

BAB II

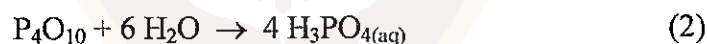
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Fosfor

Fosfor termasuk unsur golongan VB yang bersifat nonlogam. Salah satu senyawaan fosfor yang paling lama dikenal dan paling penting adalah asam ortofosfat atau yang biasa disebut asam fosfat (H_3PO_4).

Dalam perdagangan, asam fosfat adalah asam yang terpenting kedua setelah asam sulfat. Penggunaannya bermacam-macam antara lain dalam pembuatan pupuk, bahan aditif pada detergen, semen untuk gigi, dan bahan aditif pada makanan. Dalam makanan, asam fosfat membantu kerja antioksidan dan digunakan sebagai zat penambah rasa.

Bahan murni yang digunakan dalam makanan dibuat dengan mengoksidasi unsur murni fosfor, $\text{P}_{4(s)}$ (reaksi 1 dan 2).



Asam fosfat ditambahkan pada produk-produk susu, daging olahan, kentang olahan, sereal, dan minuman ringan (*soft drink*). Larutan encer asam fosfat ini tidak beracun (*nontoxic*) dan mempunyai rasa asam yang enak. Asam fosfat ditambahkan pada minuman ringan cola untuk menambah ketajaman rasa^[3].

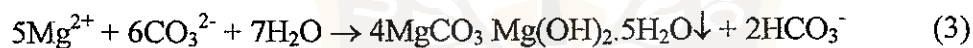
Ion fosfat dari asam ortofosfat jika direaksikan dengan reagensia magnesium nitrat, yaitu larutan yang mengandung $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , dan sedikit larutan NH_3 dalam air, atau dengan reagensia campuran magnesia, yaitu larutan yang

mengandung MgCl_2 , NH_4Cl , dan sedikit larutan NH_3 dalam air, akan menghasilkan endapan kristalin putih, magnesium amonium fosfat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Endapan ini larut dalam asam asetat dan asam-asam mineral, tetapi praktis tak larut dalam larutan amonia 2,5%^[6].

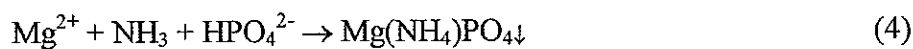
2.2. Magnesium

Magnesium termasuk unsur golongan IIA. Magnesium adalah logam putih, dapat ditempa dan liat, dan mempunyai titik lebur 650°C . Magnesium membentuk kation bivalen Mg^{2+} . Oksida, hidroksida, karbonat, dan fosfatnya tak larut, sedangkan garam lainnya larut. Rasanya pahit. Beberapa garam ini higroskopis.

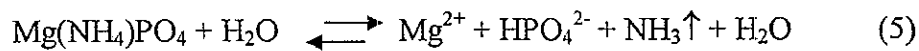
Dengan ion karbonat Mg^{2+} akan membentuk endapan putih magnesium karbonat basa, yang tak larut dalam larutan basa, tetapi mudah larut dalam asam dan larutan garam ammonium, seperti ditunjukkan dengan persamaan reaksi (3).



Endapan kristalin putih magnesium amonium fosfat $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ terjadi jika Mg^{2+} direaksikan dengan larutan dinatrium hidrogen fosfat, larutan amonia, serta amonium klorida yang akan mencegah pengendapan magnesium hidroksida. Reaksinya dinyatakan dalam persamaan reaksi (4).



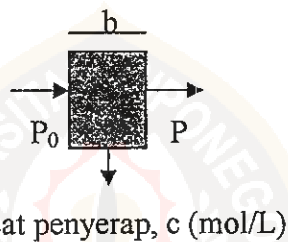
Endapan tersebut larut sangat sedikit dalam air, tetapi larut dalam asam asetat dan dalam asam-asam mineral. Kelarutan yang normal dari $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bertambah karena garam ini terhidrolisis dalam air, seperti ditunjukkan dalam persamaan reaksi (5).



Kecenderungan ini akan berkurang dengan adanya amonia dalam jumlah yang sedang. Endapan memisah dengan lambat dari larutan yang encer, karena kecenderungannya membentuk larutan lewat jenuh^[6].

2.3. Spektrometri Serapan

Suatu berkas radiasi elektromagnetik bila dilewatkan medium yang mempunyai ketebalan b cm dan konsentrasi zat penyerap c , maka akan terjadi penurunan intensitas sinar dari P_0 ke P .



Gambar II.1. Penurunan intensitas cahaya dari P_0 ke P

2.3.1. Transmittansi dan Absorbansi

Transmittansi (T) larutan adalah fraksi radiasi yang ditransmisikan oleh larutan, sebagaimana yang disajikan dalam persamaan (6).

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

Dengan P_0 = intensitas sinar sebelum melewati medium

P = intensitas sinar setelah melewati medium

Transmittansi sering dinyatakan dalam persen (%).

Absorbansi (A) larutan dinyatakan dengan persamaan (7):

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad (7)$$

Berlawanan dengan transmitansi, absorbansi larutan bertambah sebanding dengan bertambahnya intensitas cahaya yang diserap. Bila ketebalan dan konsentrasi zat penyerap yang dilewati cahaya bertambah besar maka akan lebih banyak intensitas cahaya yang diserap. Jadi absorbansi berbanding lurus dengan ketebalan b dan konsentrasi c , seperti dinyatakan pada persamaan (8).

$$A = a b c \quad (8)$$

dengan a = absorptivitas.

Jika b dinyatakan dalam centimeter dan c dalam gram per liter maka a mempunyai satuan $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Bila konsentrasi dinyatakan dalam mol per liter dan b dalam centimeter, absorptivitas disebut absorptivitas molar, dan disimbolkan sebagai ϵ (persamaan 9).

$$A = \epsilon b c \quad (9)$$

2.3.2. Hukum Beer

Untuk radiasi monokromatis, absorbansi sebanding dengan panjang jalur b yang melalui medium dan konsentrasi c spesies penyerap. Hubungan ini dinyatakan sebagai hukum Beer seperti ditunjukkan pada persamaan (9).

Dengan menggunakan diferensial kalkulus, dP menyatakan pengurangan intensitas cahaya, dn menyatakan jumlah partikel, S menyatakan luas penampang medium dan a menyatakan tetapan perbandingan, kekuatan cahaya yang memasuki

penampang sebanding dengan jumlah foton per cm^2 per detik, maka dapat ditulis dengan persamaan (10).

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int \frac{a \cdot dn}{S} \quad (10)$$

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{a \cdot n}{S}$$

$$-\log \frac{P}{P_0} = \frac{a \cdot n}{2,303 \cdot S} \quad (11)$$

Bila luas penampang S dinyatakan dalam istilah volume (V) dalam cm^3 dan panjang b dalam cm , maka diperoleh persamaan (12).

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2 \quad (12)$$

persamaan (12) disubstitusi ke dalam persamaan (11), maka diperoleh persamaan (13).

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{a \cdot n \cdot b}{2,303 \cdot V} \quad (13)$$

dengan n/V adalah jumlah partikel per cm^3 yang dapat diubah dalam satuan mol per liter, yang dinyatakan dalam persamaan (14).

$$\frac{n}{V} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot c}{1000} \quad (14)$$

Penggabungan persamaan (14) dengan persamaan (13) diperoleh persamaan (15).

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot a \cdot b \cdot c}{2,303 \cdot 1000} \quad (15)$$

dengan $\varepsilon = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot a}{2,303 \cdot 1000}$ sehingga persamaan (15) menjadi persamaan (16).

$$\log \frac{P_0}{P} = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (16)$$

Berkas radiasi monokromatis dengan intensitas P_0 setelah menembus permukaan materi sepanjang b cm yang mengandung n partikel penyerap, intensitasnya berkurang menjadi P .

Penampang lintang materi adalah S dan ketebalannya dx dengan dn partikel pengadsorpsi, kita dapat membayangkan permukaan tempat terjadinya penangkapan foton. Jika foton mencapai suatu area akan diikuti absorpsi. Total area proyeksi permukaan penangkapan dituliskan sebagai dS . Perbandingan area penangkapan terhadap area total adalah dS/S . Pada rata-rata statistik, perbandingan ini menunjukkan probabilitas penangkapan foton dengan areanya^[7].

2.4. Spektrofotometri Serapan Atom

Prinsip kerja spektrofotometri serapan atom adalah absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Cahaya pada panjang gelombang ini mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh lebih banyak energi, suatu atom pada keadaan dasar dinaikkan energinya ke tingkat eksitasi^[8].

Energi yang terlibat pada proses tersebut dapat dihitung dengan persamaan Bohr (persamaan 17).

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (17)$$

dengan h = konstanta Plank ($6,6253 \cdot 10^{-34}$ J.det)

c = kecepatan cahaya ($3 \cdot 10^{10}$ cm.det⁻¹)

λ = panjang gelombang (nm)

Hubungan populasi atom pada keadaan tereksitasi dan pada keadaan dasar diberikan oleh persamaan Maxwell-Boltzmann persamaan 18 .

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{G_2}{G_1} \cdot e^{-\Delta E / kT} \quad (18)$$

dengan G_1 dan G_2 = faktor statistik dalam keadaan dasar dan keadaan tereksitasi

N_0 dan N_1 = jumlah atom pada keadaan dasar dan keadaan tereksitasi

k = konstanta Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/kJ)

T = suhu absolut (°K)

ΔE = perbedaan energi tingkat eksitasi dan tingkat dasar

2.4.1. Spektrofotometer Serapan Atom

Setiap alat AAS terdiri atas komponen berikut :

a. Sumber Cahaya

Memancarkan spektrum garis sempit khas dari unsur yang diinginkan.

b. Nyala

Atom dari sampel yang akan dianalisis terbentuk oleh disosiasi molekular termal yang disebabkan oleh nyala.

c. Monokromator

Untuk dispersi spektral cahaya menjadi panjang gelombang- panjang gelombang komponennya dengan celah keluar yang memungkinkan seleksi dan isolasi panjang gelombang analitis.

d. Fotomultiplier Detektor

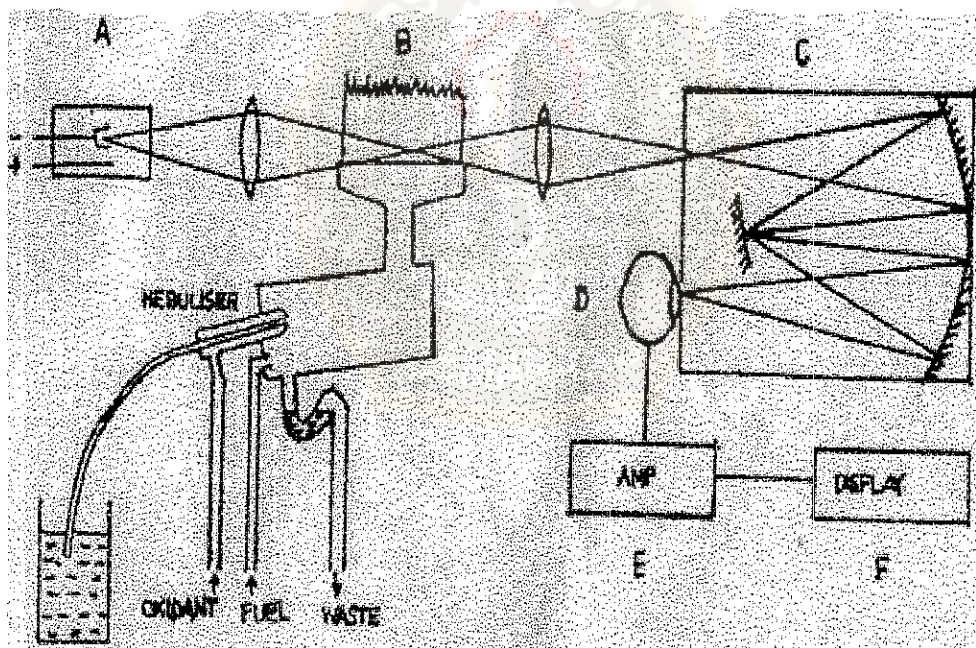
Mengubah foton cahaya menjadi sinyal listrik.

e. Amplifier

Menguatkan sinyal listrik.

f. Readout

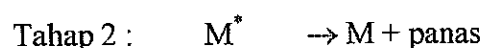
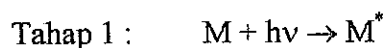
Menampilkan sinyal listrik yang berasal dari amplifier^[9].



Gambar II.2. Bagan Alat Spektrofotometer Serapan Atom

2.5. Spektrofotometri Ultraviolet dan Visibel

Pengukuran absorbansi atau transmitansi dalam spektrofotometri ultraviolet dan daerah tampak (visibel) digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif spesies kimia. Absorbansi spesies ini berlangsung dalam dua tahap:



Absorpsi dalam daerah ultraviolet dan daerah tampak menyebabkan eksitasi elektron ikatan. Puncak absorpsi (λ_{maks}) dapat dihubungkan dengan jenis ikatan-ikatan yang ada dalam spesies. Spesies yang mengabsorpsi dapat melakukan transisi sebagai berikut :

a. Transisi elektron π , σ , dan n

Jenis transisi ini terjadi pada molekul-molekul organik dan sebagian kecil anion anorganik. Molekul tersebut menyerap radiasi elektromagnetik karena mengandung elektron valensi yang dieksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Transisi yang terjadi yaitu: $\sigma\text{-}\sigma^*$, $n\text{-}\sigma^*$, $n\text{-}\pi^*$, dan $\pi\text{-}\pi^*$.

b. Absorpsi yang melibatkan elektron d dan f

Unsur-unsur blok d mengabsorpsi pada daerah UV dan daerah tampak (visibel). Terjadinya transisi logam golongan f disebabkan karena elektron-elektron pada orbital f. Unsur-unsur transisi dalam, mempunyai puncak yang sempit karena interaksi elektron-elektron 4f ataupun 5f, misalnya pada unsur lantanida dan aktinida.

c. Spektrum absorpsi transfer muatan elektron

Spektrum absorpsi ini merupakan cara yang peka untuk menentukan spesies absorpsi. Suatu komponen harus terdiri dari donor elektron dan akseptor elektron sehingga transfer elektron dapat terjadi dan menghasilkan absorpsi radiasi. Secara umum kompleks tersebut mengabsorpsi pada λ yang lebih panjang, karena bertambahnya transfer elektron memerlukan energi radiasi yang lebih kecil. Pada semua kompleks transfer muatan, logam bertindak sebagai akseptor elektron.

Konsentrasi larutan berwarna diukur dengan melihat absorbansi sinar. Pada daerah tampak konsentrasi dapat ditentukan dengan tiga teknik, yaitu kolorimetri atau kolorimetri visual, fotometri, dan spektrofotometri. Teknik yang terakhir dapat digunakan untuk mengukur absorbansi dalam daerah tampak dan ultraviolet, sedangkan dua teknik yang pertama terbatas hanya pada pengukuran daerah tampak.

2.5.1. Spektrofotometer Ultraviolet-Visibel

Spektrofotometer adalah alat yang digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi ditransmisikan, direfleksikan, atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang.

Secara umum peralatan spektrofotometer terdiri atas bagian berikut :

a. Sumber Cahaya

Sumber cahaya yang biasa digunakan pada daerah tampak adalah lampu wolfram. Lampu hidrogen atau lampu deuterium digunakan untuk sumber cahaya pada daerah UV.

b. Monokromator

Digunakan untuk memperoleh sumber sinar yang monokromatis. Alatnya dapat berupa prisma atau grating. Ada dua tipe prisma, yaitu *curno* dan *litrow*. Tipe *curno* menggunakan prisma dengan sudut optik 60° , sedangkan tipe *litrow* menggunakan sudut optik 30° .

c. Sel absorpsi

Pada pengukuran di daerah tampak kuvet kaca atau kuvet kaca corex dapat digunakan, tetapi untuk pengukuran pada daerah UV harus digunakan sel kuarsa karena gelas tidak tembus cahaya pada daerah ini. Sel yang baik adalah kuarsa atau gelas hasil leburan serta seragam keseluruhannya.

d. Detektor

Peranan detektor adalah memberikan respon dari cahaya pada berbagai panjang gelombang^[8].

2.6. Metode Pengendapan

Pada suhu 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 konsentrasi zat terlarut lebih besar dibandingkan dalam keadaan kesetimbangan pada suhu tertentu. Umumnya pengendapan dilakukan pada larutan yang panas sebab kelarutan bertambah dengan bertambahnya suhu. Pengendapan dilakukan dalam larutan encer yang ditambahkan

pereaksi perlahan-lahan dengan pengadukan yang teratur, partikel yang terbentuk terlebih dahulu berperan sebagai pusat pengendapan.

2.7. 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 dari partikel primernya. Pengotoran dapat juga disebabkan oleh postpresipitasi, yaitu pengendapan yang terjadi pada permukaan endapan pertama. Hal ini terjadi pada zat yang sedikit larut kemudian membentuk larutan yang lewat jenuh. Zat ini mempunyai ion yang sejenis 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 tetapi tidak pada kopresipitasi. Kemungkinan bertambahnya kontaminasi sangat besar pada postpresipitasi dibanding pada kopresipitasi.

2.8. Keadaan Optimum untuk Pengendapan

Aturan-aturan umum yang diikuti adalah sebagai berikut:

- a) Pengendapan harus dilakukan pada larutan encer, yang bertujuan untuk memperkecil kesalahan akibat kopresipitasi.

- b) Perekasi dicampurkan perlahan-lahan dan teratur dengan pengadukan yang tetap. Ini berguna untuk pertumbuhan kristal yang teratur.
- c) Pengendapan dilakukan pada larutan panas bila endapan yang terbentuk stabil pada suhu tinggi.
- d) Endapan kristal biasanya dibentuk dalam waktu yang lama dengan menggunakan pemanas uap untuk menghindari adanya kopresipitasi.
- e) Endapan harus dicuci dengan larutan encer.
- f) Untuk menghindari postpresipitasi atau kopresipitasi dilakukan pengendapan ulang.

2.9. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kelarutan

Faktor-faktor yang mempengaruhi kelarutan adalah sebagai berikut:

- a) Suhu: Kelarutan bertambah dengan naiknya suhu. Kadangkala endapan yang baik terbentuk pada larutan panas, tetapi jangan dilakukan penyaringan terhadap larutan panas karena pengendapan dipengaruhi oleh faktor suhu.
- b) Sifat pelarut: Garam-garam anorganik lebih larut dalam air. Berkurangnya kelarutan di dalam pelarut organik dapat digunakan sebagai dasar pemisahan dua zat.
- c) Efek ion sejenis: Kelarutan endapan dalam air berkurang jika larutan tersebut mengandung satu dari ion-ion penyusun endapan, sebab pembatasan K_{sp} (konstanta hasil kali kelarutan). Baik kation atau anion yang ditambahkan, mengurangi konsentrasi ion penyusun endapan sehingga endapan garam bertambah.

- d) Efek ion-ion lain: Beberapa endapan bertambah kelarutannya bila dalam larutan terdapat garam-garam yang berbeda dengan endapan.
- e) Pengaruh pH: Kelarutan garam dari asam lemah tergantung pada pH larutan.
- f) Pengaruh hidrolisis: Jika garam dari asam lemah dilarutkan dalam air, akan menghasilkan perubahan (H^+). Anion dari spesies garam mengalami hidrolisis sehingga menambah kelarutannya.
- g) Pengaruh kompleks: Kelarutan garam yang sedikit larut merupakan fungsi konsentrasi zat lain yang membentuk kompleks dengan kation garam tersebut. Beberapa endapan membentuk kompleks yang larut dengan ion pengendap itu sendiri. Mula-mula kelarutan berkurang (disebabkan ion sejenis) sampai melalui minimum. Kemudian bertambah akibat adanya reaksi kompleksasi^[8].

2.10. Metode Statistik Uji t

Statistika dapat diartikan sebagai ilmu yang dipakai untuk mengambil kesimpulan umum dari observasi tertentu, atau prosedur sistematis untuk menggambarkan suatu data, atau dapat juga berarti data itu sendiri^[10].

Ketika suatu sampel dianalisis dengan dua metode, perlu dilihat apakah kedua metode tersebut memberikan hasil yang sama, dan metode mana yang mempunyai ketepatan lebih tinggi. Untuk itu dapat dilakukan uji t, yaitu suatu metode statistika yang digunakan untuk menguji keseksamaan dua rata-rata suatu sampel yang berjumlah kurang dari tiga puluh.

Langkah-langkah dalam uji t:

- 1) Menentukan hipotesis

$$H_0 \equiv \Delta X = 0 \text{ dan } H_1 \equiv \Delta X \neq 0$$

- 2) Menentukan nilai kepercayaan (α)

Contoh: 95% dan 99%

- 3) Menghitung nilai statistika eksperimen (t_{hitung}) dengan rumus sebagai berikut:

$$\bar{X} = \sum_i \frac{X_i}{n}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}$$

$$t_{hitung} = \Delta X \sqrt{\frac{n}{S_{\Delta X}}}$$

dengan S = simpangan baku

n = jumlah sampel

X_i = data ke I

ΔX = selisih data ke-i dari kedua metode

- 4) Menentukan daerah kritis t_{tabel}

Daerah kritis ditentukan dengan mengacu pada tabel nilai kritis distribusi t yang didasarkan pada jumlah kedua sampel.

- 5) Pengambilan keputusan

Didasarkan pada nilai statistika t_{hitung} dan daerah kritis (t_{tabel}).

Bila $t_{hitung} < t_{tabel}$, dapat disimpulkan bahwa kedua rata-rata tidak berbeda secara nyata. Tetapi bila $t_{hitung} > t_{tabel}$, dapat disimpulkan bahwa kedua rata-rata berbeda secara nyata^[10].