

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Analisis Sistem Mengalir (FIA)

Analisis sistem mengalir (FIA) adalah metode analisis dengan menginjeksikan sampel ke dalam aliran fasa gerak dan terdeteksi setelah melewati detektor yang dapat memberikan sinyal analitik. Teknik ini telah menempati posisi yang penting dalam kimia analisis, meskipun teknik ini relatif masih baru (tahun 1970an). Kemudahan, kegunaan, kecepatan, biaya yang murah dan selektifitas adalah sebagian contoh keuntungan dengan teknik ini (Valcarcel dan de Castro, 1987). Dasar dari FIA adalah dispersi analit ke dalam aliran fasa gerak.

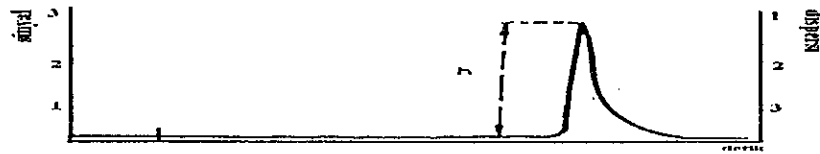
Menurut Ružička dan Hansen (1981), dispersi (D) adalah rasio konsentrasi sebelum (C_0) dan setelah transpor melewati sistem FIA (C). Persamaannya adalah sebagai berikut :

$$D = \frac{C_0}{C} \quad (1)$$

Eksprisi Vandarslice (Valcarcel dan de Castro, 1987) mengungkapkan bahwa dispersi juga berkaitan dengan kecepatan alir (q), panjang reaktor (l), jari-jari reaktor (R) dan *baseline-to-baseline time* (Δt) serta faktor akomodasi (f) melalui persamaan:

$$\Delta t = \frac{35,4 R^2 f}{D^{0,36}} \left(\frac{l}{q} \right)^{0,64} \quad (2)$$

Hubungan sinyal analitik terhadap dispersi ditunjukkan pada gambar 2.1.



Gambar 2.1: Hubungan sinyal analitik dengan dispersi

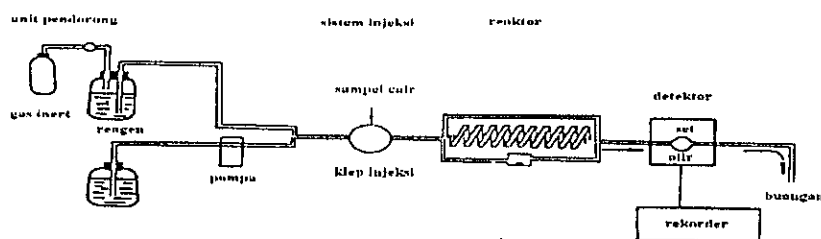
Efek dispersi tidak dapat dihilangkan namun dapat diminimalkan untuk mendapatkan sinyal analitik yang tinggi.

2.1.1 Instrumen

Instrumen dalam analisis sistem mengalir terdiri atas :

1. Wadah fasa gerak
2. Sistem pendorong
3. Sistem Injeksi
4. Reaktor
5. Detektor
6. Perekam

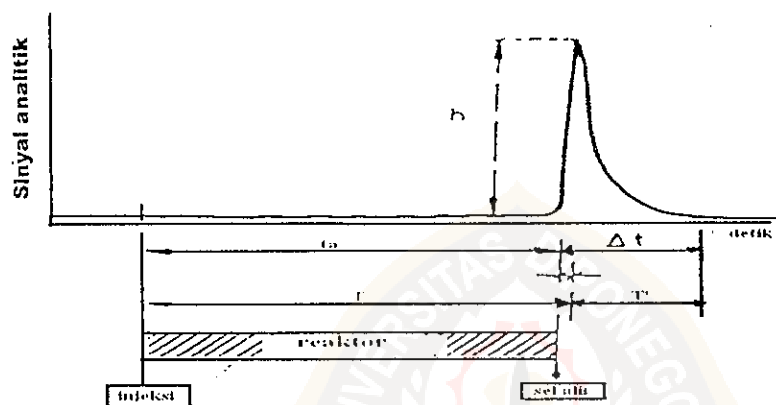
Gambar lengkap instrumen sistem mengalir ditunjukkan pada gambar 2.2.



Gambar 2.2: Instrumen sistem mengalir

2.1.2 Sinyal Analitik FIA

Diagram dari rekaman analisis sistem mengalir disebut kurva analisis sistem mengalir (FIA). Sinyal analitik sistem mengalir berupa absorbansi, tegangan, kapasitansi yang ditunjukkan sebagai area atau tinggi puncak terhadap waktu yang terekam oleh integrator (Khopkar, 1994). Rekaman tersebut dapat dilihat pada gambar 2.3.



Gambar 2.3: Kurva sinyal analitik sistem mengalir

Dari gambar 2.3 tersebut diberikan keterangan sebagai berikut:

1. Tinggi puncak, h , yang berhubungan dengan konsentrasi dari komponen yang ditentukan dalam sampel.
2. Waktu tinggal, T , didefinisikan sebagai rentang waktu dari mulai injeksi sampai sinyal maksimum tercapai.
3. Waktu kembali, T^* , adalah waktu antara munculnya sinyal maksimum sampai kembali ke garis dasar (*baseline*).
4. *Travel time*, t_a , adalah waktu mulai injeksi sampai mulai munculnya sinyal.

5. *Baseline-to-baseline time*, Δt , yaitu interval antara mulai munculnya sinyal sampai kembali ke garis dasar.

2.2 Integrator

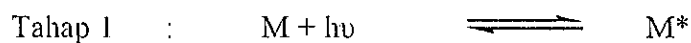
Sampai saat ini telah dikembangkan perangkat elektronik yang menerima langsung isyarat detektor dan memberikan suatu keluaran integrasi. Dengan suatu pengubahan dari analog ke digital, keluaran ini dapat diubah bentuknya menjadi suatu masukan yang sesuai untuk komputer digital (Hughes, 1994). Komputer ini kemudian mencetak keluaran hasil rekaman lengkap analisis, seperti waktu retensi, luas puncak, persentase senyawa dalam sampel dan informasi lain yang diminati (Day dan Underwood, 1990). Integrator menghitung secara otomatis luas dari puncak-puncak (Sastrohamidjojo, 1991).

2.3 Spektrofotometri UV-Vis

Metode spektrofotometri UV-Vis telah banyak digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Energi dan intensitas sinar yang diserap oleh molekul menjadi dasar dalam analisis tersebut. Absorpsi cahaya oleh molekul merupakan bentuk interaksi antara gelombang cahaya dengan molekul.

Spektrofotometer adalah instrumen untuk mengukur absorbansi cahaya dengan energi (panjang gelombang) tertentu oleh molekul. Instrumen ini beroperasi dengan melewatkan cahaya menuju sampel dan mengukur intensitas cahaya yang sampai ke detektor.

Absorbansi oleh spesies molekul ini berlangsung dalam dua tahap :



Pada tahap pertama, eksitasi spesies akibat absorpsi foton ($h\nu$). Tahap kedua adalah relaksasi dengan berubahnya M^* menjadi spesies baru dengan reaksi fotokimia. Absorpsi dalam daerah UV-Vis menyebabkan eksitasi elektron ikatan (Khopkar, 1994). Hukum Lambert-Beer mendasari analisis spektrofotometri yang dituangkan dalam persamaan berikut :

$$A = \varepsilon b c \quad (3)$$

A = absorbansi

ε = koefisien ekstingsi molar ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

b = ketebalan media serapan (cm)

c = konsentrasi analit (mol/L)

2.4 Krom (Cr)

Krom adalah unsur logam berat golongan VIB. Kelimpahannya dalam kerak bumi berada pada konsentrasi rata-rata 100 mg/kg. Krom dengan lambang Cr mempunyai nomor atom 24 dan berat atom $51,996 \text{ g mol}^{-1}$. Konsentrasi krom lebih tinggi didapatkan dalam batuan, lempung dan serpihan batuan. Bijih krom yang penting dan komersial seperti FeCr_2O_4 (kromit) banyak diproduksi di Afrika, India dan Zimbabwe. Sumber krom lain seperti PbCrO_4 (krokoit) dan Cr_2O_3 (Grudpan et al., 1999).

Produksi krom mencapai 10 juta ton setiap tahun, sekitar 60-70% digunakan untuk paduan logam, termasuk baja tahan karat. Campuran krom lainnya sebagai zat penyamak kulit, pewarna tekstil dan zat pengawet, katalis, penghambat korosi dan fungisida (Daintith, 1990).

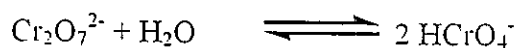
2.5 Kalium dikromat

Padatan kristal jingga-merah yang larut dalam air dan tidak larut dalam alkohol. Senyawa ini digunakan di industri kimia sebagai bahan pengoksidasi, zat warna, perekat, fotografi dan litografi (Daintith, 1990). Larutan asam dikromat adalah pengoksidasi kuat.



Ion dikromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan HCrO_4^- ada dalam kesetimbangan antara pH 2 dan 6.

Pada pH di bawah 1, spesies utama adalah H_2CrO_4 . Kesetimbangannya adalah:

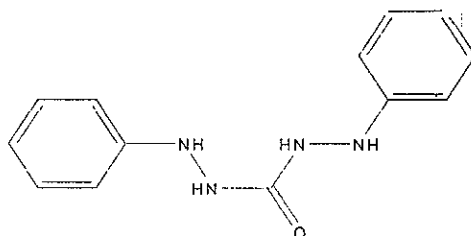


(Wilkinson dan Cotton, 1987)

2.6 Difenilkarbazida

Analisis krom (VI) menggunakan difenilkarbazida merupakan reaksi yang spesifik membentuk kompleks berwarna ungu dalam larutan asam.

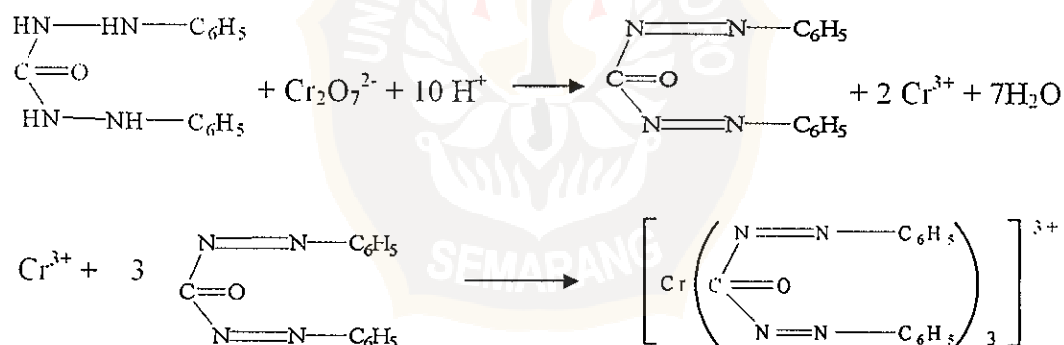
Difenilkarbazida (C_6H_5NHNH)₂CO, mempunyai sifat sebagai kristal putih yang larut dalam alkohol dan aseton. Senyawa difenilkarbazida mempunyai struktur sebagai berikut ..



Gambar 2.4: Struktur difenilkarbazida

Ketika reaksi berlangsung, krom (VI) direduksi menjadi krom (III) dan mengoksidasi difenilkarbazida menjadi difenilkarbazon, sehingga menghasilkan suatu kompleks dengan warna yang khas (Grudpan et al., 1999).

Reaksi pembentukan kompleks krom (VI)-difenilkarbazida adalah:



Gambar 2.5: Struktur hipotetik kompleks krom (VI)-difenilkarbazida

Absorbansi larutan kompleks krom dengan difenilkarbazida diukur pada panjang gelombang 540 nm (Boiano et al., 2000).