

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Besi (Fe)

Besi merupakan salah satu unsur kimia yang dapat ditemukan hampir di setiap tempat di bumi, pada semua geologis dan semua perairan. Besi yang ada di dalam perairan pada umumnya berada terlarut sebagai  $\text{Fe}^{2+}$  (fero) atau  $\text{Fe}^{3+}$  (feri), tersuspensi sebagai butir koloid (diameter  $< 1\mu\text{m}$  atau lebih besar) seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , atau bisa juga bergabung dengan zat organik dan zat padat anorganik (Alaerts, 1984).

Besi(II) membentuk beberapa jenis senyawa kompleks, dalam larutan air besi(II) berada sebagai  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  yang berwarna hijau muda. Sebagian besar kompleks besi(II) adalah oktahedral. Besi(III) dalam larutan air menunjukkan kecenderungan kuat untuk terhidrolisis. Ion kompleks  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  hanya berada dalam bentuk larutan pada suasana asam, sedangkan pada media kurang asam kompleks hidroksi akan terbentuk. Kompleks Fe(III) sebagian besar oktahedral, seperti halnya Fe(II). Penentuan kandungan besi dalam air merupakan faktor penting dalam menguji kualitas air (Krull, 1991).

Konsentrasi besi pada air permukaan jarang ditemukan lebih besar dari 1 ppm, tetapi di dalam air tanah kadar besi dapat jauh lebih tinggi. Batas maksimum kadar besi yang diperbolehkan untuk air minum adalah 1 ppm. Konsentrasi besi yang tinggi ini dapat dirasakan dan dapat menodai kain dan peralatan dapur.

Air yang tidak mengandung oksigen ( $O_2$ ) seperti air tanah, besi berada sebagai  $Fe^{2+}$  yang cukup dapat terlarut, sedangkan pada air sungai yang mengalir dan terjadi aerasi,  $Fe^{2+}$  teroksidasi menjadi  $Fe^{3+}$  ini sulit larut pada pH 6 sampai pH 8 (kelarutan hanya kurang dari beberapa  $\mu g/L$ ), bahkan dapat menjadi ferihidroksida  $Fe(OH)_3$  atau salah satu jenis oksida yang merupakan zat padat dan bisa mengendap. Demikian dalam air sungai, besi berada sebagai  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  terlarut dan  $Fe^{3+}$  dalam bentuk senyawa organik berupa koloid (Alaerts, 1984).

Teknik analisis besi yang umum adalah dengan AAS (Spektrofotometri Serapan Atom) dan kolorimetri dengan pembentukan kompleks. Analisis dengan metoda kolorimetri digunakan zat pengompleks sebagai zat pembentuk warna.

## 2.2 Zat Pengompleks

### 2.2.1 Potasium Tiosianat

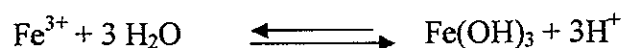
Potasium tiosianat ( $KCNS$ ) jika berikatan dengan  $Fe^{3+}$  akan menghasilkan garam feri yang berwarna merah:



Reaksi ini dapat balik, warna merah akan semakin kuat ketika ditambahkan secara berlebihan potasium tiosianat dan akan berkurang warnanya ketika terjadi ionisasi feri tiosianat. Warna merah ini adalah  $[Fe(SCN)]^{2+}$  (Bassett, 1991).

Bentuk umum reaksi antara tiosianat dengan  $Fe^{3+}$  dapat diformulasikan sebagai berikut:  $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ ,  $n = 1, 2, \dots 6$ . Reaksi antara tiosianat dengan  $Fe^{3+}$  pada konsentrasi tiosianat rendah akan dominan dalam bentuk  $[Fe(SCN)]^{2+}$ , dan pada konsentrasi yang sangat tinggi atau dalam keadaan tiosianat berlebih

terbentuk kompleks  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ . Penambahan tiosianat berlebih dalam kolorimetri digunakan untuk meningkatkan intensitas dan kestabilan warna. Asam kuat seperti asam klorida dan asam nitrat biasanya digunakan untuk mencegah hidrolisis, dengan reaksi sebagai berikut:



Sedangkan asam sulfat tidak dianjurkan, karena ion sulfat mempunyai kemungkinan untuk membentuk kompleks dengan besi(III) (Bassett, 1991).

### 2.2.2 Orto-Fenantrolin

Orto-Fenantrolin bereaksi dengan besi(II) membentuk kompleks merah-oranye  $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$ . Intensitas warna tidak tergantung keasaman pada pH 2-9, kompleks ini stabil untuk waktu yang lama. Besi(III) bisa direduksi dengan hidroksilamin klorida atau hidrokuinon (Bassett, 1991).

Sianida, nitrit, fosfat, kromium, seng jika konsentrasinya 10 kali lebih besar dari besi, kobalt dan tembaga jika konsentrasinya lebih dari 5 ppm, dan nikel >2 ppm. semuanya dapat mengganggu dalam pengukuran walaupun keadaan tersebut hanya ditemukan misalnya pada air limbah industri yang mengandung logam tersebut. Gangguan ini dapat dihilangkan dengan menambahkan hidroksilamin. Bismut, kadmium, air raksa, molibdat, dan perak dapat mengendapkan o-Fenantrolin, dalam kasus ini konsentrasi o-Fenantrolin harus dinaikkan (APHA, 1981).

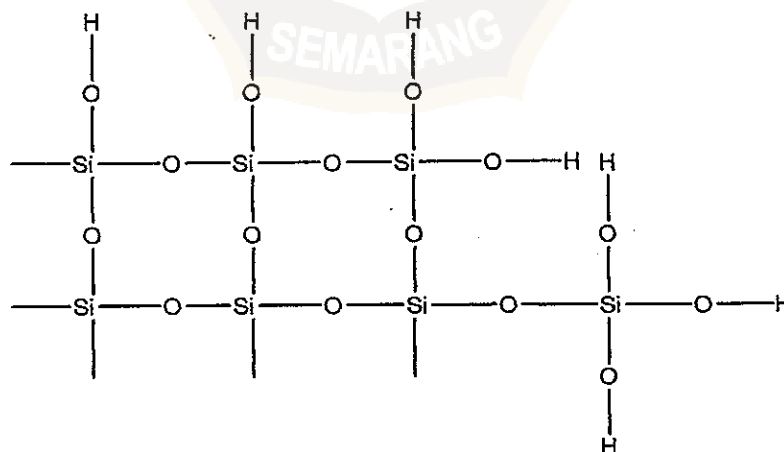
Besi(II) dan besi(III) keduanya dapat ditentukan secara spektrofotometri. kompleks merah-oranye besi(II) menyerap pada panjang gelombang 515 nm, dan

keduanya besi (II) serta kompleks kuning besi (III) dapat diidentifikasi pada panjang gelombang 396 nm, yang merupakan kandungan besi total (Bassett,1991).

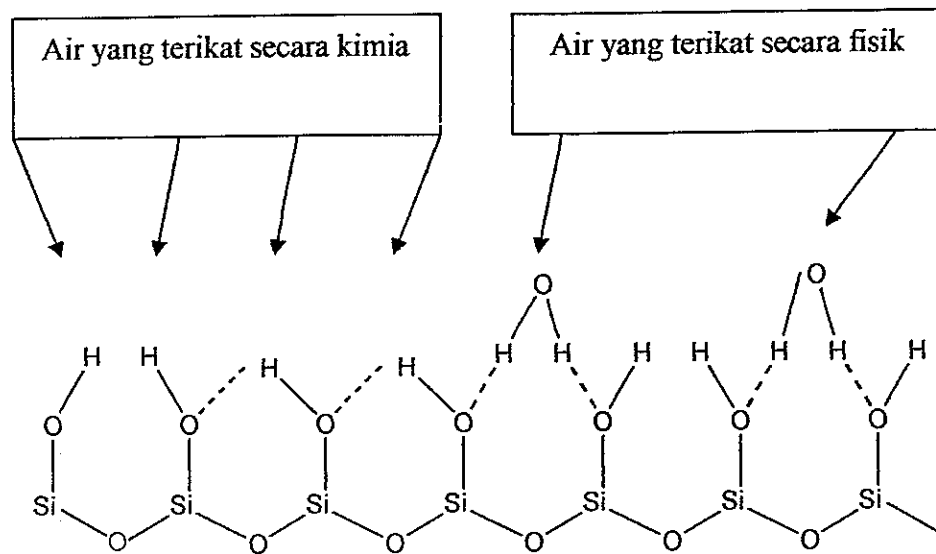
### 2.3 Silika Gel

Silika sebagian besar mengandung  $\text{SiO}_2$ , dengan atom silikon membentuk jembatan dengan atom oksigen, masing-masing atom silikon ada di tengah pada konfigurasi tetrahedral. Pada permukaan satu valensi sisa biasanya terisi oleh gugus OH, yang dihubungkan dengan gugus silanol. Ada beberapa jenis gugus silanol yang diketahui, bersifat sangat polar dan agak reaktif jika bereaksi dengan asam. Gugus tersebut dapat lepas dengan pemanasan pada suhu  $700^\circ\text{C}$  membentuk gugus siloksan ( $\text{Si-O-Si}$ ).

Silika merupakan penyerap yang baik, sebagian besar volumenya mengandung pori sekitar 50-70 % (Heftmann, 1992). Struktur silika gel dan struktur permukaan silika gel disajikan pada gambar 2.1 dan gambar 2.2 berikut:



Gambar 2.1. Struktur Silika Gel



Gambar 2.2. Struktur Permukaan Silika Gel

#### 2.4 Uji Noda

Uji noda merupakan metoda analisis kualitatif untuk mengidentifikasi logam dalam suatu campuran dengan melihat perubahan warna yang dihasilkan. Hampir setiap logam mempunyai karakteristik warna yang berbeda-beda. Metoda ini sudah banyak diaplikasikan di industri maupun kesehatan. Ada beberapa contoh uji noda, diantaranya:

- Electro Spot Testing Method* (Metoda Uji Noda Secara Elektrokimia)
- Lead In Air By Chemical Spot Test* (Uji Noda Secara Kimia Untuk Timbal).
- Chemotechnique Nickel Spot Test* (Uji Noda Untuk Nikel )
- Identifikasi kandungan besi dalam tepung secara kualitatif menggunakan pengompleks tiosianat.

#### **2.4.1 Metoda Uji Noda Secara Elektrokimia**

Metoda ini merupakan gabungan sampling elektrokimia, warna yang dihasilkan dapat diketahui dengan baik pada uji noda ini. Salah satu di antara metoda ini adalah metoda Koslow. Dalam metoda ini untuk menganalisis material (zat) yang tidak diketahui, kertas uji yang telah diperlakukan dengan bahan kimia tertentu dialiri listrik, kemudian material (zat) akan bereaksi dengan kertas uji tersebut menghasilkan karakteristik warna yang tajam.

#### **2.4.2 Uji Noda Secara Kimia Pada Timbal**

Metoda ini merupakan metoda untuk analisis timbal di udara dengan menggunakan membran ester selulosa sebagai filter dan rhodizonat sebagai zat pengompleks. Setelah diasumsikan timbal telah tersaring semua dalam membran ester selulosa, kemudian membran tersebut dilakukan uji noda dengan cara ditetesi dengan rhodizonat, jika terjadi perubahan warna yaitu kuning/orange menandakan uji Pb (timbal ) positif.

#### **2.4.3 *Chemotechnique Nickel Spot Test* (Uji Noda Pada Nikel)**

Metoda ini digunakan untuk mendeteksi nikel dalam campuran logam dengan menggunakan dimetilglioksim. Dimetilglioksim dengan nikel akan membentuk garam yang berwarna merah muda.

#### **2.4.4 Identifikasi Kandungan Besi dalam Tepung**

Identifikasi ini bertujuan untuk mengetahui ada tidaknya kandungan besi dalam tepung. Identifikasi dilakukan dengan cara meneteskan tepung dengan zat pengompleks tiosianat, jika terbentuk warna merah menandakan adanya kandungan besi dalam tepung tersebut.

#### **2.4.5 Aplikasi Uji Noda**

Ada beberapa aplikasi metoda uji noda, yaitu:

- a. Dalam bidang kesehatan/klinis
- b. Dibidang geokimia
- c. Untuk mengidentifikasi air yang terpolusi
- d. Pemisahan material organik dan anorganik dalam air
- e. Untuk mengidentifikasi komposisi makanan dan lain-lain (Jungreis, 2004).

### **2.5 Analisis Kolorimetri dan Spektrofotometri**

#### **2.5.1 Analisis Kolorimetri**

Pada dasarnya senyawa itu ada yang berwarna dengan sendirinya dan ada pula yang berwarna jika direaksikan atau ditambah dengan reagen yang sesuai.

Kolorimetri memfokuskan pada penentuan konsentrasi zat dengan pengukuran relatif absorpsi cahaya terhadap zat yang sama dan sudah diketahui konsentrasinya. Penentuan konsentrasi dalam kolorimetri visual biasanya dibuat dengan peralatan yang sederhana yang disebut kolorimeter atau perbandingan warna (Bassett, 1991).

### 2.5.1.1 Kolorimetri Visual

Kekuatan sinar tidak dapat diukur secara visual, tetapi kita dapat membandingkan pada kekuatan sinar yang sama dan distribusi warna yang sama dengan menggunakan tabung nessler ataupun kolorimeter.

Tabung nessler merupakan peralatan yang lebih sederhana dan tekniknya lebih awal ditemukan dari pada kolorimetri visual, prinsipnya dengan membandingkan larutan yang tidak diketahui dan larutan standar pada konsentrasi yang bervariasi. Penerangan dan dalamnya larutan untuk tabung pembanding harus sama. Metoda ini relatif sulit, karena diperlukan larutan standar yang banyak untuk perbandingan dan diperlukan ketelitian yang tinggi, meskipun demikian metoda ini masih banyak digunakan.

Pada kolorimetri visual peralatan yang digunakan biasanya kolorimeter Duboscq, ukuran kedalaman atau ketebalan sampel dan larutan standar memberikan transmisi yang sama. Tabung yang mengandung larutan pembanding disusun secara berdampingan. Konsentrasi dari larutan yang tidak diketahui dihitung dari konsentrasi yang diketahui pada standar dan panjang lintasan cahaya sama dengan transmisi (Bassett, 1991).

### 2.5.2 Analisis Spektrofotometri

Pada analisis spektrofotometri digunakan sumber radiasi yang mengarah ke dalam spektrum daerah ultraviolet. Dari spektrum ini, dipilih panjang gelombang tertentu yang mempunyai lebar pita kurang dari 1 nm. Proses ini menyebabkan susunan alatnya lebih sulit dan akibatnya alat yang dipakai lebih



mahal, alatnya disebut spektrofotometer yang terdiri dari spektrometer dan fotometer.

Suatu spektrometer optik adalah suatu peralatan yang memiliki sistem optik yang dapat menghasilkan dispersi radiasi elektromagnet yang masuk, sehingga dapat dilakukan pengukuran kuantitas radiasi yang diteruskan pada panjang gelombang terpilih. Sedangkan Fotometer adalah suatu alat untuk mengukur intensitas radiasi yang diteruskan atau merupakan suatu fungsi kuantitas. Ketika dikombinasikan dalam spektrofotometer, spektrometer dan fotometer bekerja secara bersama-sama untuk menghasilkan sinyal yang sesuai dengan selisih antara radiasi yang diteruskan oleh bahan pembanding dan radiasi yang diteruskan oleh sampel pada panjang gelombang yang dipilih (Basset, 1991).

### 2.5.2.1 Hukum Bouger (Lambert)

Hubungan antara serapan radiasi dan panjang lintasan melewati medium yang menyerap mula-mula dirumuskan oleh Bouger (1729), dan Lambert (1768). Jika suatu berkas radiasi monokromatik (yaitu radiasi dengan panjang gelombang tunggal) diarahkan menembus suatu medium yang berlapis-lapis dan sama tebalnya, ternyata tiap lapisan menyerap fraksi radiasi yang sama besar. Penemuan Bouger dapat dirumuskan secara matematis sebagai berikut. Bila  $P_0$  adalah daya radiasi masuk dan  $P$  adalah daya yang keluar dari suatu lapisan medium sebesar  $b$  satuan, maka:

$$-\frac{dP}{db} = k_1 P$$

Tanda minus menandakan bahwa daya itu berkurang karena penyerapan, atau berkurangnya daya radiasi per ketebalan satuan dari medium yang menyerap adalah berbanding lurus dengan daya radiasi itu.

$$-\frac{dP}{P} = k_1 db$$

dan mengintegrasikan antara  $P_0$  dan  $P$  serta  $0$  dan  $b$ :

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = k_1 \int_0^b db$$

$$-(\ln P - \ln P_0) = k_1 b$$

$$\ln P_0 - \ln P = k_1 b$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = k_1 b$$

$$\log \frac{P_0}{P} = k_2 b$$

Daya radiasi yang diteruskan berkurang secara eksponensial dengan pertambahan aritmetik tebalnya medium penyerap (Underwoods, 1986).

### 2. 5.2.2 Hukum Beer

Hubungan antara konsentrasi penyerap dan tingkat absorpsi dirumuskan oleh Beer pada tahun 1859. Hukum Beer analog dengan hukum Bouguer yang menyatakan berkurangnya secara eksponen daya radiasi yang diteruskan, dengan pertambahan aritmetik konsentrasi. Jadi

$$-\frac{dP}{dc} = k_3 P$$

yang diubah oleh integrasi dan pengubahan ke logaritma biasa menjadi:

$$\log \frac{P_o}{P} = k_4 c$$

Hukum Beer hanya dapat diterapkan untuk radiasi monokromatik dan sifat dasar spesies penyerap tidak berubah sepanjang jangka konsentrasi yang diselidiki.

### 2.5.2.3 Hukum Lambert-Beer

Hukum Beer seperti tertulis di atas,  $k_4 = f(b)$ , serupa pula dengan hukum Bouger (Lambert), dengan  $k_2 = f(c)$ . kedua persamaan tersebut disubstitusikan menjadi:

$$\log \frac{P_o}{P} = f(c)b \quad \text{dan} \quad \log \frac{P_o}{P} = f(b)c$$

$$f(c)b = f(b)c$$

$$\text{atau} \quad f \frac{(c)}{c} = f \frac{(b)}{b}$$

Maka kondisi kedua fungsi variabel tersebut akan sama bila keduanya sama dengan suatu tetapan:

$$f \frac{(c)}{c} = f \frac{(b)}{b} = K$$

$$\text{atau} \quad f(c) = Kc \quad \text{dan} \quad f(b) = Kb$$

Substitusikan kedalam rumus Bouger atau rumus Beer menghasilkan:

$$\log \frac{P_o}{P} = f(c)b = Kbc$$

$$\log \frac{P_o}{P} = f(b)c = Kbc$$

Lambang  $\log P_0/P$  disebut absorbans dan diberi lambang  $A$ ,  $b$  adalah panjang lintasan untuk menembus medium penyerap atau dapat dituliskan dengan  $l$ , dan  $c$  adalah konsentrasi. Sehingga dapat dituliskan sebagai berikut:

$$A = abc_{g/liter} \quad \text{atau} \quad A = \epsilon bc_{mol/liter} \quad (\text{Underwoods, 1986}).$$

## 2.6 Spektrofotometri Inframerah

Spektrofotometer inframerah sangat penting dalam kimia modern. Spektrofotometer ini merupakan alat rutin untuk mendeteksi gugus fungsional, mengidentifikasi senyawa, dan menganalisis campuran (Underwoods, 1986).

### 2.6.1 Proses Serapan Inframerah

Seperti halnya dengan tipe penyerapan energi yang lain maka molekul akan tereksitasi ke tingkatan energi yang lebih tinggi bila mereka menyerap radiasi inframerah. Penyerapan radiasi inframerah merupakan proses kuantisasi. Hanya frekuensi (energi) tertentu dari radiasi inframerah akan diserap oleh molekul. Penyerapan radiasi inframerah sesuai dengan perubahan energi yang memiliki orde dari 2 hingga 10 kkal/mol.

Radiasi dalam kisaran energi ini sesuai dengan kisaran frekuensi vibrasi rentangan (*stretching*) dan vibrasi bengkokan (*bending*) dari ikatan kovalen dalam kebanyakan molekul. Dalam proses penyerapan maka energi yang diserap akan menaikkan amplitudo gerakan vibrasi ikatan dalam molekul. Namun demikian, perlu dicatat bahwa tidak semua ikatan dalam molekul dapat menyerap energi inframerah, meskipun frekuensi radiasi tetap sesuai dengan gerakan ikatan. Hanya

ikatan yang mempunyai momen dipol dapat menyerap radiasi inframerah (Sastrahamidjoyo, 1992).

Suatu ikatan dalam sebuah molekul dapat menjalani berbagai macam osilasi, oleh karena itu suatu ikatan tertentu dapat menyerap energi pada lebih dari satu panjang gelombang. Misalnya, suatu ikatan O-H menyerap energi pada kira-kira  $3330\text{ cm}^{-1}$  ( $3,0\mu\text{m}$ ); energi pada panjang gelombang ini menyebabkan kenaikan vibrasi ulur (*stretching vibration*) ikatan O-H itu. Suatu ikatan O-H juga menyerap pada kira-kira  $1250\text{ cm}^{-1}$  ( $8,0\mu\text{m}$ ); energi pada panjang gelombang ini menyebabkan kenaikan vibrasi tekuk (*bending vibrations*) (Fessenden, 1986).

### 2.6.2 Kegunaan Spektrum Inframerah

Karena setiap tipe ikatan yang berbeda mempunyai sifat frekuensi vibrasi yang berbeda, dan karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa berbeda terletak dalam lingkungan yang sedikit berbeda, maka tidak ada dua molekul yang berbeda strukturnya akan mempunyai bentuk serapan inframerah atau spektrum inframerah yang tepat sama. Dengan membandingkan spektra inframerah dari dua senyawa yang diperkirakan identik maka seseorang dapat menyatakan apakah kedua senyawa tersebut identik atau tidak. Pelacakan tersebut disebut dengan sidik jari dari dua spektrum inframerah. Jika puncak spektrum inframerah kedua senyawa tepat sama maka dalam banyak hal dua senyawa tersebut adalah identik (Sastrahamidjoyo, 1992).