BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Perak

Perak merupakan logam berwarna putih mengkilap dan dapat ditempa. Perak merupakan unsur golongan IB memiliki nomor atom 47 dan massa atom relatif 107,868. Perak meleleh pada 961,93°C dan memiliki titik didih 2212 °C (Oxtoby dkk, 2001). Logam perak berwarna putih, lebih lunak dibanding logam lain kecuali emas dan merupakan konduktor panas dan listrik yang baik. Perak merupakan pengoksidasi yang baik. Perak tidak bereaksi dengan air dan oksigen di udara, dihitamkan oleh ozon, asam sulfida dan sulfur, inert terhadap kebanyakan asam, reaktif terhadap semua asam nitrat, asam sulfat pekat panas dan bereaksi lemah dengan asam klorida. Perak larut dalam leburan alkali hidroksida, leburan peroksida alkali, dan sianida alkali di udara. (Anonim, 1989; Cotton, 1999; Armstrong, 1996).

Keberadaan perak dalam jumlah tertentu dapat menyebabkan toksisitas terhadap manusia. Meskipun keberadaan perak dalam air alam relatif jarang, konsentrasi perak sebesar 0,3 mg/L telah ditemukan dalam beberapa air permukaan di Amerika Serikat. Logam perak sendiri tidak berbahaya, tetapi hampir semua garamnya beracun. Ion perak membentuk senyawa sukar larut dengan klorida, sulfida, karbonat, sianida, kromat, ferisianida, pospat, tiosianat dan semua garam asam organik, sehingga bisa dikatakan perak mempunyai kelarutan yang rendah dalam air. Perak nitrat dan perak fluorida merupakan garam

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

perak yang paling larut, dapat menjadi sumber industri yang berpengaruh terhadap keberadaan perak dalam air limbah. Fotografi dan industri elektroplating memberikan kontribusi limbah perak paling banyak. Perak di udara tidak boleh melebihi 0,01 mg/m^3. Senyawa perak dapat diserap oleh sistem sirkulasi dan terendapkan dalam jaringan tubuh. Kondisi yang dikenal sebagai argiria, merupakan pigmentasi abu-abu pada kulit dan membran mukus (Culp, 1986; Hogness, 1996).

2.2 Elektrolisis Internal

Elektrolisis internal adalah elektrolisis larutan dengan elektroda yang tercelup didalamnya menyusun sebuah sel galvani yang menghasilkan arus. Arus ini mengakibatkan pengendapan logam pada katoda. Logam-logam yang dapat digunakan sebagai elektroda adalah logam yang mempunyai perbedaan potensial yang cukup besar. Anoda adalah logam dengan potensial reduksi lebih rendah atau lebih negatif dari logam yang diendapkan, dengan kata lain hanya logam dengan potensial reduksi lebih tinggi dari anoda yang dapat diendapkan di katoda, sedangkan katoda adalah logam dengan potensial reduksi lebih tinggi(Alexeyev, 1976). Disamping peralatan yang sederhana, keuntungan elektrolisis internal adalah lebih selektif dibanding elektrolisis biasa tanpa pengaturan potensial dan melalui pemilihan anoda yang cocok, pengendapan bersama dari unsur-unsur lain dapat dihilangkan (Fauzi, 1994). Berikut adalah larutan dan anoda yang biasa digunakan untuk elektrolisis internal (Alexeyev, 1976).

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

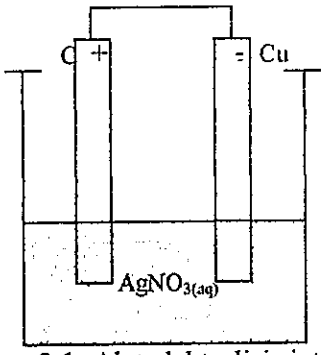
Tabel 2.1: Larutan dan anoda untuk elektrolisis internal

Kation yang ditentukan	Larutan	Anoda
Tembaga	Klorida	Timbal
	Asetat	Besi
	Sulfat	Seng
		Alumunium
Timbal	Klorida	Kadmium
Kadmium	Asetat	Seng
Nikel	Sulfat	Seng
Bismuth	Klorida	Timbal
	Asetat	Alumunium
Antimoni	Klorida	Besi
Merkuri	Klorida	Tembaga
Perak	**Nitrat**	**Tembaga**
Timah	Klorida	Seng
	Oksalat	Alumunium

Hambatan dalam dari sel merupakan faktor yang sangat berpengaruh dalam elektrolisis internal, karena variabel ini mengontrol proses terjadinya endapan. Jika hambatan ini sangat tinggi, maka waktu yang dibutuhkan untuk menyelesaikan reaksi sangat lama. Hal ini tidak terjadi pada elektrolisis biasa, pengaruh hambatan sel yang tinggi dapat segera diatasi dengan menaikkan potensial aplikasi. Dalam elektrolisis internal arus yang besar dapat diperoleh hanya jika hambatan sel dijaga tetap kecil. Oleh karena itu peralatan untuk metoda ini selalu didesain dengan meminimalkan hambatan, yaitu dengan penggunaan elektroda yang besar, pengadukan yang bagus dan konsentrasi elektrolit yang tinggi. Dengan metoda elektrolisis internal pengendapan secara sempurna

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

membutuhkan waktu kurang dari 1 jam jika dalam keadaan standar, namun seringkali dibutuhkan beberapa jam (Skoog, 1971).



Gambar 2.1: Alat elektrolisis internal

2.3 Spektrofotometri Serapan Atom

Ketika sejumlah radiasi diabsorpsi oleh spesies atom maka disebut metoda spektrofotometri serapan atom.

2.3.1 Teori Spektrofotometri Serapan Atom

Metoda serapan atom berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Absorpsi energi terekam sebagai absorbansi (A). Absorbansi pada suatu panjang gelombang tertentu pada suatu atom yang tersinari cahaya pada intensitas I_o dan cahaya yang dideteksi oleh detektor I_t didefinisikan sebagai

$$A = \log \frac{I_o}{I_t} \qquad (2.1)$$

Oleh karena absorbansi bergantung pada struktur elektronik senyawa dan juga pada kepekatan dan panjang sel sampel, maka persamaan (2.1) dapat dituliskan:

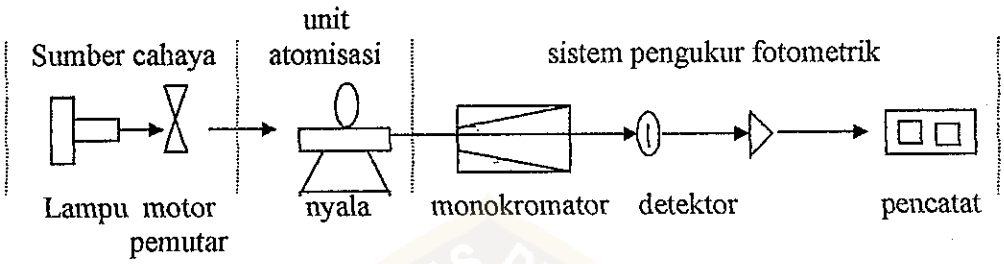
$$A = \varepsilon . c . l \qquad (2.2)$$

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

dengan ε adalah koefisien absorptivitas molar, l adalah panjang sel, dan c adalah konsentrasi zat.

2.3.2 Cara Kerja Spektrofotometer

Setiap alat spektrofotometer serapan atom terdiri atas tiga komponen penting yaitu sumber radiasi (lampu katoda berongga), unit atomisasi, dan sistem pengukur fotometrik (monokromator, detektor, dan pencatat), seperti pada gambar 2.2



Gambar 2.2: Skema instrumentasi spektrofotometer serapan atom

Ketika sampel diaspirasikan ke nyala, maka larutan tersebut akan diuapkan dan senyawa sampel terdekomposisi secara termal dan diubah dalam bentuk gas atom. Hampir semua atom ini berada dalam keadaan dasar, meskipun ada juga atom yang tereksitasi dan mengemisikan cahaya. Atom netral akan mengabsorpsi cahaya dari *hollow-cathode* dengan panjang gelombang yang sesuai dengan unsur yang tersebut (Fritz, 1987).

Atomisasi dapat dilakukan baik dengan nyala maupun dengan tungku. Untuk mengubah unsur logam menjadi uap atau hasil dissosiasi diperlukan energi panas. Suhu harus benar-benar terkendali dengan baik agar proses atomisasi sempurna, karena proses atomisasi merupakan kunci utama dalam penentuan

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

unsur secara spektrofotometri serapan atom. Ionisasi harus dihindarkan dan ini dapat terjadi jika temperatur terlalu tinggi (Khopkar, 1990).

Sensitivitas untuk logam perak adalah 0,06 mg/L dan untuk tembaga 0,08 mg/L. Perak dan tembaga merupakan logam yang mudah diuapkan pada suhu relatif rendah dibandingkan logam yang lain. Suhu pengatoman tersebut diperoleh dengan gas pembakar udara asetilena yaitu pada suhu 2300°C (Underwood, 1990).

2.4 Interferensi AAS

2.4.1 Interferensi Spektra

Interferensi spektra jarang ditemui dalam AAS. Interferensi spektra terjadi ketika dalam unsur A yang akan ditentukan terdapat juga unsur B. Jika sumber mengandung dua unsur tersebut dan garis absorpsi tidak dapat dipisahkan oleh monokromator, unsur B dapat menyebabkan interferensi. Ini dapat diatasi dengan menggunakan garis absorpsi alternatif, kemungkinan dua garis sama sangat kecil. Hampir semua interferensi sekarang dapat diatasi karena kemajuan dalam teknik pemurnian dalam katoda (Haswell, 1991).

2.4.2 Interferensi Emisi

Interferensi disebabkan oleh emisi unsur pada panjang gelombang yang sama dimana absorpsi terjadi. Jika intensitas emisi tinggi maka *noise* akan meningkat. Efek ini dapat dikurangi dengan menaikkan arus sumber atau dengan menutup celah. Kedua cara tersebut dapat meningkatkan perbandingan signal terhadap *noise* (Haswell, 1991).

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

2.4.3 Interferensi Ionisasi

Untuk mengerti interferensi ionisasi, penting untuk mengetahui lebih dulu apa yang terjadi pada nyala selama aspirasi sampel. Nyala digunakan sebagai sumber energi untuk mengubah unsur dalam larutan menjadi atom dalam keadaan dasar.

$$\underset{\text{Larutan}}{MX} \xrightarrow[\text{Energi}]{} \underset{\text{partikel garam}}{MX} \xrightarrow[\text{Energi}]{} \underset{\text{atom logam keadaan dasar}}{M^{o} + X^{o}} \qquad (2.3)$$

Beberapa analisis menggunakan nyala nitrous oksida-asetilen dan biasanya terjadi interferensi pada kondisi tersebut. Jika nyala terlalu tinggi menyebabkan lepasnya elektron dari atom menjadi ion sehingga mengurangi atom dalam keadaan dasar dan terjadi ionisasi.

$$M^{o} \xrightarrow[\text{Energi}]{} M^{+} + e^{-} \qquad (2.4)$$

Efek ini banyak terjadi pada unsur yang memiliki potensial ionisasi kecil seperti logam alkali dan alkali tanah, contoh barium hampir 80% terionisasi dalam nyala nitrogen oksida, jika atom keadaan dasar berkurang maka sensitivitas menurun. Cara mengatasi adalah dengan menambahkan unsur yang lebih mudah terionisasi pada sampel dan pada larutan standarnya (Haswell, 1991).

2.4.4 Interferensi Matriks

Interferensi ini terjadi karena:

(i). Meningkatnya sensitivitas karena adanya pelarut organik dalam larutan.

(ii). Turunnya sensitivitas karena sampel memiliki viskositas lebih besar dari larutan standar.

(iii). Adanya kandungan garam yang tinggi.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Interferensi ini dapat diatasi dengan menggunakan teknik sebagai berikut:

(i). Penggunaan metoda adisi standar.

(ii). Menyesuaikan matriks standar dengan sampel.

(iii). Menghilangkan interferensi matriks dari kation yang akan ditentukan dengan menggunakan ekstraksi atau pertukaran ion (Haswell, 1991).

2.4.5 Interferensi Kimia

Interferensi kimia dapat berupa pembentukan senyawa dengan volatilitas rendah, kesetimbangan disosiasi ion dalam nyala dan sebagainya. Biasanya anion membentuk senyawa dengan volatilitas rendah dan menurunkan laju reaksi atomisasi, misalkan PO_4^{3-} atau SO_4^{2-} dapat mereduksi atom Ca. Kation juga dapat menimbulkan interferensi semacam ini, misalkan Al sebagai pengotor dapat mereduksi kecepatan atomisasi Mg. Interferensi tersebut dapat dieliminasi dengan temperatur nyala yang tinggi atau pemakaian *releasing agent*, seperti penambahan Sr atau La untuk mereduksi kandungan PO_4^{3-}. Agen pelindung seperti EDTA, oksin, APPDC (garam amonium dari asam l-pirolidin karbodithioat) dapat mengeliminasi berbagai ion seperti Al^{3+}, Si, PO_4^{3-} dan SO_4^{2-} (Khopkar, 1990).

2.5 Proses Fotografi

Sumber terbanyak yang mengandung perak adalah larutan hasil proses fotografi. Perak ada dalam bentukan kompeks perak tiosulfat terlarut.

Prinsip dasar fotografi adalah peristiwa terjadinya perubahan fisik dan kimia bila senyawa perak halida, senyawa yang sensitif terhadap cahaya (biasanya AgBr) dalam bentuk padatan tersuspensi *(solid suspension)* terkena cahaya.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Film terdiri atas suatu lapisan tipis kristal-kristal perak yang tersuspensikan dalam gelatin dan disangga oleh selulosa asetat. Fungsi utama gelatin adalah sebagai pelindung kristal perak, memudahkan terjadinya interaksi kristal perak dengan bahan pemroses serta berperan dalam pemindahan energi radiasi ke kristal-kristal perak (Nebblette, 1977).

Bila gelatin dimasukkan ke dalam air dingin, maka gelatin akan menyerap air, menyebabkan volumenya menjadi besar beberapa kali dari volume semula. Hal tersebut memungkinkan molekul-molekul dari larutan pemroses dapat memasuki lapisan gelatin dan bereaksi dengan kristal-kristal perak.

Proses untuk menghasilkan foto secara umum adalah sebagai berikut:

a. Penyinaran

Senyawa perak halida yang terkena cahaya akan mengalami reaksi fotokimia dan membentuk bayangan laten yang tidak terlihat oleh mata. Daerah yang tidak disinari tidak akan mengalami reduksi.

$$Br^- + h\nu \longrightarrow Br + e^- \qquad (2.5)$$

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad (2.6)$$

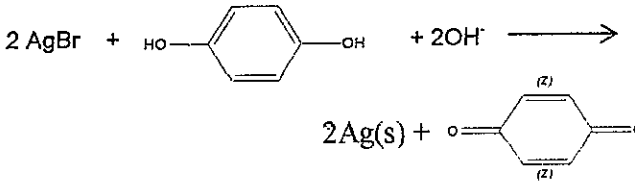
Partikel-partikel perak yang hitam atau abu-abu muncul pada tempat-tempat yang disinari cahaya. Pada proses fiksasi perak bromida yang tidak terkena cahaya akan hilang atau larut (Vogel, 1990).

b. Pengembangan

Untuk mencegah terjadinya penguraian emulsi perak halida yang tidak terkena cahaya maka film atau plat negatif perlu direndam dalam larutan pengembang. Bahan pengembang merupakan zat pereduksi yang mampu

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

mereduksi lebih cepat ion-ion halida yang kena cahaya. Reagen yang paling umum digunakan adalah hidrokuinon yang akan bereaksi dengan Ag^+ (dalam AgX), seperti pada persamaan:



(2.7)

Padatan tersuspensi pada film dan kertas warna mengandung zat pembentuk warna, zat pengembang warna akan mereduksi AgBr menjadi Ag sehingga pengembang warna akan teroksidasi dan bereaksi dengan zat pembentuk warna terdekat membentuk bayangan warna (Nebblette, 1977).

c. Proses penghentian

Untuk menghentikan pengembangan film dimasukkan dalam larutan penghenti dimana film yang terkena basa dinetralkan dengan larutan penghentian. Bahan yang sering dipakai adalah asam asetat.

d. Proses pemantapan

Bagian hitam putih yang tidak disinari tetap dalam bentuk AgBr yang dapat dilarutkan dalam $Na_2S_2O_3$ atau $(NH_4)_2S_2O_3$ yang lebih dikenal dengan fixer.

$$AgBr_{(s)} + 2\ Na_2S_2O_{3(aq)} \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + Na^+ + Br^- \qquad (2.8)$$

Pada film warna, sebelum dilakukan proses di atas, dilakukan proses pemutihan dengan menggunakan zat pemutih seperti Fe(III) EDTA dengan reaksi:

$$Fe^{3+} + Ag + Br^- \longrightarrow AgBr + Fe^{2+} \qquad (2.9)$$

Setelah logam perak dioksidasi menjadi perak halida, dikenai proses pemantapan untuk mengambil perak halidanya. Sekarang ini laboratorium fotografi

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

menggunakan *bleach-fix*, yaitu gabungan antara larutan pemutih dan fixer (Nebblette, 1977).

e. Pencucian

Pencucian dilakukan untuk menghilangkan bahan-bahan kimia yang masih menempel pada film. Pencucian dilakukan dengan menggunakan air (Nebblette, 1977).

f. Pembuatan cetak positif

Negatif film yang dihasilkan disinari mengenai kertas foto (Nebblette, 1977).

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)