan luka bernanah ⁽⁷⁾. Kandungan krom di dalam air umumnya dalam bentuk valensi enam ⁽²⁾.

Ada dua metode analisis untuk krom yaitu: Spektroskopi serapan atom dengan panjang gelombang $357,9 \text{ nm}$, dan kolorimetri ⁽²⁾.

Dalam kromat, CrO_4^{2-} , atau dikromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, kation krom adalah heksavalen, dengan keadaan oksidasi $6+$. Ion-ion ini diturunkan dari krom trioksida, CrO_3 . Ion-ion kromat berwarna kuning, sedangkan dikromat berwarna jingga. Pengaruh keasaman mudah mengubah kromat menjadi dikromat.



Dalam larutan netral (atau basa) ion kromat stabil, sedangkan jika diasamkan, akan terdapat terutama ion-ion dikromat. Ion-ion kromat dan dikromat merupakan zat pengoksidasi yang kuat⁽⁸⁾.

2.2. Besi

Besi dalam sistim periodik unsur-unsur termasuk golongan VIII B. Besi adalah logam berwarna putih perak, yang kukuh dan liat. Besi mempunyai nomer atom 26, berat atom $55,58 \text{ g mol}^{-1}$, melebur pada $1535 \text{ }^\circ\text{C}$, mempunyai berat jenis $7,87 \text{ g cm}^{-3}$ ⁽⁶⁾.

Besi adalah elemen yang melimpah di kulit bumi. Tetapi umumnya berada dalam konsentrasi yang kecil pada sistem perairan.

Besi sebagai besi(III), stabil sebagai garam sederhana dengan bilangan oksidasi lebih dari 2. Garam besi(II) mudah dioksidasi menjadi besi(III)⁽⁹⁾. Salah satu kompleks yang penting dari besi(III) adalah $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ yang berwarna merah tua⁽¹⁰⁾.

2.3. Pembentukan Kompleks

Dalam pelaksanaan analisis anorganik kuantitatif banyak digunakan reaksi-reaksi yang menghasilkan pembentukan kompleks. Suatu ion (atau molekul) kompleks terdiri dari satu atom (ion) pusat dan sejumlah ligan yang terikat erat dengan atom (ion) pusat itu. Atom pusat ini ditandai oleh bilangan koordinasi, suatu angka bulat, yang stabil dengan satu atom pusat.

Sebagai contoh :



Dalam larutan yang sedikit asam, dihasilkan pewarnaan merah-tua, yang disebabkan karena pembentukan suatu kompleks besi(III) tiosianat yang tak berdisosiasi. Molekul tak bermuatan ini dapat diekstraksi oleh dietileter atau amil alkohol. Selain ini terbentuk pula serangkaian ion-ion kompleks, seperti $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ⁽⁸⁾.

Muatan sebuah kompleks dapat positif, negatif, atau nol. Muatan tersebut merupakan jumlah muatan inti dan semua ligan yang diikatnya⁽¹¹⁾.

2.4. Ekstraksi Pelarut

Di antara berbagai jenis metode pemisahan, ekstraksi pelarut atau juga disebut ekstraksi air merupakan metode pemisahan yang baik dan populer : alasan utamanya adalah bahwa untuk melakukannya tidak memerlukan alat yang khusus atau canggih kecuali corong pemisah. Prinsip metode ini didasarkan pada distribusi zat yang terlarut dengan perbandingan tertentu antara dua pelarut yang tidak saling bercampur. Metode ini kemudian berkembang menjadi metode yang baik, sederhana, cepat dan dapat digunakan untuk ion-ion logam yang bertindak sebagai tracer (pengotor) dan ion-ion logam dalam jumlah makrogram⁽¹²⁾.

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

$$K_D = \frac{C_1}{C_2} \quad (3)$$

K_D adalah koefisien distribusi atau koefisien partisi yang merupakan tetapan kesetimbangan yang merupakan kelarutan relatif dari suatu senyawa

terlarut dalam dua pelarut yang tidak bercampur. C_1 dan C_2 adalah kadar senyawa terlarut dalam pelarut 1 dan pelarut 2. Kerap kali sebagai pelarut pertama adalah pelarut organik yang tidak bercampur dengan air sedangkan sebagai pelarut kedua adalah air. Dengan demikian ion anorganik atau senyawa organik polar sebagian besar akan terdapat dalam fasa air, sedangkan senyawa organik non polar sebagian besar akan terdapat dalam fasa organik.

Koefisien distribusi hanya menyinggung spesies tunggal dan tidak meliputi kemungkinan hasil reaksi samping⁽¹³⁾. Kemudian digunakanlah istilah perbandingan distribusi (D) dengan memperhitungkan konsentrasi total zat di dalam kedua fase dimana semua bentuk ikut terhitung

$$D = \frac{\text{Konsentrasi total zat pada fase organik}}{\text{konsentrasi total zat pada fase air}} \quad (4)$$

Proses ekstraksi pelarut berlangsung tiga tahap, yaitu :

- 1) Pembentukan kompleks tidak bermuatan yang merupakan golongan ekstraksi.
- 2) Distribusi dari kompleks yang terekstraksi.
- 3) Interaksi yang mungkin dalam fase organik.

Keberhasilan ekstraksi ditentukan oleh kestabilan kompleks koordinasi, kestabilan kompleks koordinasi tergantung pada keasaman ion logam, kebasaaan ligan yang akan berkoordinasi, pertimbangan stereokimia serta konfigurasi kompleks yang terbentuk. Jika logam mempunyai muatan valensi kation yang besar, keasaman akan lebih besar, dan terbentuk kompleks stabil yang mudah diekstraksi⁽¹²⁾.

Ekstraksi satu senyawa dari satu pelarut ke pelarut yang lain tidak terlalu kompleks. Ekstraksi akan sangat berguna jika memisahkan dua atau lebih

senyawa yang didasarkan pada perbedaan koefisien distribusi (k). Jika zat terlarut mempunyai k lebih dari 1, dan zat terlarut yang kedua mempunyai k kurang dari 1, satu kali ekstraksi bisa menyebabkan pemisahan yang hampir sempurna. Keadaan yang menguntungkan ini akan kita dapatkan jika dua zat terlarut itu mempunyai sifat kimia yang sangat berbeda dimana pasangan zat terlarut tersebut sudah pasti dapat dengan mudah dipisahkan dengan metode lain. Jika dua zat terlarut mempunyai koefisien distribusi yang hampir sama, maka satu kali ekstraksi akan menyebabkan pemisahan sebagian. Jika kita ingin pemisahan yang baik maka kita harus mengulang proses ekstraksi beberapa kali⁽¹⁴⁾.

Ekstraksi sistem kompleks untuk besi(III) telah banyak dipelajari dengan menggunakan reagen pengompleks khelat, seperti β -diketon, 8-quinolinols, nitrosifenol. Kondisi optimum untuk pemisahan secara ekstraksi tersebut dipengaruhi oleh pH, waktu ekstraksi atau waktu kontak, dan efek konsentrasi anion dalam medium⁽⁶⁾.

Dulu sebagian besar ekstraksi pelarut menggunakan kloroform sebagai pelarut organiknya. Tetapi pelarut organik yang non polar, inert, dan ramah lingkungan dibandingkan dengan kloroform belum banyak digunakan. Pada perkembangan selanjutnya ekstraksi selektif untuk besi(III) banyak menggunakan asetilaseton. Pada perkembangan terbaru ternyata ekstraksi dari besi (III) dengan 4-Isopropiltropolone didalam pelarut nonpolar yang mengandung 3,5-Diklorofenol lebih efektif sebagai sistim ekstraksi selektif bagi besi(III)⁽¹⁵⁾.

2.5. Spektroskopi Serapan Atom

Dengan perkembangan ilmu pengetahuan alam, dan perkembangan teknologi yang menghasilkan alat-alat penelitian, maka kecuali sifat-sifat fisik sederhana, ditemukan sifat-sifat fisik baru yang hanya dapat diamati atau dipelajari dengan menggunakan alat-alat penelitian tersebut. Perkembangan ini membuka kemungkinan-kemungkinan baru untuk analisis kimia. Suatu contoh ialah pengetahuan tentang spektrum emisi dan pembuatan spektroskop oleh Bunsen dan Kirchhoff pada tahun 1859. Dengan spektroskopnya, Bunsen dan Kirchhoff dapat membuktikan, bahwa setiap unsur mempunyai spektrum emisi garis yang khas atau spesifik (yang “karakteristik” atau “mencirikan”), yang berbeda dari spektrum unsur-unsur lain, terutama karena ada garis-garis tertentu yang spesifik di dalam spektrum.

Berkat pengetahuan tentang garis-garis spesifik ini, maka bahan dapat dianalisa berdasarkan spektroskopi, yaitu dengan menimbulkan spektrumnya, lalu mencari garis spesifik unsur-unsur di dalam spektrum itu⁽¹¹⁾.

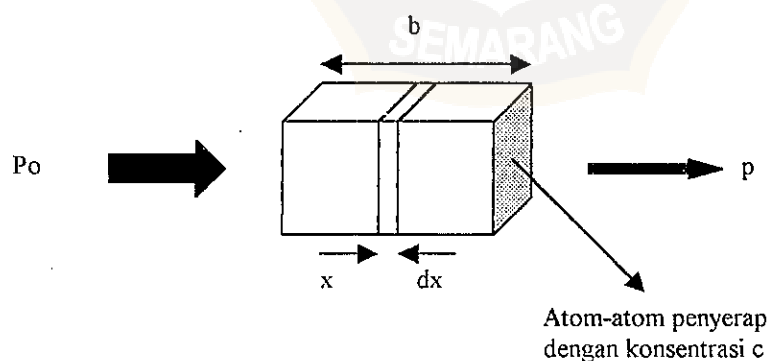
Kebanyakan logam diukur dengan sistem atomisasi, ada yang dengan sistem kolorimetri dan ada yang menggunakan kedua sistem tersebut. Mesin dengan sistem atomisasi ada beberapa macam, yaitu dengan menggunakan nyala (flame) dan yang menggunakan pembakaran (graphite furnace). Mesin yang menggunakan sistem nyala disebut *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*, biasanya untuk mengukur logam dalam jumlah relatif besar (dalam ppm). Tetapi mesin ini juga dapat digunakan untuk mengukur dalam jumlah yang kecil (dalam ppb). Dengan menggunakan alat tambahan berupa alat generasi uap atau

disebut *vapour generation accessories (VGA)*, tetapi hanya untuk mengukur logam tertentu saja seperti Arsen, selen, dan air raksa . Untuk air raksa, dilakukan tanpa nyala (flameless).

Mesin dengan sistem pembakaran atau disebut *graphite furnace atomic absorption spectroscopy* biasanya lebih sensitif dan alat ini sering disebut *zeman atomic absorption spectroscopy* yang dapat mengukur logam sampai tingkat ppb.

Cara kerja mesin spektroskopi serapan atom berdasarkan penguapan larutan sampel, kemudian logam yang terkandung di dalamnya diubah menjadi atom bebas. Atom bebas ini mengabsorpsi radiasi dari sumber cahaya yang dipancarkan dari lampu katoda (hollow cathode lamp) yang mengandung unsur yang akan ditentukan. Banyaknya penyerapan radiasi kemudian diukur pada panjang gelombang tertentu. Menurut jenis logamnya.

Dalam analisis logam dengan *atomic absorption spectrometry* dengan nyala (flame AAS), sampel diatomisasi pada alat atomizer melalui nyala api dengan bahan bakar asetilen murni⁽¹⁶⁾.



Gambar 1. Penurunan daya radiasi sinar oleh atom-atom penyerap.

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 (5).

$$dP = -\beta P c dx \quad (5)$$

Dengan β adalah konstanta. Dengan mengintegrasikan persamaan (5) dari $x = 0$ sampai dengan b dan $P = P_0$ sampai dengan P , maka diperoleh persamaan (6), yaitu persamaan hukum Beer

$$\begin{aligned} -\frac{dp}{p} &= \beta c dx \\ -\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} &= \beta c \int_0^b dx \\ -\ln P - (-\ln P_0) &= \beta bc \\ \ln(P_0/P) &= \beta bc \\ \log(P_0/P) &= (\beta / \log 10) bc \\ A &= \epsilon bc \end{aligned} \quad (6)$$

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 ($\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)⁽¹⁷⁾.

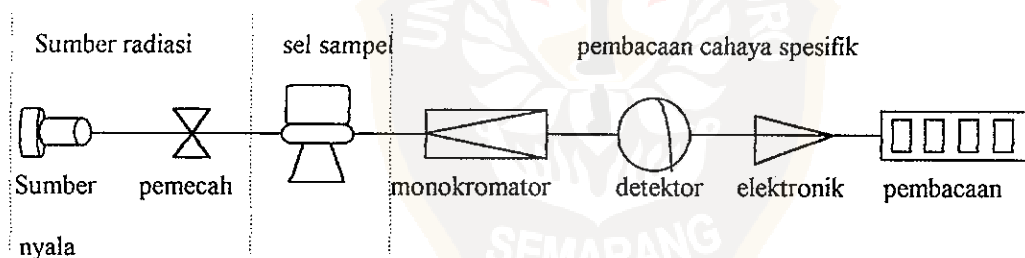
Pada analisis campuran logam dengan spektroskopi serapan atom, sensitifitasnya akan bertambah dengan ion pengompleks dan mengekstraksi kompleks tersebut dengan pelarut organik⁽¹⁸⁾.

Reaksi kimia yang terjadi di nyala menyebabkan munculnya interferensi pada spektroskopi serapan atom nyala. Ini disebabkan oleh disosiasi yang sempurna atau pembentukan senyawa refraktori. Untuk yang disebabkan disosiasi dapat diatasi dengan penambahan senyawa yang lebih mudah terionkan (sebagai contoh untuk atom Ca, maka ditambahkan Na)⁽¹⁹⁾.

Alternatif lainnya adalah bahwa interferensi akan dapat dikurangi dengan ekstraksi selektif, atau penambahan realising agent, atau kombinasi dari keduanya⁽¹⁴⁾.

Terdapat tiga bagian pokok pada peralatan spektroskopi serapan atom:

1. Sumber radiasi untuk menghasilkan sinar yang diperlukan.
2. Sistem pengatoman untuk menghasilkan atom-atom bebas.
3. Sistem monokromator, deteksi dan pembacaan.



gambar 2. skema peralatan spektroskopi serapan atom nyala.

1. Sumber Radiasi

Sumber radiasi yang paling banyak digunakan dalam spektroskopi serapan atom adalah lampu katoda cekung (hollow cathode lamp).

2 Atomisator

Atomisator atau pembakar berfungsi untuk mengatomisasi logam-logam sehingga dapat menyerap energi radiasi yang diberikan. Untuk memperoleh atom-

atom dalam keadaan dasar dilakukan dengan cara pemanasan. Larutan cuplikan disemprotkan ke dalam nyala dengan menggunakan *nebulizer*.

3. Monokromator

Monokromator dalam sistem spektroskopi serapan atom berfungsi untuk memisahkan radiasi dari lampu katoda yang telah melalui pembakaran dengan radiasi lain yang dihasilkan oleh pembakar sehingga yang masuk ke dalam detektor merupakan radiasi monokromatis.

4. Detektor

Detektor dalam sistim spektroskopi serapan atom berfungsi sebagai pengolah sinar radiasi menjadi listrik.

5. Amplifier (penguat)

Berfungsi sebagai penguat sinar listrik yang dihasilkan oleh detektor.

6. Pencatat

Berfungsi sebagai pengubah sinyal listrik yang dihasilkan menjadi tampilan-tampilan tertentu sehingga bisa dibaca⁽²⁰⁾.

