

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Perak

Perak merupakan logam putih mengkilap, tahan korosi dan ringan yang banyak digunakan sebagai aksesoris dan perhiasan, disamping itu dia juga merupakan penghantar listrik dan panas yang baik Hal ini menyebabkan perak memiliki nilai komersial yang cukup tinggi setelah emas.

Perak terdapat sebagai logam alam dan sebagai endapan mineral. Berat jenis 10,7 dan titik lebur 1762 °F (964°C), pada pemanasan di atas titik didihnya akan menghasilkan uap hijau. Pada umumnya perak ditemukan bersama-sama dengan Zn, Pb, Co, Ni dan Au (bijih). Perak didapatkan sebagai hasil pelelehan dan pemurnian logam ini dan juga dari bijih nya (Anil, 1970).

Perak larut dalam HNO₃ dan H₂SO₄ panas. Pengolahan perak dengan HNO₃ kuat akan menghasilkan larutan AgNO₃, dan dengan cara rekristalisasi larutan akan didapatkan kristal AgNO₃. Perak terutama digunakan dalam fotografi dan kesehatan.

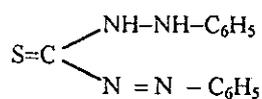
Perak halida (AgCl, AgBr, AgI) adalah garam yang lebih mudah larut dibuat dari pengolahan larutan AgNO₃ dengan larutan ion Cl, Br atau I. Garam-garam ini diendapkan dalam bentuk gelatin yang dapat digunakan dalam plat fotografi, film, dan kertas. AgCl dan AgBr larut dalam NH₄OH memberikan ion kompleks [Ag(NH₃)₂]⁺.

Perak adalah monovalen dalam semua senyawa dan berbentuk ion-ion berwarna. Perak adalah logam aktif dan garamnya terdekomposisi menjadi logam ketika dikenai cahaya atau pemanasan (Underwood, 1991).

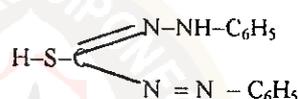
2.2. Ditizon

Diphenilthiokarbazon atau yang lebih dikenal dengan ditizon dengan rumus H_2DZ (Mr.256,3; m.p.165°C) merupakan serbuk kristal ungu kehitaman, tak larut dalam air dan asam lemah, lebih mudah larut dalam karbon tetraklorida (0,5 mg/L) dan larut dengan baik dalam kloroform (20 mg/L).

Ditizon ada dalam dua bentuk tautomerik yaitu bentuk keto I dan bentuk enol (atau thiol) II,

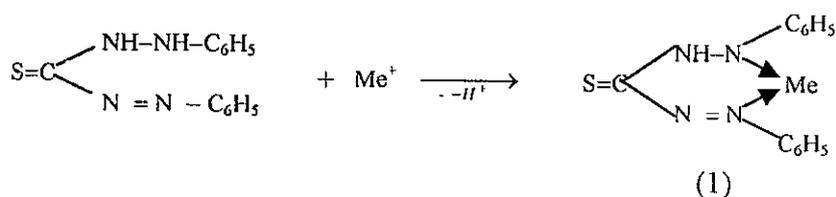


(I)



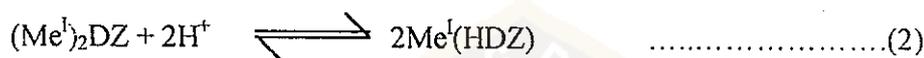
(II)

Reaksi sejumlah ditizon dengan ion logam berat membentuk senyawa berwarna kuat yang lebih dikenal sebagai “logam ditizonat”. Beberapa logam berat dapat menempati satu atau ke dua atom H membentuk ditizonat primer atau ditizonat sekunder. Bentuk primer lebih penting, dan hanya sedikit logam yang membentuk ditizonat sekunder yang bersifat labil dan kurang larut dalam pelarut organik (Khopkar, 1990); struktur ditizonat primer adalah seperti persamaan 1,



Sedangkan struktur untuk ditizonat sekunder belum bisa diramalkan (Khopkar, 1990).

Dalam pembentukan kompleks ditizonat primer dan ditizonat sekunder pH sangat mempengaruhi. Ditizonat primer dibentuk pada pH rendah (medium asam) sedangkan ditizonat sekunder dibentuk pada pH yang lebih tinggi (medium basa). Ditizonat primer dan ditizonat sekunder berada dalam kesetimbangan satu dengan lainnya. Pada pengolahan dengan asam kompleks sekunder mengalami konversi menjadi ditizonat primer, persamaan 2 (Vogel, 1985). Dalam ditizonat sekunder kedua proton lepas dari gugus NH dan kedua atom nitrogen dilibatkan dalam ikatan.



Bentuk keto adalah monoprotik ($K_1 = 1,5 \times 10^{-5}$), proton lepas dari gugus NH yang dekat cincin benzen; bentuk enol adalah diprotik ($K_2 \sim 10^{-5}$), proton pertama lepas dari gugus tiol, turunan S-metil tidak larut dalam basa (Khopkar, 1990).

Kompleks logam ditizonat lebih mudah larut dalam pelarut organik seperti kloroform dan karbon tetraklorida. Karena ditizonat berada dalam fasa organik maka lebih mudah dipisahkan dari fasa air. Larutan ditizonat dalam pelarut organik berwarna lebih kuat, berbeda dengan larutan ditizonat bebas.

Pembentukan ditizonat dapat dikendalikan dengan pengaturan pH. Ketidakstabilan masing-masing logam ditizonat terhadap asam, basa, larutan-larutan garam anorganik merupakan faktor penentu jenis ditizonat yang dihasilkan. Untuk keperluan analisis kation dikelompokkan menjadi 2 kelompok:

1. Kation yang bereaksi dengan ditizon dalam asam (pH = 4,5)
2. Kation yang bereaksi setelah pH meningkat di atas 7,5 (Friese, 1975).

2.3. Ekstraksi Pelarut

Pembagian zat terlarut antara dua pelarut memberikan banyak kemungkinan yang menarik bagi pemisahan-pemisahan secara analitik juga untuk keadaan yang tujuannya bukanlah analitik melainkan preparatif, maka ekstraksi pelarut dapat merupakan suatu langkah penting dalam urutan yang memberikan hasil murni di dalam laboratorium. Prinsip metode ini didasarkan pada distribusi zat yang terlarut dengan perbandingan tertentu antara dua pelarut yang tidak saling campur. Metode ini kemudian berkembang menjadi metode yang baik, sederhana, cepat dan dapat digunakan untuk ion-ion logam yang bertindak sebagai pengotor dan logam-logam dalam jumlah makrogram (Kennedy, 1984).

Ekstraksi pelarut merupakan proses pemisahan dimana suatu zat terbagi antara dua pelarut yang tidak saling campur, sehingga perbandingan konsentrasi pada kesetimbangan pada suatu suhu tertentu adalah tetap (persamaan 3).

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

K_D adalah koefisien distribusi atau koefisien partisi yang hanya merupakan tetapan kesetimbangan yang merupakan kelarutan relatif dari suatu senyawa terlarut dalam dua pelarut yang tidak bercampur. C_1 dan C_2 adalah konsentrasi senyawa terlarut dalam pelarut 1 dan pelarut 2. Sering kali sebagai pelarut pertama adalah air sedangkan sebagai pelarut kedua adalah pelarut organik

yang tidak bercampur 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 (Sudjadi, 1985). Kemudian digunakan istilah perbandingan distribusi (D) dengan memperhitungkan konsentrasi total zat di dalam kedua fasa dimana semua bentuk ikut terhitung (persamaan 4).

$$D = \frac{\text{Konsentrasi total zat pada fasa organik}}{\text{Konsentrasi total zat pada fasa air}} \dots\dots\dots(4)$$

Proses ekstraksi pelarut berlangsung kuantitatif tiga tahap, yaitu;

1. Pembentukan kompleks tidak bermuatan.
2. Distribusi kompleks yang terekstraksi.
3. Interaksi yang mungkin dalam fasa 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 (Kennedy, 1984).

2.3.1. Ekstraksi Berulang

Pada pemisahan yang ideal secara ekstraksi pelarut semua bahan yang diinginkan akan larut dalam satu pelarut, dan semua bahan yang tidak diinginkan akan larut dalam pelarut yang lain. Pemindahan semua atau tak satupun zat terlarut dari satu pelarut ke pelarut yang lain jarang terjadi, tapi seringkali didapatkan campuran bahan yang hanya berbeda sedikit kecenderungannya untuk berpindah dari pelarut yang satu ke pelarut yang lain. Jadi satu kali pemisahan tak akan menghasilkan pemisahan yang benar-benar murni. Oleh karena itu mengkombinasikan suatu jumlah pemisahan untuk mendapatkan derajat kemurnian yang kita inginkan menjadi pertimbangan, salah satu cara adalah dengan ekstraksi terulang, misalnya sebuah contoh pada larutan air harus diekstraksi ulang dengan suatu bagian pelarut organik secara berturut-turut.

Jika zat terlarut A seberat W dilarutkan dalam air, untuk memudahkan ekstraksi dilakukan dengan pelarut organik agar tidak terjadi komplikasi keseimbangan lain (misalnya zat A mempunyai struktur sama dengan pelarut). Maka tetapan distribusi zat terlarut A di dalam kedua pelarut seperti persamaan 5,

$$K_{DA} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{air}} \dots \dots \dots (5)$$

Dilakukan ekstraksi larutan dalam air dengan pelarut organik yang bervolume sama. Dalam ekstraksi diperkirakan bahwa zat A seberat W bergerak dari larutan air ke dalam pelarut organik. Maka tetapan distribusinya dapat dinyatakan sebagai persamaan 6,

$$K_{DA} = \frac{w}{W - w} \dots \dots \dots (6)$$

Dengan menyelesaikan persamaan 6, maka didapatkan persamaan 7,

$$w = \frac{WK_{DA}}{1 + K_{DA}} \dots\dots\dots(7)$$

Jika f_{org} adalah fasa organik, maka fraksi zat A yang ada dalam pelarut organik sama dengan w/W . Jika persamaan 7 dibagi dengan W akan dihasilkan persamaan 8,

$$f_{org} = \frac{w}{W} = \frac{K_{DA}}{1 + K_{DA}} \dots\dots\dots(8)$$

Dan fraksi A yang tertinggal dalam air (f_{air}) dinyatakan dengan persamaan 9,

$$f_{air} = 1 - \frac{K_{DA}}{1 + K_{DA}} = \frac{1}{1 + K_{DA}} \dots\dots\dots(9)$$

Sehingga setelah ekstraksi pertama, fraksi $K_{DA}/(1+K_{DA})$ akan berpindah ke fase organik dan fraksi $1/(K_{DA} + 1)$ akan tertinggal dalam air. Jadi setelah 2 kali ekstraksi, fraksi zat A yang tertinggal dalam air seperti persamaan 10,

$$f_{air} = \left[\frac{1}{1 + K_{DA}} \right]^2 \dots\dots\dots(10)$$

Secara lebih umum, setelah n kali ekstraksi dengan pelarut organik dalam bagian-bagian yang sama banyaknya secara berturut-turut, maka fraksi zat A yang tidak terekstraksi (yang tertinggal dalam air) dinyatakan dengan persamaan 11,

$$f_{air} = \left[\frac{1}{1 + K_{DA}} \right]^n \dots\dots\dots(11)$$

Fraksi yang dapat terekstraksi selalu dapat diperoleh, dengan mengurangkan fraksi yang tidak diekstraksi dari harga 1. Jika volume pelarut

organik yang digunakan setiap kali tidak sama dengan pelarut air, maka fraksi yang tidak terekstraksi menjadi,

$$f_{avr} = \left[\frac{V_a}{V_a + V_o \cdot K_D} \right]^n \dots\dots\dots(12)$$

dengan V_a dan V_o adalah volume pelarut air dan volume pelarut organik, K_D adalah koefisien distribusi dan n adalah jumlah pengulangan ekstraksi (Kennedy, 1984).

2.4. Spektrofotometri Serapan Atom Nyala

Metode Analisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom Nyala tergolong metode yang selektif, sebab frekuensi radiasi resonansi yang diserap mempunyai karakteristik untuk setiap atom. Metode Spektrofotometri Serapan Atom Nyala 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 dari keadaan dasar ke tingkat eksitasi.

Keberhasilan analisis dengan Spektrofotometri Serapan Atom Nyala bergantung pada proses atomisasi. Suhu nyala harus tinggi, hal ini dapat diterangkan dengan persamaan distribusi Boltzmann (persamaan 13).

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{P_j}{P_o} \exp \left[\frac{-E_j}{KT} \right] \dots\dots\dots(13)$$

Jika N_j dan N_o masing-masing adalah atom tereksitasi dan 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.

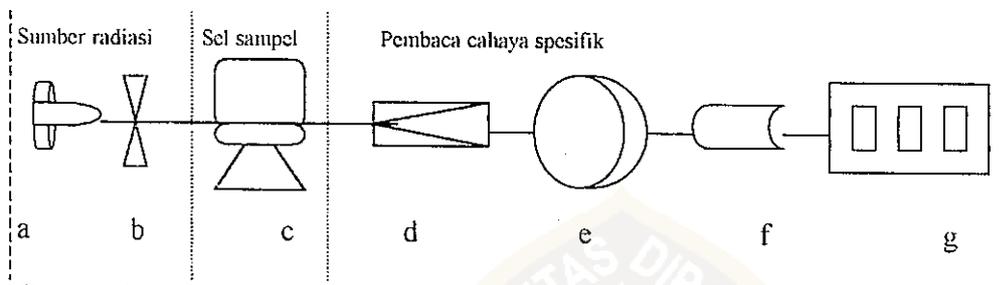
Dalam analisis logam dengan Spektrofotometri Serapan Atom Nyala, sampel diatomisasi pada alat *atomizer* melalui nyala api dengan bahan bakar asetilen murni (Sudjadi, 1985). Setiap alat Spektrofotometer Serapan Atom Nyala terdiri dari tiga komponen pokok berikut;

1. Sumber radasi untuk sinar yang diperlukan.
2. Unit atomisasi untuk menghasilkan atom-atom bebas.
3. Sistem pengukuran fotometrik.

Atomisasi dapat dilakukan baik dengan nyala maupun dengan tungku. Untuk mengubah unsur metalik uap atau hasil disosiasi diperlukan energi panas. Suhu harus benar-benar terkendali dengan sangat hati-hati agar proses atomisasinya sempurna. Ionisasi harus dihindarkan dan ini dapat terjadi bila suhu 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 di dalam nyala dan sebagian lagi diteruskan. Sinar yang diteruskan dibiarkan melalui monokromator terus ke detektor, amplifier, alat pengukur yang mengubah % transmiteman (I) atau absorban (A) sehingga diperoleh konsentrasi atom yang dianalisis. 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.

Susunan alat Spektrofotometer Serapan Atom Nyala selengkapnya disajikan pada gambar 1



Gambar 1. Komponen Spektroskopi serapan Atom Nyala.

a. sumber sinar

Sumber sinar berupa lampu katoda cekung yang terdiri atas anoda tungsten (*wolfram*) dan katoda silindris yang 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

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

2.4.1. Hubungan antara Absorbansi dan Konsentrasi

Hukum Beer menyatakan bahwa absorbansi energi radiasi oleh suatu sampel sebanding terhadap konsentrasi zat pengabsorpsi. Persamaan hukum Beer dinyatakan dalam persamaan 14 dan 15,

$$I = I_0 10^{-abc} \dots\dots\dots(14)$$

Atau

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

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

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

$$A = abc \dots\dots\dots(15)$$

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.

