

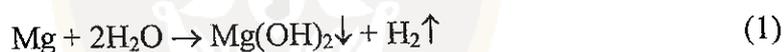
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Magnesium

Magnesium memiliki berat atom sekitar 24,305 g/mol dengan nomor massa 24, bentuk magnesium adalah padatan murni dengan berat jenis 1,74 Kg/L, ukuran magnesium relatif sebesar 13,97 L/mol dengan jari-jari atom sekitar 1,72 Å dan jari-jari kovalen sekitar 1,36 Å, memiliki titik lebur sebesar 649 °C, dengan titik didih 1090 °C, juga memiliki kondisi termal atomisasi sebesar 2575,8 °C (Winter, 2003).

Magnesium adalah logam putih yang dapat ditempa dan liat, logam ini mudah terbakar dalam udara atau oksigen dengan mengeluarkan cahaya putih yang cemerlang, membentuk oksida MgO dan beberapa nitrida Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. logam ini perlahan-lahan terurai oleh air pada suhu biasa, tetapi pada titik didih air reaksi berlangsung dengan cepat:



Magnesium hidroksida, jika tidak ada garam amonium, praktis tidak larut.

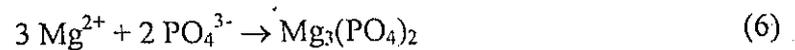
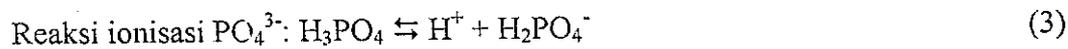
Magnesium larut dengan mudah dalam asam pekat:



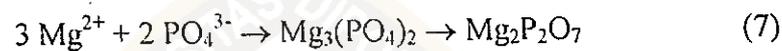
Beberapa garam magnesium, misalnya oksida, hidroksida, karbonat merupakan garam yang mudah larut dalam air sedang garam magnesium fosfat sukar larut.

Beberapa garam oksida, hidroksida, karbonat dan fosfat kecuali spesi PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> adalah higroskopik (Vogel, 1979). Magnesium yang berikatan dengan fosfat akan

mengalami ikatan yang lebih stabil terutama dengan  $\text{PO}_4^{3-}$ , reaksi yang terjadi adalah:

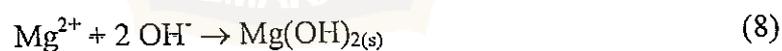


$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  merupakan senyawa stabil yang sukar terdisosiasi dalam nyala udara-asetilen, jika konsentrasi reaktan besar dan kondisi temperatur dalam nyala spektrofotometer serapan atom tinggi maka akan terbentuk senyawa baru yaitu magnesium pirofosfat ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) dengan persamaan reaksi



yang sedikit sekali mengalami dekomposisi (Vogel, 1979), sehingga absorbansi magnesium bebas di dalam spektrofotometer serapan atom nyala menjadi berkurang.

Garam dari kalsium dan magnesium di dalam air sebagai bikarbonat dan sulfat dapat menyebabkan air sadah. Magnesium hidroksida dalam air sadah banyak ditemukan pada keadaan asam lebih tinggi daripada kalsium karbonat.



Air sadah yang disebabkan oleh keberadaan kalsium dan magnesium akan menyebabkan dua kemungkinan; yang pertama adalah adanya  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  akan menyebabkan berkurangnya busa sabun di dalam air, masalah kedua yang sangat mungkin timbul adalah jika kandungan kalsium dan magnesium melebihi standar baku mutu air yang mengikuti kebutuhan magnesium sebagai sumber mineral di dalam tubuh manusia (standar magnesium yang biasa terdapat dalam darah rata-

rata sekitar  $2,30 \pm 0,24$  mmol/L (Durlach, 1995) dengan kebutuhan perhari untuk pemenuhan tubuh manusia sebanyak  $96 \pm 34$  mg/hari (Cauwenbergh and etc, 2002)).

## 2.2 Fosfat

Fosfor khususnya ortofosfat  $\text{PO}_4^{3-}$  merupakan limit makro dalam bahan gizi, dan perairan. Peningkatan konsentrasi fosfor disebabkan oleh tambahan air limbah, di dalam perairan luas pertambahan fosfor banyak disebabkan oleh efek pertumbuhan alga, dan tipisnya jumlah oksigen pada air yang keruh. Tiga bentuk campuran fosfor di dalam sampel perairan:

- a. Ortofosfat, terlarut sebagai anorganik
- b. campuran fosfor organik
- c. fosfor bentuk partikel (berikatan dengan biomass atau berdiri sendiri)

Metoda penentuan fosfor, dikenal sebagai:

- a. metoda biru molibdenum; di dalam suatu medium asam, ortofosfat berikatan dengan ammonium molibdat untuk membentuk asam fosfat molibdenik. Dengan bantuan suatu bahan reduksi molibdenum fosfor membentuk campuran berwarna biru. Pengukuran intensitas celupan dengan fotometer dapat dilakukan pada panjang gelombang 880 nm.
- b. metoda kuning vanadat/molibdat; di dalam cuka, ion ortofosfat bereaksi dengan ammonium molibdat dan ammonium vanadate untuk membentuk ammonium kuning vanadomolibdat yang mengandung fosfor. Pengukuran dapat dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 380 nm.

Eliminasi fosfat di dalam air limbah dapat dilakukan dengan menggunakan dua metoda:

- a. eliminasi fosfat cara biologi dalam senyawaan biofosfat; senyawa fosfat di dalam biomass mikrobia pada umumnya terdapat dalam kombinasi *preliminary anaerobic* untuk merangsang pertambahan konsumsi fosfat pada reaksi intraselular mikrobia sebagai polifosfat.
- b. eliminasi fosfat dengan cara reaksi fisik, suatu sistem reaksi kimia dari ortofosfat menggunakan garam-garam dari logam (logam yang digunakan pada umumnya  $\text{Fe}^{3+}$  atau  $\text{Al}^{3+}$ ).

Fosfor hadir sebagai fosfat yang tersusun dalam ester anorganik, dan banyak dijumpai berikatan dengan kalsium atau magnesium. Kelimpahan fosfor di dalam makanan akan mencegah serapan aluminium, kalsium atau magnesium yang berlebihan di dalam tubuh manusia (Kelling, 1996), (Day Junior, 1991).

### 2.3 Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri serapan atom merupakan metoda analisis instrumentasi yang mampu mendeteksi analit untuk jumlah yang sedikit dalam sampel dengan akurasi yang tinggi. Spektrofotometri serapan atom didukung oleh kecepatan analisis yang tinggi dan ketelitian sampai tingkat runtu. Dalam analisis dengan spektrofotometri serapan atom tidak harus memisahkan unsur yang ditentukan karena kemungkinan penentuan satu unsur dengan kehadiran unsur lain dapat dilakukan dengan syarat lampu katoda berongga yang diperlukan tersedia. Sebagian besar metoda ini digunakan untuk menganalisis kandungan logam sedangkan zat nonlogam yang

dapat dianalisis adalah fosfor dan boron. Ion logam dalam air juga dapat dianalisis dengan spektrofotometri serapan atom sebagai sistem deteksi kendali mutu air juga untuk deteksi hasil destruksi sampel batuan.

Penentuan secara kuantitatif dengan spektrofotometri serapan atom memerlukan informasi batas kerja yang signifikan dan terarah agar instrumen analisis dapat mendeteksi analit. Batas kerja analit mengikuti standar baku yang diberlakukan sebagai contoh, magnesium terdeteksi pada batas panjang gelombang 285,2 nm dalam metoda spektrofotometri serapan atom menggunakan nyala udara-asetilen untuk batas kerja 0,0002  $\mu\text{g/mL}$  dengan sensitivitas sekitar 0,003  $\mu\text{g/mL}$  (Anand, 1985).

Prinsip spektrofotometri serapan atom adalah serapan energi oleh atom keadaan dasar dalam fase gas. Larutan yang mengandung spesies logam dibakar dalam nyala, nyala akan mengubah senyawa dalam larutan dari fase cair menjadi fase gas, proses atomisasi terjadi selama perubahan dari fase cair menjadi fase gas, analit yang teratomkan berada dalam keadaan dasar. Proses penyerapan energi radiasi cahaya akan menyebabkan atom pada tingkat dasar tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Pengurangan intensitas radiasi yang diberikan sebanding dengan jumlah atom pada tingkat keadaan dasar yang mengabsorpsi energi radiasi tersebut. Dengan pengukuran intensitas radiasi yang diteruskan ataupun mengukur radiasi yang diserap, konsentrasi unsur di dalam analit dapat ditentukan sesuai dengan pembacaan absorbansi pada spektrofotometer serapan atom (Anand, 1985), (Harries, 1991).

Bagian utama susunan spektrofotometer serapan atom nyala adalah:

- a. Sumber Sinar

Sumber sinar berupa lampu katoda rongga yang terdiri atas anoda tungsten (wolfram) dan katoda silindris yang dimasukkan ke dalam tabung gelas yang dihampakan dan kemudian diisi dengan gas argon atau neon pada tekanan rendah. Katoda 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

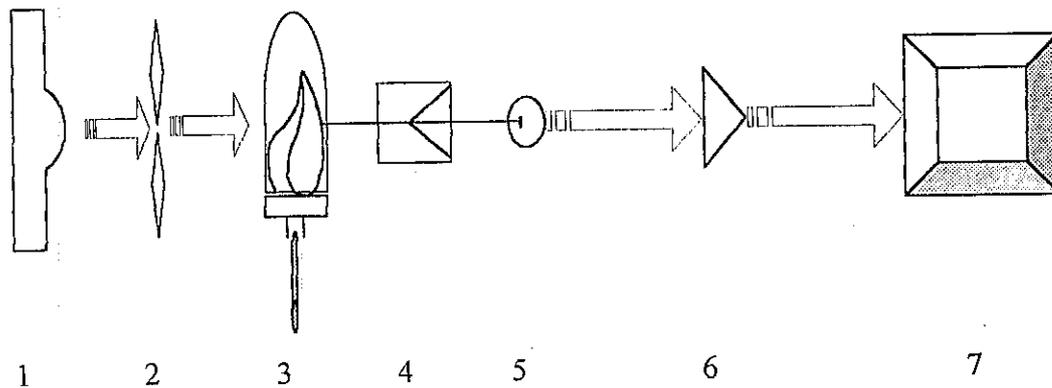
Sel atomisasi nyala ini tersusun atas unit pengabut (*nebulizer*) dan unit pembakar (*burner*). Unit pengabut adalah tempat untuk mengabutkan larutan cuplikan, sedangkan unit pembakar merupakan tempat kabut sampel dihilangkan pelarutnya dan selanjutnya diatomisasi.

d. Monokromator

Monokromator berfungsi untuk mengisolasi spektra yang dikehendaki dari garis-garis spektra yang dipancarkan oleh lampu katoda rongga.

e. Detektor dan Amplifier

Detektor berperan memberikan respon terhadap cahaya yang diteruskan dan amplifier berfungsi memperkuat sinyal cahaya yang ditangkap oleh detektor dan kemudian meneruskan sinyal tersebut ke alat pembaca. Susunan unit spektrofotometer serapan atom nyala tersaji pada Gambar 2.3



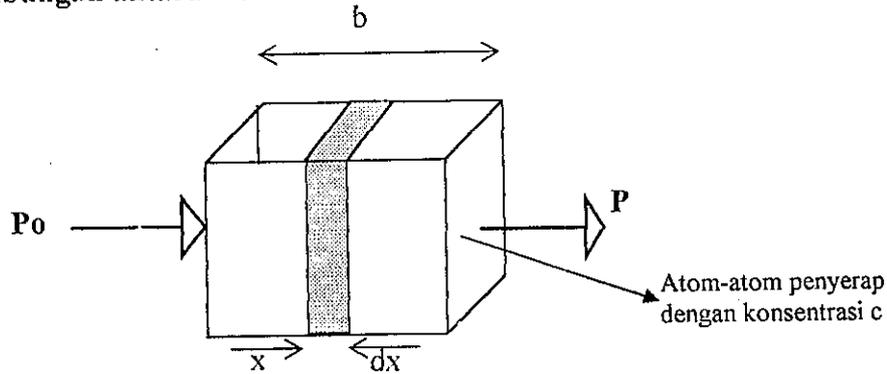
Keterangan gambar:

- |                 |                  |              |                 |
|-----------------|------------------|--------------|-----------------|
| 1. Sumber sinar | 3. Sel atomisasi | 5. Detektor  | 7. Alat Pembaca |
| 2. Chopper      | 4. Monokromator  | 6. Amplifier |                 |

Gambar 2.3 Susunan Lengkap Satu Unit Spektrofotometer Serapan Atom Nyala  
(Harries, 1991)

Bagaimanapun juga spektrofotometri serapan atom memiliki keterbatasan alat dalam pengamatan absorbansi atau berkurangnya validitas pengamatan yang disebabkan oleh adanya interferen, salah satunya adalah interferen kimia. Interferen kimia dapat berupa pembentukan senyawa dengan volatilitas rendah, kesetimbangan disosiasi ionik dalam nyala dan sebagainya. Biasanya interferen kimia memiliki ikatan yang stabil sehingga membentuk senyawa yang memiliki volatilitas rendah yang kemudian mengakibatkan turunnya laju reaksi atomisasi logam yang berikatan dengan interferen. Interferensi tersebut dapat dieliminasi dengan pemakaian *releasing agent* (Hasswel, 1991).

## 2.4 Hubungan antara Absorbansi dan Konsentrasi



Gambar 2.4 Penurunan daya radiasi sinar oleh atom-atom penyerap (Willard 1965)

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, seperti yang tercantum pada gambar 2 di atas. Hubungan ini dinyatakan pada persamaan (9)

$$dP = -\beta P c dx \quad (9)$$

dengan  $\beta$  adalah konstanta. Dengan mengintegrasikan persamaan (9) dari  $x = 0$  sampai dengan  $b$  dan  $P = P_0$  sampai dengan  $P$ , maka diperoleh persamaan (10), yaitu persamaan Hukum Beer.

$$-\frac{dP}{P} = \beta c dx$$

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \beta c \int_0^b dx$$

$$-\ln P - (-\ln P_0) = \beta b c$$

$$-\ln(P_0/P) = \beta b c$$

$$\log(P_0/P) = (\beta / \log 10) b c$$

$$A = \epsilon b c \quad (10)$$

dengan  $A$  adalah absorbansi,  $c$  adalah konsentrasi zat ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $b$  adalah panjang lintasan zat pengabsorpsi ( $\text{cm}$ ), dan  $\epsilon$  adalah absorpsivitas molar ( $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) (Willard, 1965).

## 2.5 Interferensi dalam Spektrofotometri Serapan Atom

Interferensi pada spektrofotometri serapan atom adalah peristiwa-peristiwa yang menyebabkan pembacaan absorbansi yang diukur menjadi lebih kecil atau lebih besar daripada absorbansi cuplikan yang sebenarnya. Interferensi ini secara umum meliputi; interferensi spektra, interferensi fisik, dan interferensi kimia (Hendayana, 1994).

### 2.5.1 Interferensi Spektra

Interferensi spektra akan terjadi apabila interferen atau unsur pengganggu memiliki panjang gelombang absorpsi atau pancaran radiasi yang hampir sama dengan panjang gelombang absorpsi atau pancaran radiasi dari analit, biasanya pembacaan yang terukur adalah peningkatan nilai absorbansi. Daerah garis pembacaan pada kasus interferensi spektra memiliki derajat tumpang tindih yang dapat mengacaukan deteksi jenis analit logam. Tumpang tindih garis spektra banyak ditemukan pada triplet mangan ( $4031, 4033, 4035 \text{ \AA}$ ), galium ( $4033 \text{ \AA}$ ), duplet potasium ( $4044, 4047 \text{ \AA}$ ) dan timah pada  $4058 \text{ \AA}$ .

### 2.5.2 Interferensi Fisik

Interferensi fisik terjadi akibat adanya perbedaan viskositas larutan sampel atau adanya kadar garam terlarut cukup tinggi dalam sampel, sehingga partikel-partikel

padat dalam sarapel banyak yang belum teruapkan dalam nyala. Partikel ini akan menimbulkan *scatter* yaitu radiasi resonansi yang dihamburkan ke segala arah.

### 2.5.3 Interferensi kimia

Interferensi kimia sering ditemukan dalam analisis spektrofotometri serapan atom. Pada dasarnya interferensi kimia dapat diartikan sebagai sesuatu yang mencegah pembentukan atom-atom keadaan dasar. Interferensi kimia meliputi: ionisasi dan pembentukan senyawa dengan volatilitas rendah dalam nyala.

#### a. Pembentukan senyawa dengan volatilitas rendah

Interferensi ini terjadi karena gabungan antara analit dengan senyawa yang ada terbentuk dalam nyala. Oleh karena volatilitasnya rendah, kecepatan atomisasi akan berkurang dan hasil analisis yang diperoleh akan berkurang serta akan lebih rendah dari hasil sesungguhnya. Interferensi karena pembentukan senyawa dengan volatilitas rendah yang membutuhkan suhu atomisasi lebih tinggi dari suhu atomisasi standar logam yang ditentukan, interferensi ini dapat dieliminasi dengan menggunakan nyala pada suhu optimasi yang lebih tinggi atau dengan menambahkan *releasing agent*. Interferensi ini ditemukan pada gangguan analisis spektrofotometer serapan atom nyala untuk analit magnesium yang disebabkan oleh adanya interferen fosfat dalam sampel. Sifat interferensi oleh fosfat adalah dengan membentuk senyawa yang stabil dengan analit magnesium sehingga magnesium menjadi sukar berdisosiasi dan atom yang didapatkan dalam nyala menjadi lebih kecil.

#### b. Interferensi ionisasi dalam nyala

Atom-atom suatu unsur yang memiliki potensial ionisasi rendah dapat terionisasi pada suhu nyala. Ionisasi akan menurunkan konsentrasi atom-atom dalam

nyala sehingga respon spektrofotometer serapan atom terhadap konsentrasi analit menyimpang dari konsentrasi yang sebenarnya. Interferensi ionisasi dapat diatasi dengan penurunan suhu nyala melalui pengaturan laju alir oksidan dan bahan bakarnya (*fuel*). Alternatif lain adalah menambahkan sejumlah unsur dengan potensial ionisasi lebih rendah ke dalam larutan standar atau sampel. Kedua cara tersebut akan menekan kesetimbangan ionisasi mengarah kepada pembentukan atom-atom (Hendayana, 1994), (Bram, 1980).

## 2.6 Suhu Nyala atomisasi

Suatu zat yang berbeda akan memerlukan jumlah energi yang berbeda untuk diubah menjadi atom. Kondisi suhu yang lebih kecil dari suhu atomisasi standar untuk atom yang ditentukan tidak akan mengurangi pengoptimalan atomisasi, sedangkan pengkondisian suhu yang melebihi suhu atomisasi standar untuk atom yang ditentukan justru cenderung mengubah zat menjadi ion-ion. Ionisasi dapat terjadi bilamana energi yang berasal dari nyala melebihi energi ionisasi atom. Hubungan suhu dengan energi adalah jumlah energi yang disuplai oleh nyala berbanding lurus terhadap suhu nyala. Semakin tinggi suhu nyala maka akan semakin tinggi pula energi yang dihasilkan.

Pengubahan suhu nyala dapat dilakukan dengan memvariasi perbandingan gas oksidan terhadap gas pembakar. Suatu nyala dengan oksidan yang cukup untuk digunakan bereaksi secara efisien dengan seluruh gas pembakar disebut *lean flame*, sedangkan nyala dengan jumlah gas pembakar berlebih disebut *fuel-rich flame*. *lean flame* memiliki suhu lebih tinggi dari pada *fuel-rich flame*.

kombinasi gas pembakar dan gas oksidan yang biasa digunakan dalam spektrofotometri nyala dengan kisaran suhu terangkum pada Tabel 2.1

Tabel 2.1. Kisaran suhu pada kombinasi gas pembakar dan oksidan

Gas Pembakar	Gas Oksidan	Suhu (°C)
Natural gas	Udara	1700–1900
Hidrogen	Udara	2000–2100
Asetilen	Udara	2100–2400
Hidrogen	Oksigen	2550–2700
Asetilen	Nitrous oksida	2600–2800
Natural gas	Oksigen	2700–2800
Asetilen	Oksigen	3050–3150

## 2.7 Pengaruh Suhu terhadap Serapan

Intensitas serapan sangat dipengaruhi oleh suhu nyala karena suhu nyala ini mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap rasio antara partikel-partikel tereksitasi dan tidak tereksitasi. Persamaan Boltzmann dapat digunakan untuk menghitung fraksi tersebut.

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{P_j}{P_o} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (11)$$

dengan  $N_o$  adalah jumlah atom keadaan dasar,  $N_j$  adalah jumlah atom yang tereksitasi,  $T$  adalah suhu dalam Kelvin,  $E_j$  adalah perbedaan energi dalam erg antara keadaan tereksitasi dan keadaan dasar, dan  $k$  adalah konstanta Boltzmann dengan harga dan besaran sekitar  $1,3806 \times 10^{-16}$  erg  $K^{-1}$ . Besaran  $P_j$  dan  $P_o$  adalah jumlah

kuantum dengan energi yang sama pada keadaan tereksitasi dan keadaan dasar. Persamaan Boltzmann tersebut menunjukkan bahwa peningkatan suhu mengakibatkan peningkatan jumlah atom tereksitasi. Peningkatan suhu juga akan menaikkan efisiensi atomisasi.

## 2.8 Disosiasi Senyawa Logam

Di dalam nyala, atom-atom logam berpeluang untuk berikatan dengan komponen lain. Komponen-komponen tersebut dapat berupa unsur dari gas nyala seperti atom oksigen, radikal OH maupun unsur lain dalam larutan diantaranya klor dalam bentuk HCl.

Senyawa logam di dalam nyala biasanya merupakan molekul diatom seperti CaO atau molekul triatom seperti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Unsur-unsur seperti Na, Cu, Tl, Ag dan Zn adalah unsur-unsur yang teratomisasi secara sempurna dalam nyala. Unsur-unsur tersebut tidak membentuk molekul dengan unsur gas pembentuk nyala. Monoksida-monoksida logam seringkali ditemukan sebagai senyawa gabungan dalam nyala yang mengandung udara, oksigen, atau nitrous oksida. Sedangkan logam-logam alkali tidak membentuk oksida. Fraksi mayor alkali tanah terdapat sebagai monoksida jika tidak menggunakan nyala jenis *fuel-rich flame* (Bram, 1980).

## 2.9 Zat Pembebas (*Releasing Agent*)

*Releasing Agent* merupakan suatu zat yang mampu berikatan dengan interferen, sehingga interferen tersebut meninggalkan analit. *Releasing agent* akan membentuk senyawa baru yang lebih stabil secara termal (*refractory*) dengan

interferen daripada senyawa yang dibentuk oleh analit dengan interferen, Kemudian analit yang terbebaskan akan menguap dan teratomisasi dalam nyala. Beberapa hal yang perlu diperhatikan dalam pemilihan *releasing agent* diantaranya adalah kemurnian zat, biaya, efisiensi, dan spektrum emisinya.

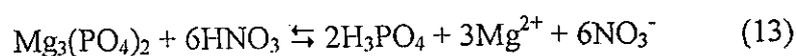
Contoh *releasing agent* yang biasa digunakan adalah potasium, stronsium, lantanum dalam bentuk klorida untuk mengatasi interferensi pada analisis kalsium dan aluminium, penambahan ion tembaga dapat mengeliminasi interferensi yang terjadi akibat keberadaan kompleks sianida di dalam penentuan kadar logam emas, ammonium klorida digunakan untuk mengatasi interferensi oleh besi pada analisis krom, kalsium klorida digunakan untuk mengatasi interferen silikon pada analisis besi atau mangan.  $\text{HClO}_4$  atau  $\text{HNO}_3$  berperan untuk mengurangi efek dari anion (seperti fosfat dan sulfat) pada analisis logam (contohnya magnesium).

Proses eliminasi interferen dengan menggunakan *releasing agent* diterapkan berdasarkan reaksi umum:



M adalah logam, X adalah interferen, M-X adalah garam yang sukar berdisosiasi, dan R adalah *releasing agent*. Proses reaksi umum akan berhasil jika R-X lebih stabil daripada M-X (Hendayana, 1994).

Reaksi yang terjadi pada penggunaan *releasing agent*  $\text{HNO}_3$  untuk mengatasi interferen fosfat dalam penentuan kadar magnesium secara spektrofotometri serapan atom nyala, jika mengikuti reaksi umum di atas adalah:



Selain *releasing agent* juga ada *covering agent* yang bereaksi dengan analit untuk melindungi analit dari interferen. *Covering agent* yang digunakan biasanya tidak membentuk senyawa yang stabil dengan analit sehingga tidak mengganggu proses atomisasi logam analit pada analisis dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom nyala. Contoh *covering agent* yang biasa ditemukan adalah EDTA sebagai pelindung kalsium dari interferen fosfat (Hendayana, 1994).

