STUDI INTERFERENSI PADA AAS

(ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY)

Oleh :

Dr. M. Cholid Djunaidi, SSi, MSi

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS SAINS DAN MATEMATIKA

UNIVERSITAS DIPONEGORO

SEMARANG

2018

STUDI INTERFERENSI PADA AAS

(ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY)

Oleh : Dr. M. Cholid Djunaidi, SSi, MSi

Abstrak

Telah dilakukan studi interferensi pada AAS. AAS merupakan teknik yang sangat spesifik dengan sedikit interferensi. Interferensi dapat dibagi menjadi enam kategori, yaitu Interferensi (gangguan) kimia, gangguan ionisasi, gangguan matrix, gangguan emisi, gangguan spektrum dan absorpsi background.

Gangguan kimia, ionisasi dan emisi mengurangi jumlah absorbansi. Sedangkan gangguan spektrum, absorpsi background menaikkan jumlah absorbansi. Sementara gangguan matrix bisa mengakibatkan keduanya.

BAB I

PENDAHULUAN

Peristiwa serapan atom pertama kali diamati oleh Frauhofer (1814) ketika menelaah garis-garis hitam pada spektrum matahari. Sedangkan yang memanfaatkan prinsip serapan atom pada bidang analisa kali pertama adalah Alan Walsh (orang Australia) pada tahun 1955 [1,2,5,7,13].

Sekarang AAS adalah salah satu metode analisa yang paling banyak digunakan dalam kimia analisa, seperti dalam analisa logam di lingkungan, geologi den biologi, Kimia klinis, pertanian, metalurgi [9], dll.

Hai ini disebabkan AAS mempunyai beberapa keunggulan seperti batas deteksi yang rendah, sensitifitas dan selektifitas yang tinggi, tersebar luas, biaya yang rendah tiap sampelnya, ketelitian yang tinggi, mudah pengoperasiannya, otomatisasinya, sampai pada interferensi (gangguan) yang dapat direduksi, diminimalkan atau dihilangkan [8].

Interferensi (gangguan) yang terjadi pada AAS diakibatkan oleh ketidaksempurnaan instrumen dan kondisi perlakuan yang tidak tepat Kesemuanya dapat diatasi dengan metode yang sederhana [2].

Walaupun begitu *Hersyey dan Keliken* melaporkan bahwa 19 dan 50 unsur mengalami efek *interferensi* yang lebih besar dari 10% [8].

Oleh sebab itu perlu dipelajari interferensi (gangguan) pada AAS ini, baik penyebab maupun cara mengatasinya.

BAB II

DASAR TEORI

1. Prinsip AAS

Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Misalkan Natrium menyerap pada 589 nm, Uranium pada 358,5 nm, sedang Kalium pada 766,5 nm. Cahaya pada λ 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 tingkat energinya ke tingkat eksitasi. Tingkat tingkat eksitasinyapun bermacam-macam. Misalkan unsur Na dengan nomor atom 11, mempunyai konfigurasi elektron $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, tingkat dasar untuk elektron valensi 3s artinya tidak mempunyai kelebihan energi. Elektron ini dapat tereksitasi ke tingkat 3p dengan energi 2,2 ev ataupun ke tingkat 4p dengan energi 3,6 ev, masing-masing sesuai dengan panjang gelombang sebesar 589 nm dan 330 nm. Kita dapat memilih diantara panjang gelombang ini yang menghasilkan garis spektrum yang tajam dan dengan intensitas yang maksimum[5]. (biasanya merupakan transisi dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi pertama [13]. Inilah yang dikenal dengan garis resonansi.

Spektrum atomik untuk masing-masing unsur terdiri alas garis-garis resonansi. Garis-garis lain yang bukan garis resonansi dapat berupa spektrum yang

beresonansi dengan tingkat energi molekul, biasanya berupa pita-pita lebar ataupun garis-garis yang tidak berasal dari eksitasi tingkat dasar yang disebabkan proses atomisasinya [5].

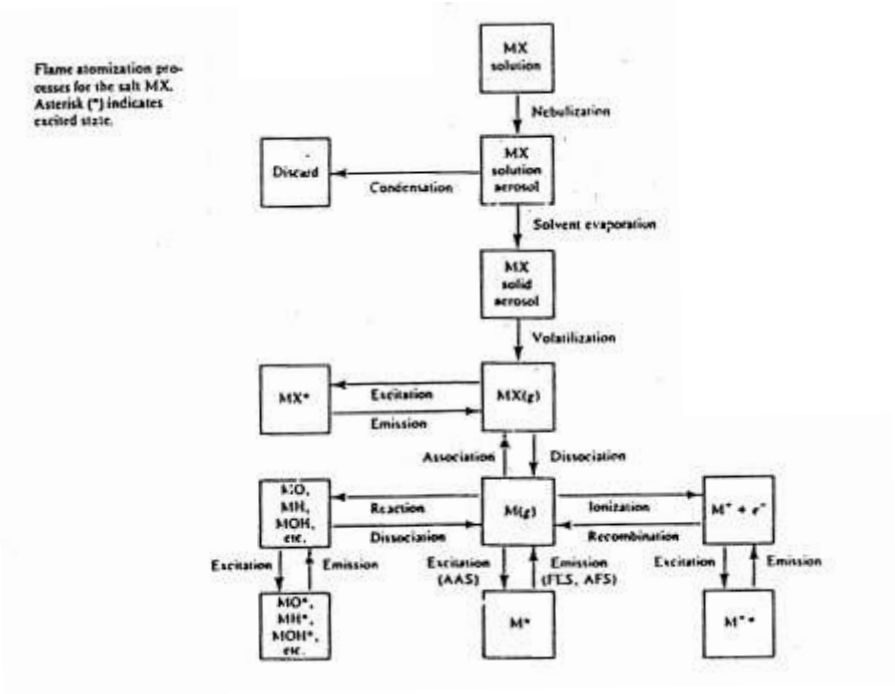
Peristiwa di dalam AAS dapat dibagi menjadi dua proses besar

1. Perubahan menjadi atom-atom bebas dari sampel

2. Absorpsi radiasi sumber eksternal oleh atom.

Ad. 1. Perubahan menjadi atom-atom bebas

Proses ini secara diagram dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2. Proses atomisasi dalam nyala garam MX. Asterik (*) menunjukkan keadaan ekstasi

Jika yang terjadi adalah proses vertikal dari atas ke bawah, efisiensi produksi atom-atom bebas tinggi. Proses yang merupakan cabang horisontal mengganggu produksi atom-atom bebas analit. Proses ini meliputi:

1. Eksitasi dan emisi radiasi oleh molekul-molekul MX
2. Reaksi atom $M_{(g)}$ dengan komponen-komponen flame pada temperatur tinggi menghasilkan molekul-molekul dan ion ion yang juga mengabsorpsi dan melepas radiasi.
3. Pembentukan ion-ion M^{o+} yang mengurangi efisiensi pembentukan atom bebas.

Ketiganya menyulitkan analisis karena memperbanyak garis-garis spektrum yang bukan garis resonansi yang menyebabkan terjadinya interferensi. [13]

Ad. 2. Absorpsi radiasi sumber eksternal oleh atom

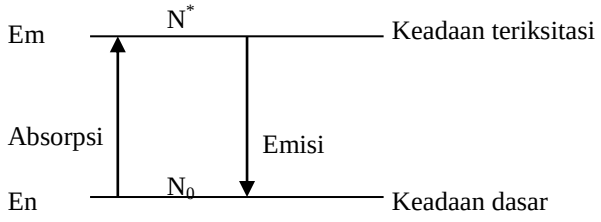
Absorpsi radiasi oleh atom-atom bebas (atom-atom analit yang lepas dari lingkungan kiamanya tapi tidak sampai terionisasi) dalam nyala melibatkan suatu perpindahan elektronik atom-atom ini dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi. Walaupun perpindahan elektronik yang lain juga mungkin terjadi, absorpsi spektrum oleh atom-atom unsur terdiri dari beberapa garis resonansi yang semuanya berawal dari keadaan elektronik dasar dan berakhir pada beberapa keadaan tereksitasi pertama yang disebut sebagai garis resonansi pertama. Garis resonansi pertama merupakan garis paling kuat absorpsivitasnya. Absorpsivitas atom-atom berkurang dengan semakin besarnya perbedaan energi antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi.[13]

Keberhasilan analisa ini tergantung pada proses eksitasi dan cara memperoleh garis resonansi yang tepat Temperatur nyala harus sangat tinggi. Ini dapat diterangkan dari persamaan distribusi Boltzman:

$N^*/N_o = (g_m/g_n)e^{\Delta E_M/KT}$ ……(1)

Jika N* dan No masing-masing jumlah atom tereksitasi dan atom pada keadaan dasar, k tetapan Boltzman (1,38 x 10^{-16} erg/kJ), T temperatur absolut (° K), ΔE_M perbedaan energi tingkat eksitasi dan tingkat dasar. g_m, dan g_o adalah faktor statistik yang ditentukan oleh banyaknya tingkat yang mempunyai energi setara pada masing-masing tingkat kuantum.

Pada umumnya fraksi atom tereksitasi yang berada pada gas yang menyala kecil sekali. Pengendalian temperatur nyala penting sekali .



Gambar. Keadaan dasar dan tereksitasi Atom

Tabel 1. Harga N*/No beberapa garis resonansi

Resonance line		g_m/g_n	ΔE (in eV)	N^*/N_n 2000 K	N^*/N_n 3000 K
Cs	8521	2	1.45	4.44×10^{-4}	7.24×10^{-3}
Na	5890	2	2.10	9.86×10^{-6}	5.88×10^{-4}
Ca	4227	3	2.93	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}
Fe	3720		3.33	2.29×10^{-9}	1.31×10^{-6}
Cu	3248	2	3.82	4.82×10^{-10}	6.65×10^{-7}
Mg	2852	3	4.35	3.35×10^{-11}	1.50×10^{-7}
Zn	2139	3	5.80	7.45×10^{-15}	5.50×10^{-10}

Umumnya bahan bakar yang digunakan adalah propana, butana, hidrogen dan asetilen sedangkan oksidatomya adalah udara, oksigen, N_2O. Tabel di bawah ini memberikan temperatur nyala sebagai fungsi pembakar dan oksidator yang digunakan

Tabel 2. Daftar bahan bakar dan oksidan dan temperatur nyala yang dihasilkan

CHARACTERISTICS OF COMMON PREMIXED FLAMES

Fuel	Oxidant	Temperature* (°C)	Burning velocity† (cm sec^{-1})
Acetylene	Air	2400	160–266 (160)
Acetylene	Nitrous oxide	2800	260
Acetylene	Oxygen	3140	800–2480 (1100)
Hydrogen	Air	204[illegible]	324–440
Hydrogen	Nitrous oxide	2690	390
Hydrogen	Oxygen	2660	900–3680 (2000)
Propane	Air	1925	43

Logam-logam yang mudah diuapkan seperti Ca, Pb, Zn, Cd umumnya ditentukan pada suhu rendah sedangkan untuk unsur-unsur yang tidak mudah diatomisasi diperlukan suhu tinggi. Suhu tinggi dapat dicapai dengan menggunakan suatu oksidator bersama dengan gas pembawa, contohnya,

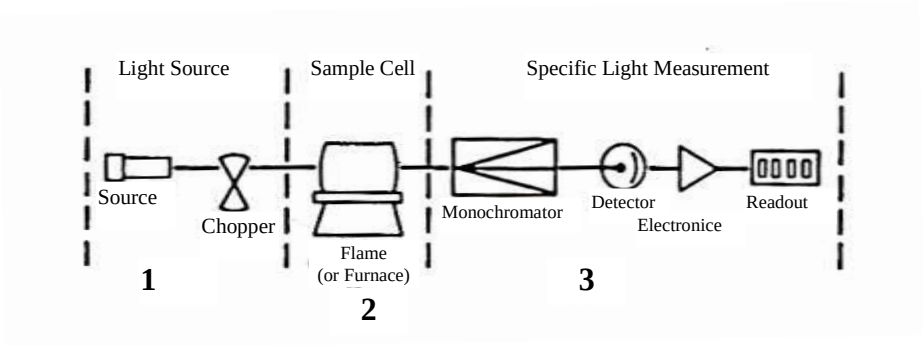
atomisasi unsur seperti Al, Ti, Be jarang perlu menggunakan nyala oksiasetilena atau nyala nitrogen oksida asetilena,sedangkan untuk atomisasi unsur alkali yang membentuk refraktori harus menggunakan campuran asetilena- udara.

Ditinjau dari hubungan antara konsentrasi dan asorbansi, maka Hk Lambert Beer dapat digunakan jika sumbernya adalah monokromatis. Pada AAS, panjang gelombang garis absorbsi resonansi identik dengan garis-garis emisi disebabkan keserasian transisinya. Untuk bekerja pada panjang gelombang ini diperlukan suatu monokromator celah yang menghasilkan lebar puncak sekitar 0,002 - 0,005 mu. Jelas pada teknik AAS diperlukan sumber radiasi yang mengemisikan sinar pada panjang gelombang yang tepat lama pada proses absorbsinya. Dengan cara ini efek pelebaran puncak dapat dihindari. Sumber radiasi tersebut dikenal sebagai lampu *hollow cathode*

2. Instumentasi AAS

Terdapat tiga bagian pokok pada peralatan AAS

1. Sumber radiasi untuk menghasilkan sinar yang diperlukan
2. Sistem pengatoman untuk menghasilkan atom atom bebas.
3. Sistem monokromator, deteksi dan pembacaan

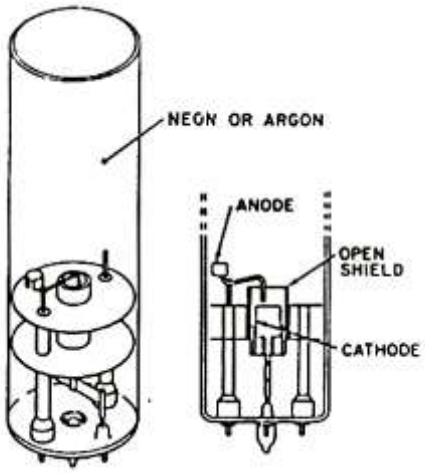


Gambar . Instrumentasi AAS

Ad 1. Sumber Sinar

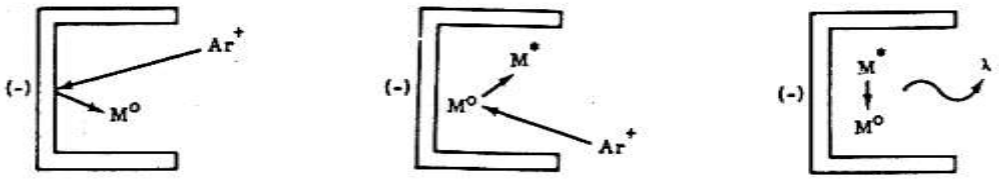
Sumber radiasi yang paling banyak digunakan untuk pengukuran AAS adalah lampu katoda cekung (hollow cathode lamp). Lampu katoda cekung terdiri dari anoda dan katoda dimana kedua elektroda tersebut berada dalam tabung gelas yang diisi dengan gas Neon (Ne) atau Argon (Ar) yang bertekanan rendah. Jendela kaca depan terbuat dari kuarsa atau silika boron.

Sedangkan katodanya terbuat dan logam berbentuk cekung yang lama dengan unsur yang akan dianalisa dan anodanya terbuat dan Wolfram.



Gambar Diagram of a Hollow Cathode Lamp

Proses emisi hollow cathode terihat pada gambar dibawah ini



1. Sputtering 2. Excitation 3. Emission

Gambar . proses emisi dalam HCL

Apabila terdapat perbedaan potensial antara kedua elektroda, maka atom gas mulia di sekitar anoda akan terionisasi menjadi bermuatan + dan dengan kecepatan tinggi tertarik ke arah katoda. Benturan antara ion gas dengan katoda akan menyebabkan terpentalnya atom-atom dari katoda yang disebut sebagai "sputtering". Benturan lebih lanjut dari ion gas mulia akan memancarkan radiasi emisi pada waktu atom-atom logam kembali ke permukaan katoda (keadaan dasar)

3. Atomisator

Atomisator/pembakar berfungsi untuk mengatomisasi logam-logam sehingga dapat menyerap energi radiasi yang diberikan. Untuk memperoleh atom-atom dalam keadaan dasar dilakukan dengan cara pemanasan. Larutan cuplikan disemprotkan ke dalam nyala dengan menggunakan nebulizer. Nebulizer ini berfungsi mengubah larutan menjadi butir butir kabut dan kemudian partikel-partikel kabut yang halus ini bersama-sama aliran gas bahan bakar masuk ke dalam nyala.

Proses yang terjadi di dalam nyala api dapat digambarkan berikut ini

$$M^{+}X^{-} \xrightarrow{1} MX \xrightarrow{2} MX \xrightarrow{3} M(g) + X(g)$$

$$M(g) + X(g) \xrightarrow{4} M^{o}(g) + X^{o}(g)$$

1. Penguapan pelarut

2. Penguapan padatan

3. Disosiasi menjadi atom-atom penyusun

4. Eksitasi atom karena penyerapan energi radiasi

Gambar Proses yang terjadi dalam nyala

4. Monokromator

Monokromator dalam sistem AAS berfungsi untuk memisahkan *radiasi* dari lampu katoda yang telah melalui pembakar dengan radiasi-radiasi lain yang dihasilkan oleh pembakar sehingga yang masuk ke dalam detektor merupakan radiasi monokromatis.

5. Detektor

Detektor dalam sistem AAS berfungsi sebagai pengolah sinyal radiasi menjadi radiasi listrik.

6. Amplifier (penguat)

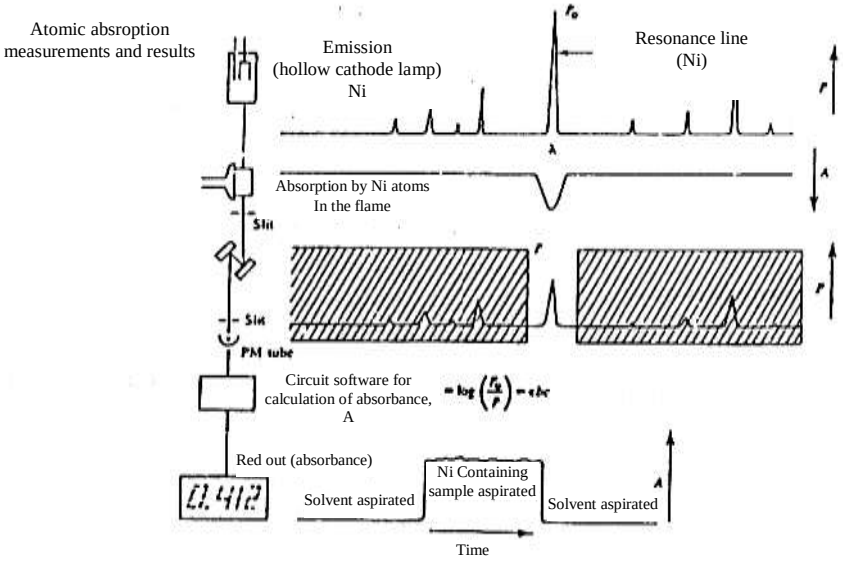
Berfungsi sebagai penguat sinyal listrik yang dihasilkan oleh detektor.

7. Pencatat

Berfungsi sebagai pengubah sinyal listrik menjadi tampilan-tampilan tertentu sehingga bisa dibaca.

Untuk tujuan kuantitatif lebar garis emisi hollow cathode harus lebih sempit dari lebar garis absorpsi analit dalam sampel. Keadaan lebar garis emisi

hollow cathode ini merupakan parameter penting dalam AAS (sumber terjadinya interferensi). Nyala gas dianggap sebagai sel sampel yang mengandung atom analit bebas yang bisa mengabsorpsi radiasi pada panjang gelombang dimana garis resonansi dilepaskan oleh hollow cathode. Radiasi yang tidak terabsorpsi melewati suatu monokromator yang mengisolasi garis resonansi tersebut dan kemudian menuju ke photodetektor yang mengukur radiasi yang diteruskan. Absorpsi ditentukan dari beda antara radiasi garis resonansi ketika ada atom-atom analit dalam nyala dibandingkan jika tidak ada atom-atom analit.[13]



Gambar . pengukuran dengan AAS dan hasilnya

BAB III

METODOLOGI

Berikut adalah cara kerja untuk mengetahui adanya chemical interference dan matrix interference.

Chemical Interference

3.1. Optomalisasi panjang gelombang

- Ukur tinggi puncak absorbansi dengan panjang gelombang yang bervariasi
- Cari tinggi maksimum untuk menentukan panjang gelombang dari cuplikan

3.2. Preparasi Larutan Stok

a. Stok 500 ppm Ca. Larutkan 1,834 g (penimbangan tepat) $CaCl_2.2H_20$ dalam air dan larutkan menjadi 1 liter dalam labu takar. Encerkan 10 kali untuk membuat 50 ppm stok. Gunakan 50 ppm stok ini untuk membuat larutan yang dibutuhkan.
b. Stok 2000 ppm Na. Larutkan 0,51 g NaCl dalam. 100 ml air
c. 100 ppm Phospat. Larutkan 0,15 g Na_2HPO_4 dalam 1 liter air
d. 100 ppm Al Larutkan 0,18 g $A1_2(SO_4)3.K_2SO_4$ dalam 100 ml air. Dapat juga digunakan $AlC1_3$, tapi hati-hati menambahkan air.

3.3. Pembuatan Larutan Standard

- Encerkan lanrtan stok Ca 50 ppm menjadi kira-kira 1 , 2, 3, 4, dan 5 ppm 100 ml
- Ukur absorbansinya dengan AAS

- Buat kurva standard

3.4. Pengaruh Interferensi Phospat

- Buat larutan 5 ppm Ca dan 10 ppm Phospat dalam 100 ml larutannya.
- Ukur absorbansinya dengan AAS
- Bandingkan absorbansinya dengan larutan standard Ca 5 ppm

3.5. Pengaruh penambahan $SiC1_2$ 1% pada larutan Ca dan Phospat

- Buat larutan 5 ppm Ca dan 10 ppm Phospat dan tambahkan 1 gr $SiC1_2$ lalu encerkan menjadi 100 ml.
- Ukur absorbansinya dengan AAS
- Bandingkan absorbansinya dengan larutan standar Ca 5 ppm.

3.6. Pengaruh penambahan $SrCl_2$ 1% pada larutan Ca

- Buat larutan 5 ppm Ca dan 10 ppm Phospat dan tambahkan 1 g $SrC1_2$ lalu encerkan menjadi 100 ml.
- Ukur absorbansinya dengan AAS
- Bandingkan absorbansinya dengan larutan standar Ca 5 ppm.

3.7. Pengaruh Interferensi Natrium terhadap larutan Ca

- Buat larutan 5 ppm Ca dan 1000 ppm Na dalam 50 ml larutannya
- Ukur absorbansinya dengan AAS
- Bandingkan absorbansinya dengan larutan standar Ca 5 ppm.

3.8. Pengaruh Interferensi Al terhadap larutan Ca

- Buat larutan 5 ppm Ca dan 10 ppm Al dalam 100 ml larutannya
- Ukur absorbansinya dengan AAS
- Bandingkan absorbansinya dengan larutan standar Ca 5 ppm.

Matrix Interference

3.9. Pengaruh Pelarut Organik terhadap larutan Ca

- Buat larutan 5 ppm Ca dalam 50 % etanol untuk 50 ml larutannya
- Ukur absorbansinya dengan AAS
- Bandingkan absorbansinya dengan larutan standar Ca 5 ppm.

3.10. Penetapan Konsentrasi Ca dengan Metoda adisi standart

- Buat larutan 100 ml dari 5 ml larutan sampel
- Buat larutan 100 ml dari 5 ml larutan sampel yang ditambah dengan 5 ml Ca 10 ppm
- Buat larutan 100 ml dari 5 ml larutan sampel yang ditambah dengan 10 ml Ca 10 ppm
- Ukur absorbansinya dengan AAS

BAB VI

DATA PENGAMATAN

1. Panjang Gelombang maksimum : 422,8 nm

2. Fuel : 2

3. Oxidant : 8

4. Larutan Ca standard

Tabel. Absorbansi larutan standart Ca

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi
1	0,01
2	0,017
3	0,043
4	0,062
5	0,097

4. Studi Interferensi

Tabel. Absorbansi studi interferensi

No	Larutan	Absorbansi
1	5 ppm Ca + 10 ppm Phospat (V=100 ml)	0,003
2	5 ppm Ca + 10 ppm Phospat + 1 g $SrC1_2$ (V=100 ml)	0,0054
3	5 ppm Ca + 1% $SrC1_2$ (V=100 ml)	0,053
4	5 ppm Ca + 1000 ppm Na (V=50 ml)	0,107
5	5 ppm Ca + 10 ppm Al (V=100 ml)	0,077
6	5 ppm Ca + 50 % etanol (V=50 m1)	0,152
7	Sampel 10 ml diencerkan menjadi 100 ml	0,025
8	Sampel 10 ml + 10 ml Ca 10 ppm diencerkan menjadi 100 ml	0,040

9	Sampel 10 ml + 20 ml Ca 10 ppm diencerkan menjadi 100 ml	0,062

BAB VII

PEMBAHASAN DAN KESIMPULAN

7.1. PEMBAHASAN

Interferensi dapat dibagi menjadi enam kategori :[1,2,3,4,5,6,7,8,9.10,11,12,13,14]

1. **Chemical Interference (gangguan Kimia)**

   Interferensi ini paling sering terjadi dan paling mengganggu pada analisa dengan AAS.

   Tempat terjadi : Pada Sel sampel (nyala)

   Penyebab : Terjadinya reaksi kimia antara pengotor/pengganggu (kontaminan) dengan analit yang menghasilkan senyawa stabil secara thermal

   Senyawa stabil tersebut dapat berupa : ,

   1. Pembentukan garam ahuninat, silikat, phospat dan sulfat pada penentuan logam-logam terutama logam alkali tank. Contoh : pengaruh phospat pada penentuan Ca. Pada penggunaan nyala udara-asetilen senyawa phospat $Ca_2P_2O_7$ Tidak dapat terdisosiasi total, ketika konsentrasi phospat bertambah, absorbansi Ca berkurang. Contoh lain gangguan kimia adalah pengaruh garam-garam Ca pada absorbansi Mo. Pada kasus ini sebenarnya nyala yang bertemperatur tinggi (N_2O-asetilen) telah digunakan.
   2. Pembentukan senyawa refraktori Oxida (oxida yang sangat stabil) akibat reaksi antara gas oksigen dan atom analit pada nyala udara -asetilen.

      $Al , Fe + O_2 \rightarrow A1_2O_3 , Fe_2O_3$

Sr, Mg + O_2 → SrO, MgO

Ti, Va, Zr, B, U dan Tungsten + O_2 → refraktori oxida

Akibat : Pengurangan pembentukan atom-atom gas pada keadaan dasar, sehingga menurunkan absorbansi logam yang dianalisa (sensitifitas berkurang)

Solusi

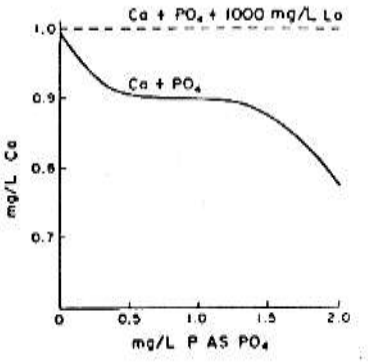
1. Penggunaan nyala yang lebih panas akan dengan mudah mendekomposisikan sampel. Seperti pada pembentukan senyawa $Ca_2P_2O_7$ dan refraktori oxida, dekomposisi dapat dilakukan dengan menggunakan nyala N_20-asetilen yang lebih panas daripada nyala udara-asetilen.
2. Penggunaan zat pembebas (releasing agent)

   Reaksi : M-X + R ↔ R-X + X

   Releasing agent (kation pesaing) akan lebih mudah bereaksi dengan interferent melepaskan analit. Releasing agen yang biasa digunakan adalah EDTA, La/Sr (sebagai nitrat/clorida), polyhidroxi alkohol.

   Contoh

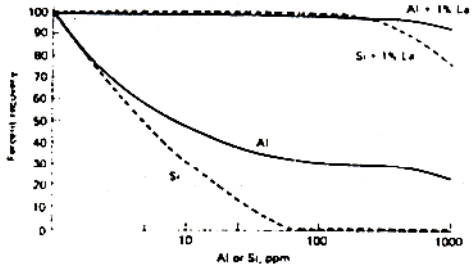
   La konsentrasi tinggi ditambahkan pada senyawa phospat ($Ca_2P_2O_7$) sehingga La akan mengikat phospat dan membebaskan Ca, seperti terlihat pada grafik di bawah



Interference of Phosphate on Calcium

Gambar. Interferensi fosfat pada Calcium

Hal ini dibuktikan pada hasil percobaan, yaitu dengan penambahan $SrC1_2$ diperoleh absorbansi Ca yang lebih tinggi.



Removal of chemical interferences. Al and Si both severely depress the absorption of Sr. Addition of La to the solution removes the interference by binding the Al and Si. (*Perkin-Elmer Corporation*.)

Gambar: Penghilangan Interferensi chemical

Keterangan : Gambar di atas memperlihatkan seberapa besar pengaruh pengganggu terhadap analisa . Penambahan La akan mengikat Al/Si dan melepaskan Sr.

Bisa juga digunakan EDTA untuk mengomplekskan Ca. Dalam nyala EDTA dapat dipecah sehingga Ca bebas.

Jika Nyala N_20-asetilen telah digunakan, maka penambahan releasing agent tidak perlu lagi.

Pada efek garam kalsium pada absorbansi Mo, untuk mengatasinya dapat ditambahkan Alumunium ke dalam larutan sampel

3. Dengan ekstraksi selektif yang dapat mengurangi zat pengganggu, sampai pada konsentrasi zat pengganggu yang tidak mengganggu. Bila perlu ekstraksi diulang untuk memurnikan sampel dari pengotor.
4. Menambah kecepatan aliran bahan bakar (membuat nyala kaya bahan bakar/fuel rich). Hal ini akan mengurangi pembentukan refraktori oksida.

2. Ionization Interference (Gangguan Interferensi)

Penyebab : Ionisasi atom gas.

Terjadi karena temperatur nyala mempunyai cukup energi untuk menyebabkan elektron lepas dari atom membentuk ion.

$$MX \xrightarrow[E]{} MX \xrightarrow[E]{} M^O + X^O$$

Larutan Partikel garam atom pada keadaan dasar

$$M^O \xrightarrow[E]{} M^+ + e^-$$

Hal ini terjadi karena temperatur nyala yang sangat tinggi.

Akibat : Atom-atom pada keadaan dasar berkurang sehingga mengurangi sensitifitas.

Terjadi pada unsur-unsur yang mempunyai potensial ionisasi rendah (Gol IA dan IIA) pada nyala udara-asetilen atau N_2O-asetilen. Unsur-unsur ini akan

mengalami ionisasi seperti Ba 80%-nya akan terionisasi pada nyala N_2O-asetilen Di bawah ini adalah % ionisasi dari unsur-unsur nada beberapa nyala N_2O-asetilen

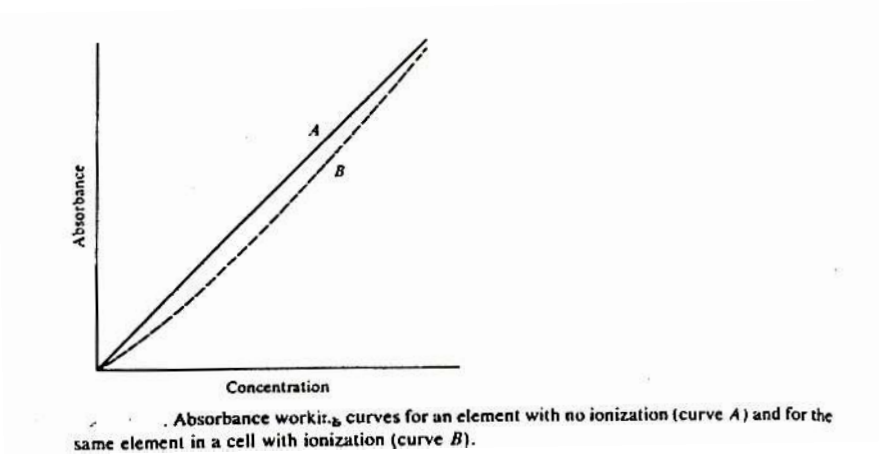
Dibawah ini adalah % ionisasi dari unsur-unsur pada beberapa nyala:

Tabel. % ionisasi dari unsur-unsur pada beberapa nyala

Element	Ionization Potential, eV	Air–Propane, 2200°K	Oxygen–Hydrogen, 2450°K	Oxygen–Acetylene, 2800°K	Nitrous Oxide–Acetylene, 3300°K
Lithium	5.391	<0.01	2.8	16.1	
Sodium	5.139	1.1	5.1	26.4	
Potassium	4.340	9.3	33.4	82.1	
Rubidium	4.177	13.8	45.1	88.8	
Cesium	3.894	28.6	71.0	96.4	
Beryllium	9.32	0	0	0	0
Magnesium	7.646	—	—	<0.01	6
Calcium	6.113	<0.01	1.0	7.3	43
Strontium	5.694	<0.01	2.8	17.2	84
Barium	5.211	1.9	8.8	42.3	88

Akibat : karena garis spektrum dari ion-ion unsur tidak terjadi pada λyang sama dengan garis spektrum atom unsur tersebut, maka ionisasi cenderung menurunkan absorbansi.

Ionisasi sangat bergantung pada konsentrasi analit Jika konsentrasi unsur bertambah, jumlah ionisasi unsur berkurang (kurva unsur-unsur yang mengalami ionisasi cenderug naik landai yaitu dengan bertambahnya konsentrasi ionisasi berkurang) seperti terlihat pada gambar di bawah:



. Absorbance working curves for an element with no ionization (curve *A*) and for the same element in a cell with ionization (curve *B*).

Gambar. Kurva absorbansi unsur tanpa ionisasi (kurva A) dan dengan ionisasi (kurva B) untuk unsur yang sama.

Solusi:

1. Penambahan excess garam-garam alkali (K, Na, Rb, Cs) klorida yang mempunyai potensial ionisasi lebih rendah ke dalam sampel dan standart untuk menekan ionisasi. Atom-atom yang lebl mudah terionisasi menyebabkan konsentrasi elektron besar dalam fasa uap. Elektron-elektron ini dengan aksi massa akan menekan ionisasi atom-atom yang dianalisa.

   Penambahan penekan (supressant) ini penting dalam analisa yang membutuhkan nyala yang tinggi seperti nyala N_2O-asetilen. Pada gambar di bawah memperlihatkan penekanan ionisasi Barium. Peningkatan absorpsi garis resonansi Ba dan penurunan absorpsi garis ion Ba. Penambahan Potassium memperlihatkan penambahan atom-atom pada

keadaaan dasar karena pembentukan ion ditekan.

Dengan naiknya konsentrasi Potassium yang ditambahkan, ionisasi semakin ditekan.

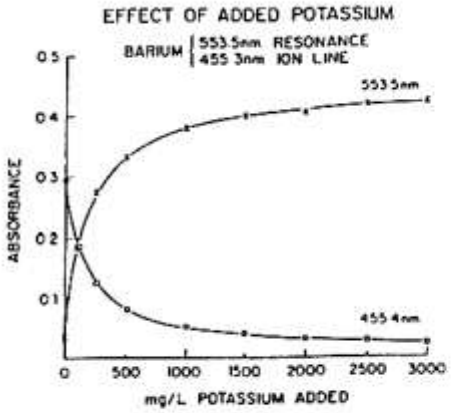


Figure 9.2
Ionization Interference Effect of Added Potassium

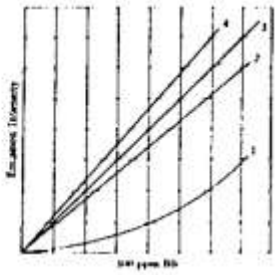


Figure 13–14 Suppression of rubidium ionization (1) in an acetylene-air flame by the addition of 500 (2), 1000 (3) and 2500 (4) ppm of potassium. [Reprinted from I. Rubeska, in J. A. Dean and T. C. Rains (eds.), *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. 1, Dekker, New York, 1969, p. 336. By courtesy of Marcel Dekker, Inc.]

Gambar. Kiri. Efek penambahan potasium terhadap interferensi ionsisasi

Kanan. Penekanan ionisasi rubidium oleh potassium (1) dalam nyala asetilen-udara dengan penambahan 500 (2), 1000 (3) dan 2500 (4) ppm .

Dengan naiknya konsentrasi potassium yang ditambahkan, ionisasi semakin ditekan.

Tabel, Penguatan rtelatif sinyal Cesium dengan penambahan logam alkali yang berbeda.

Relative Enhancement of Cesium Signal by Addition of Different Alkali Metals

Molar Concentration of the Added Element	Cs, 0.0001 *M* Solution			Cs, 0.001 *M* Solution		
	Li	Na	K	Li	Na	K
0.0001	103	105	150	100	100	100
0.001	119	145	444	100	105	125
0.01	170	352	1200	100	107	195
0.1	340	765	1980	105	140	290
1.0	780	1270	2260	150	205	325

SOURCE: N. S. Poluektov and R. A. Vitkun, *Zhur. Anal. Khim.*, 16, 260 (1961). All values pertain to a premixed air–acetylene flame.

Tabel di atas menggambarkan efek dari logam-logam alkali dalam menaikkan sinyal. Jika potensial ionisasi deionizer (supressant) kecil, maka dibutuhkan sejumlah kecilnya raja untuk menekan ionisasi analit.

2. Menggunakan nyala yang lebih dingin seperti nyala udara-propana , tapi gangguan kimia mungkin saja terjadi.

3. Matrix Interference

Penyebab : perbedaan sifat-sifat fisis seperti viskositas dan tegangan pengukpan antara sampel dan larutan standar. Hal ini disebabkan oleh karena sampel mengandung garam/asam yang brut, suhu yang berbeda atau karena pelarut yang berbeda antara sampel dan standart.

Bisa juga karena beda kecepatan dan efisiensi nebulization yang menyebabkan viskositas dan tegangan permukaan sampel dan viskositas berbeda.

Akibat : dapat memperkuat sinyal analit/sensitifitas atau sebaliknya.

1. Penambahan pelarut organik : memperkuat sensitifitas/sinyal analit.

Larutan dengan pelarut air yang berlebihan cenderung menyebabkan terjadinya interferensi, karena terbentuknya radikal-radikal yang tidak bisa dipecahkan atau bahkan membentuk oxida-oxida dengan logam. Efek mi bisa dikurangi dengan penambahan pelarut organik. Karena viskositas pelarut organik lebih kecil daripada air, sehingga dapat menurunkan

ukuran tetesan. Karena terjadinya penurunan tegangan permukaan inilah maka menambah kecepatan penguapan solvent yang diakibatkan oleh titik didih solvent yang berkurang.

2. Adanya kadar garam/asam yang tinggi menyebabkan sampel memiliki viskositas yang lebih besar dari standar sehingga menekan sinyal analit/mengurangi sensitifitas.

Solusi

1. Menyamakan komponen matrix antara standar dan sampel . Beberapa reagen yang ditambahkan pada sampel selama preparasi juga harus ditambahkan pada standart. Jika menggunakan pelarut organik, maka sampel dan standar harus menggunakan pelarut organik yang sama.
2. Dengan pengenceran sampel sampai efek-efek garam/asam yang larut terabaikan.
3. Sampel dan standart harus didinginkan sampai mencapai temperatur yang sama sebelum diinjeksikan.
4. Mengekstrak kation analit yang ditentukan dengan menggunakan pelarut (releasing agent) atau ion exchange. 5. Jika 1-5 tidak bisa mengatasi, metode adisi bisa digunakan.

Gambar dibawah memperlihatkan pengaruh viskositas pada sinyal absorbansL Penambahan methanol menambah sinyal absorbansi dengan adanya pengurangan viskositas larutan sehingga menambah jumlah sampel

yang masuk ke dalam nyala. Penambahan asam suifat membuat larutan lebih kental (viscous) dan menurunkan absorbansi.

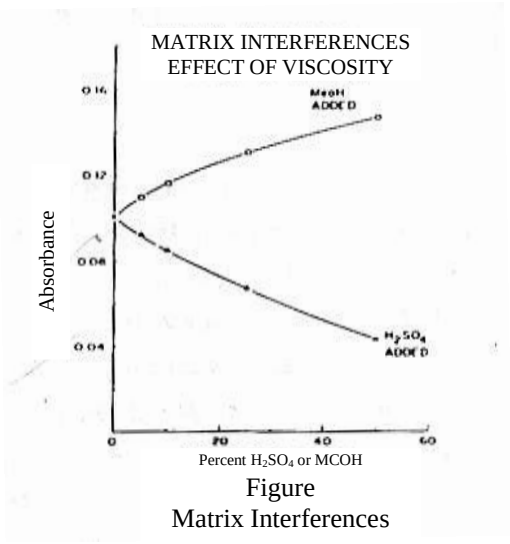


Figure
Matrix Interferences

Gambar. Interferensi matriks

Hal ini bisa dibuktikan dengan percobaan. Dengan penambahan ethanol 50 % maka absorbansi Ca menjadi bertambah.

4. Spektral Interference (Gangguan Spektrum)

Penyebab : - Terdapat garis-garis spektr un yang sangat berdekatan antara garis spektrum analit dengan garis spektrum unsur atau pita moiekul yang tidak ditentukan sehingga gagal dipisahkan oleh monokromator sehingga akan dibaca seluruhnya oleh detektor.

- Keterbatasan kemampuan monokromator untuk memisahkan

garis spektrum analit dan unsur-unsur lain.

Akibat : Hasil analisa yang lebih besar (karena adanya kontribusi unsur /molekul lain)

Biasa Terjadi pada : Penggunaan lampu multi elemen

Contoh : Garis-garis spektrum ini saling berdekatan sehingga jika dalam sampel terdapat unsur-unsur ini bisa menyebabkan terjadinya gangguan spektrum Garis spektrun Triplet Mg pada 403,1 ; 403,3 ; 403,5 nm: Ga pada 403,3 nm: Duplet K pada 404,4 ; 404,7nm dan Pb pada 405,8 nm . Demikian juga dengan garis spektrum : Th dan Mg pada 285,2 nm, Ca dan Os pada 290,9 run, Ge dan Ca pada 422,7 nm. Pita spketrum melebar dari Ca(OH)2 antara 543 - 622 nm terinterferensi dengan duplet Na pada 589,0 dan 589,6 nm dan Ba pada 553,6 nm. Juga garis spektrum Mg pada 285,21 nm terinterferensi dengan Na pada 285,28 nm.

Solusi

1. Penggunaan lampu single elemen
2. Menggunakan slit monokromator yang lebih sempit
3. Memilih panjang gelombang garis spektrum yang lain yang tidak overlap, contoh garis absorpsi Vanadium *pada* 3082,11 A° berinterferensi dengan garis absorpsi Alumunium pada 3082,15 A° , dengan memilih garis alumunium pada 3092,7 A° maka interferensi dapat dihindari.
4. Memodulasi amplitudo sumber radiasi (memodulasi sumber radiasi sehingga dapat dibedakan dengan emisi sumber-sumber lain. Dengan

demikian sinyal dari flame yang tidak dimodulasi ditolak)

5. Dengan mengekstraksi pelarut untuk mengisolasi analit.

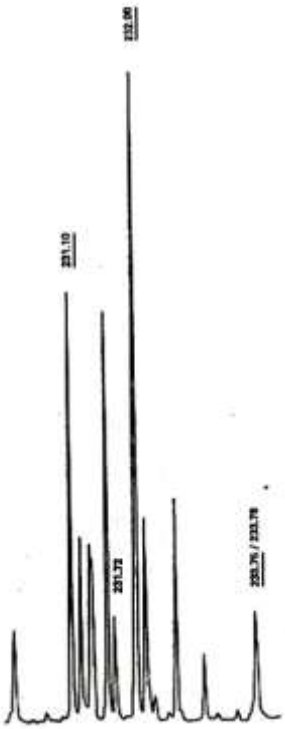


Figure Spectral output of a nickel hollow-cathode lamp: ground state transitions are underlined. [Courtesy of Varian-Techtron.]

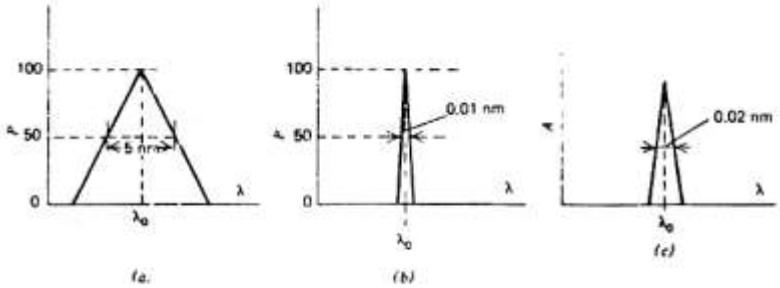


Fig. (a) Emission band from a continuous source with a monochromator; (b) emission from a hollow-cathode lamp; (c) corresponding absorption line.

Gambar Kiri. Output spektral lampu HCL nickel; transisi ground state (dasar) digaris bawahi.

Kanan: a. Pita emisi dari sumber kontinyu dengan monokromator

b. Emisi dari HLC

c. Garis absorpsi yang berhubungan

5. Background Absorption (Absorpsl Background)

Penyebab : 1. Penghamburan cahaya hollow cathode oleh partikel-partikel gas

dalam nyala.

2. Absorpsi molekular (pita lebar) yang tidak stabil secara thermal cahaya hollow cathode oleh molekul-molekul dalam nyala.

Contoh : absorbsi/penghamburan oxida-oxida, hidroksida (seperti $Ca(OH)_2$, SrO), molekul hidrogen, OH radikal, atom dari bagian-bagian fragmen molekul pelarut.

Akibat : Cahaya yang diteruskan menjadi berkurang maka absorbsi sinyal bertambah.

Solusi

1. Penggunaan nyala temperatur yang lebih tinggi yang dapat memecahkan zat-zat pengabsorpsi molekular (lihat solusi gangguan kimia)
2. Penggunaan "background correction" yaitu suatu sumber continuum lampu deuterium arc dengan panjang gelombang UV, atau lampu Tungsten-iodida dengan panjang gelombang vissbel.

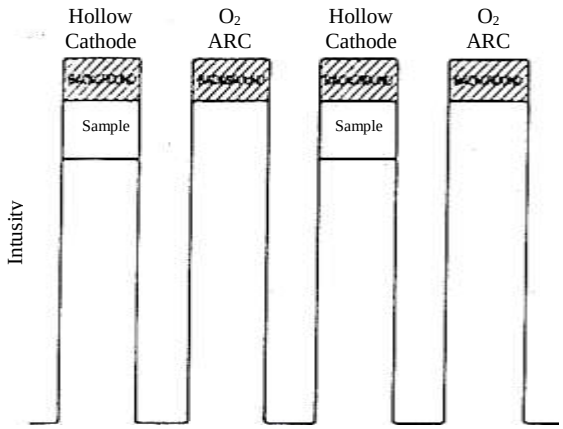


Figure
Continuum Source Background Correction

Gambar. Koreksi background sumber kontinyu.

panjang gelombang yang sama yang digunakan untuk mengukur absorpsi atom. Dengan sistem ini, cahaya dari sumber utama (hollow cathode) dan dari sumber continuum dilewatkan bergantian melewati nyala. Unsur yang ditentukan akan mengabsorpsi cahaya dari hollow cathode raja, sedang background mengabsorpsi kedua sinar. Sehingga kalau perbandingan kedua cahaya tersebut diukur secara sinar elektronis, effek dari "background absorpstion" bisa dihilangkan.

6. Emission Interference (Gangguan Emisi)

Penyebab : Konsentrasi analit yang tinggi sehingga sinyal emisi masuk ke dalam bandpass spektrum yang digunakan.

Contoh : Ba dalam nyala oksigen-aseilen. Peristiwa ini terjadi karena "elektronik noise" photomultiplier sebanding dengan total sinyal yang mengenainya, walaupun hanya sinyal absorpsi termodulasi yang diukur.

Akibat : kesalahan analisa (mengurangi jumlah absorbansi)

Solusi

1.. Pengurangan lebar slit

2. Menaikkan arus lampu

3. Mengencerkan sampel.

4. Menggunakan nyala yang lebih dingin

Teknik Analisa Absorpsi Atom[15)]

Ditail praktis yang harus diperhatikan untuk melakukan analisa berdasarkan absorpsi atom nyala atau elektrotermal.

Preparasi Sampel.

Satu kelemahan metode spektroskopi nyala adalah kebutuhan sampel yang harus dimasukkan ke dalam sumber eksitasi (*exitation source*) dalam bentuk larutan, sebagian besar yang lain adalah air. Payahnya, banyak bahan material yang menarik, seperti tanah, jaringan hewan, tanaman, produk-produk petroleum (minyak) dan mineral-mineral tidak sempurna larut dalam pelarut yang umum, dan dibutuhkan *treatment* pendahuluan yang ekstensif untuk memperoleh larutan analit dalam bentuk yang siap untuk diatomisasi. Bahkan, tahapan dekomposisi dan pelarutan seringkali memakan waktu yang lebih lama dan pemasukan (*introduce*) lebih *error* daripada pengukuran spektroskopi sendiri.

Dekomposisi material-material seperti yang disebut di atas biasanya membutuhkan *treatmen* sampel yang keras pada temperatur tinggi sehingga berpotensi kehilangan analit oleh penguapan atau sebagai partikulat dalam asap. Terlebih lagi, reagen-reagen yang digunakan dalam dekomposisi sampel seringkali menjadi sumber bermacam *interferensi* kimia dan spektral. Sebagai tambahan, analit yang ada dalam reagen adalah sebagai pengotor, Jika tanpa perlakukan yang sangat teliti, seringkali dalam analisa *trace* (runut), reagen-reagen merupakan sumber yang lebih besar analit daripada sampel itu sendiri[-situasi yang dapat menyebabkan kesalahan serius walau dengan koreksi blanko sekalipun.

Beberapa metode yang umum digunakan untuk dekomposisi dan pelarutan sampel untuk metode absorpsi atomik meliputi *treatmen* dengan asam-asam mineral panas, seperti asam-asam sulfat, nitrat atau perklorat (pengabuan basah); pembakaran dalam bom oksigen atau tempat yang lebih tertutup lainnya untuk mencegah kehilangan analit; pengabuan pada temperatur tinggi dan *fusi* (gabungan) temperatur tinggi dengan reagen-reagen seperti oksida borat, sodium karbonat, sodium peroksida, atau potasium pirosulfat.

Salah satu keuntungan atomisasi elektrotermal adalah beberapa material dapat diatomisasi secara langsung jadi menghindari tahapan pelarutan. Sebagai contoh sampel-sampel cairan seperti darah, produk-produk minyak, dan pelarut-pelarut organik dapat secara langsung dipipet ke dalam *furnace* untuk pengabuan dan atomisasi. Sampel padat, seperti daun tanaman, jaringan hewan, atau beberapa substansi anorganik dapat ditimbang secara langsung ke dalam *atomiser* tipe cangkir (*cup*) atau ke dalam *boats tantalum* untuk dimasukkan ke dalam *furnace* jenis tabung. Kalibrasi biasanya sulit dilakukan dan membutuhkan standard-standard yang memperhitungkan komposisi sampel.

Pelarut Organik

Pada awal perkembangan AAS diketahui bahwa penguatan puncak absorpsi dapat diperoleh dari larutan yang mengandung alkohol dengan berat molekul rendah, ester-ester atau keton-keton. Efek dari pelarut organik sangat besar, hal ini disebabkan oleh naiknya efisiensi *nebulise* (pengabutan); penurunan tegangan permukaan larutan sehingga menghasilkan ukuran butir yang lebih kecil sehingga menambah jumlah sampel yang mencapai nyala. Selain itu, penguapan pelarut

yang lebih cepat mungkin juga berkontribusi terhadap efek tersebut. Perbandingan bahan bakar (*fuel*) terhadap oksidan yang digunakan harus lebih kecil untuk mengakomodasi adanya penambahan material organik dari pelarut organik. Dampaknya hal ini akan menurunkan temperatur nyala dan menambah kemungkinan interferensi kimia (*chemical).*

Aplikasi analisa paling penting dari pelarut organik pada spektroskopi nyala adalah penggunaan pelarut yang tidak larut seperti metil isobutil keton untuk mengekstrak kelat ion-ion logam. Ekstrak yang dihasilkan kemudian dinebulisasi (dikabutkan) secara langsung ke dalam nyala. Oleh karena itu, sensitifitasnya naik tidak hanya karena penguatan puncak (*peaks*) absorpsi yang disebabkan oleh pelarut tapi juga oleh kenyataan bahwa untuk banyak sistem hanya sedikit volume larutan organik yang dibutuhkan untuk memidahkan ion logam secara kuantitatif dari larutan air dengan volume yang banyak. Prosedur ini mempunyai keuntungan tambahan yaitu komponen *matriks* yang tertinggal di pelarut air paling sedikit; hasilnya adalah seringkali terjadi penurunan *interferensi*. Agen-agen pengkelat termasuk diantaranya adalah ammonium pirolidin ditiokarbamat; difenil tiokarbazon (ditizon), 8-hidroksiquinolin dan asetil aseton.

Kurva kalibrasi.

Dalam teori, absorpsi atomik haruslah mengikuti hukum Lambert Beer. Persamaan di bawah ini memperlihatkan absorbansi secara langsung sebanding dengan konsentrasi.

$A = \varepsilon bc$ di mana ε mempunyai satuan $Lmol^{-1}cm^{-1}$

Faktanya, naiknya (*departure*) dari *linearitas* seringkali terjadi dan sangat naif jika melakukan analisa absorpsi atomik tanpa menentukan linerar atau tidaknya secara eksperimental. Jadi secara periodik, suatu kurva kalibrasi yang meng*cover* range konsentrasi dalam sampel harus dibuat. Disisi lain jika kita menggunakan pengukuran larutan satu standart setiap analisa, jumlah variabel tak terkontrol dalam pengukuran atomisasi dan absorbansi cukup besar (akan lebih baik jika menggunakan dua standart yag mampu membaca konsentrasi analit. Deviasi standart dari kurva kalibrasi *original* dapat kemudian digunakan untuk mengoreksi hasil analisa.

Metode Adisi Standard.

Metode adisi standart adalah metode khusus yang digunakan untuk menganalisa sampel kompleks seperti sampel yang mengandung efek matriks yang besar. Metode standar adisi dapat dilakukan dengan beberapa bentuk. Satu yang paling umum adalah melibatkan penambahan satu atau lebih suatu seri larutan standar yang meningkat kepada larutan sampel dengan ukuran yang sama. Proses ini sering disebut sebagai *spiking* sampel. Masing-masing sampel kemudian diencerkan menjadi volume tertentu sebelum pengukuran. Jika jumlah sampelnya terbatas, adisi standart dapat dilakukan dengan penambahan berurutan larutan standart yang menaik kepada satu volume sampel yang tidak diketahui. Pengukuran dilakukan pada original sampel dan pada sampel yang telah ditambahi standar. Dalam sebagian besar versi metode adisi standar, matriks sampel mendekati identik setelah penambahan, perbedaannya hanya konsentrasi analit, atau dalam kasus yang melibatkan penambahan suatu ekses reagen analitis,

konsentrasi reagen. Konstituent yang lain dari reaksi campuran ini haruslah identik (sama) karena standsar dibuat dalam larutan sampel.

Asumsikan beberapa larutan sampel Vx dari larutan yang tidak diketahui dengan konsentrasi cx dipindahkan ke labu volume dengan volume Vt. Kepada masing-masing labu ditambahkan volume yang bervariasi Vs mL dari larutan standar dari analit yang telah diketahui konsentrasinya cs. Reagen yang sesuai kemudian ditambahkan dan masing-masing larutan diencerkan sampai volume. Pengukuran instrumentasi kemudian dilakukan kepada larutan ini dan menghasilkan respon S. Jika respon sebanding dengan konsentrasi maka metode adisi standar dapat ditulis:

$$S = \frac{kV_s c_s}{V_t} + \frac{kV_x c_x}{V_t}$$

Dimana k adalah kosntanta. Suatu plot S sebagai fungsi Vx adalah garis lurus :

$$S = mV_s + b$$

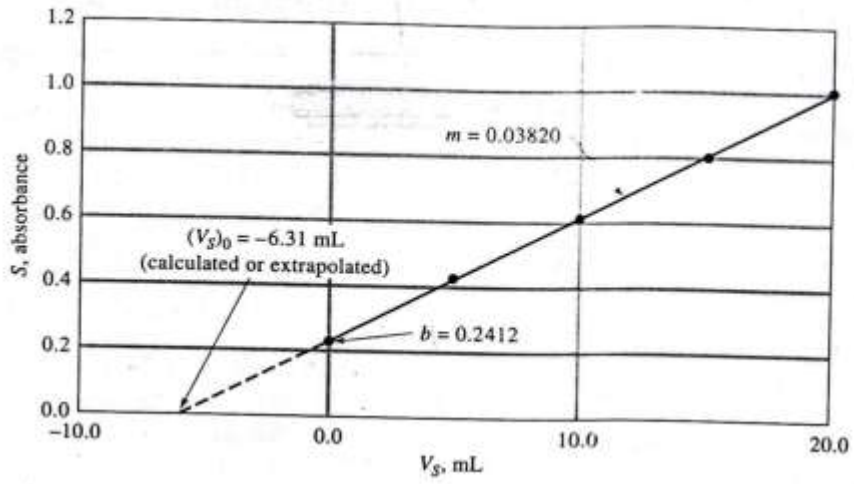
Dimana slop m dan intersep b diperoleh dari:

$$m = \frac{kc_s}{V_t}$$

dan

$$b = \frac{kV_X c_x}{V_t}$$

Seperti yang terlihat pada gambar di bawah ini.



Gambar . kalibrasi linier untuk metode standar adisi. Konsentrasi larutan yang tidak diketahui dapat dihitung dari slope m dan intersep b, atau dapat ditentukan dengan ekstrapolasi seperti yang dijelaskan dalam teks

Analisa lest-square dapat digunakan untuk menentukan m dan b; c_x dapat kemudian diperoleh dari perbandingan dua kuantitas ini dan diketahui nilai c_x, V_x, V_s

Nilai standar deviasi c_x dapat diperoleh dengan asumsi ketidakpastian c_x, V_x, V_t diabaikan terhadap standar deviasi m dan b. Hasil Variansi relatif $(\frac{s_c}{c_x})^2$ merupakan jumlah variansi relatif m dan b.

$$(\frac{s_c}{c_x})^2 = (\frac{s_m}{m})^2 + (\frac{s_b}{b})^2$$

Dimana s_m adalah standar deviasi slope dan s_{mb} adalah standar deviasi dari intersep. Dengan melakukan akar dua persamaan ini menjadi:

$$s_{c=}\ c_x\sqrt{(\frac{s_m}{m})^2 + (\frac{s_b}{b})^2}$$

Alternatifnya, plot data secara manual dapat dilakukan dan bisa diekstrapolasi ke kiri dari aslinya seperti garis putus-putus Gambar 1-8. Perbedaan antara volume

standar yang ditambahkan pada origin (nol) dan nilai volume pada instersep x (V_x) adalah volume reagen standart yang sebanding dengan jumlah analit dalam sampel. Intersep x berhubungan dengan respon instrumen yang nol, sehingga bisa kita tuliskan sebagai berikut:

$$S = \frac{kV_s c_s}{V_t} + \frac{kV_x c_x}{V_t} = 0$$

Dengan memecahkan persamaaan di atas, kita peroleh:)

$$c_x = -\frac{(V_s)_0 c_x}{V_x}$$

Contoh\10 mL larutan sampel air alam dipipet ke dalam labu erlenmeyer 50 mL . Sebanyak 0, 5, 10, 15 dan 20 mL larutan satandart yang mengandung 11 ppm Fe^{3+} ditambahkan ke padsa masing-masing , diikuti dengan penambahan ekses $Fe(SCN)^{2+}$. Setelah diencerkan sampai tanda batas, respon instrumen S untuk masing-masing lima larutan trersebut, diukur dengan kolorimeter, dimana ditemukan 0,24, 0,427, 0.621. 0.809, dsan 1.009. (a) Berapa konsentrasi Fe3+ dalam larutan sampel. (b) hitung standar deviasi dari slope dan intersep dan standar deviasi untuk konsentrasi Fe^{3+}.

(a). Dalam soal ini, c_x = 11,1 ppm, V_x= 10 mL dan V_t. Suatu polit data Gambar 1-8 ($S = 0.0382V_S + 0.2412$

Mensubstusi ke dalam persamaan diperoleh;\

$c_x = \frac{0.2412\ x\ 11.1_s}{0.0382\ x\ 10} = 7.01\ ppm$ Fe^{3+}.

Nilai ini ditentukan dengan ekstrapolasi grafik seperti yang digambarkan. Nilai ekstrapolasi menngambarkan volume reagen yang merepresentasikan respon instrumen yang nol, dalam soal ini adalah -6.31 mL. Konsentrasi analit yang tidak

diketahui dalam sampel asli kemudian dihitung sebagai berikut:

$c_x = -\frac{(V_s)_0 c_x}{V_x} = \frac{6.31\ mL\ x\ 11.1\ ppm}{10\ mL} = 7.01\ ppm$ Fe^{3+}.

b) Persamaan a1-35 dan a-36 memberikan standar deviasi intersep dan slope. Jadi

$s_b = 3.8\ x\ 10^{-3}$ dan $s_m = 3.1\ x\ 10^{-4}$

Dengan mensubstitusikan ke dalam persamaan 1-12 memberikan

$s_{c=}\ 7.01\sqrt{(\frac{3.8\ x\ 10^{-3}}{0.2412})^2 + (\frac{3.1\ x\ 10^{-4}}{0.0382b})^2} = 0.12\ ppm$ Fe^{3+}

Untuk.menyingkat waktu atau sampel, dimungkinkan juga untuk melakukan analisa adisi standar dengan menggunakan hanya dua penambahan sampel. Penambahan tunggal V_s mL standar kepada satu atau dua sampel sehingga kita bisa tuliskan sbb:

$$S_1 = \frac{kV_x c_x}{V_t}$$

$$S_2 = \frac{kV_x c_x}{V_t} + \frac{kV_s c_s}{V_t}$$

Dimana S_1 dan S_2 adalah sinyal analitis dari sampel yg dilarutkan dan sampel plus standart, dengan membagi kedua persamaan dengan persamaan pertama diperoleh

$$c_x = \frac{S_1 c_s V_s}{(S_2 - S_1)V_x}$$

Metode standar internal.

Suatu standar internal adalah substansi yang ditambahkan dalam jumlah yang konstan kepada semua sampel, blanko dan standard kalibrasi dalam suatu analisis. Ini bisa merupakan konstituen mayor dari sampel dan standar yang ada dalam jumlah yang cukup.besar dimana konsentrasi nya dapat diasumsikan sama dalam

semua golongan. Kalibrasi melibatkan plotting ratio sinyal analitis terhadap sinyal standar internal sebagai fungsi konsentrasi analit dari standar. Rasio ini untuk sampel kemudian digunakan untuk memperoleh konsentrasi analitnya dari kurva kalibrasi.

Suatu standart.internal,.jika perlu dan digunakan, dapat mengkompensasi beberapa jenis eror random dan sistematis. Jadi, jika sinyal analit dan standar internal merespon secara proporsional terhadap random instrumen dan fluktuasi metode, rasio sinyal-sinyal ini independent terhadap fluktuasi ini. Jika dua sinyal dipengaruhi oleh cara yang sama oleh efek matrik, kompensai efek-efek ini juga terjadi. Dalam contoh itu dimana standar internal adalah kosntituent mayor sampel dan standar, kompensasi eror yang timbul dalam preparasi sampel, pelarutan dan clenup bisa juga terjadi.

Kesulitan terbesar dalam mengaplikasi metode standar internal adalah menemukan substansi yang cocok sebagao internal standar dan memasukkannya ke dalam sampel dan standar dengan reproduksibel. Internal standar haruslah memberikan sinyal yang mirip dengan analit tapi cukup berbeda sehingga dua sinyal tersebut bisa dibedakan dengan instrumentasi. Internal standar haruslah diketahui bebas dari matriks sampel sehingga hanya menambah kepada standar.
Sebagai contoh litium merupakan internal standar yang baik untuk penentuan sodium dan kalium dalam serum darah karena memiliki sifat yang mirip dengan ke dua analit tersebut, namun tidak terjadi secara alami dalam darah.

Sebagai contoh, metoda standar internal seringkali digunakan dalam penentuan unsur runut dalam logam dengan spektoskopi emisi. Penentuan ppm

antimoni dan timbal putih (tin) dalam timbal hitam (lead) yang digunakan dalam pabrik baterai penyimpan (aki), relatif garis (line) yang kuat dari masing-masing konstituent minor bisa dibandingkan terhadap intensitas garis yang lemah dari timbal. Biasanya rasio ini kurang dipengaruhi oleh variabel-variabel yang muncul akibat sampel dipaksa mengeluarkan emisi. Pengembangan internal standar yang baru, harusnya memverifikasikan (memastikan) bahwa perubahan konsentrasi analit tidak berpengaruh terhadap intesitas sinyal yang dihasilkan dari standar internal. Supaya prosedur ini sukses, waktu dan upaya diperlukan dalam pembuatan seri sanpel timbal yang murni yang mengandung kosentrasi yang tepat diketahui dari antimoni dan tin.

Aplikasi AAS.

AAS sensitif untuk penentuan kuantitatif lebih dari 60 unsur logam atau *metalloid*. Garis resonasni untuk unsur-unsur non metalik biasanya terletak di bawah 200 nm, jadi menghindarkan dari penentuannya cukup mudah, yaitu dengan nonvakum spektrofotometer.

Limit deteksi

\Kolom dua dan tiga tabel 9.3 memberi informasi limitr deteksi sejumlah unsur umum dengan absorpsi atomik nyala dan elektrotermal. Untuk tujuan pembanding, limit deteksi untuk bebreapa prosedur atomik lainnya juga disebutkan. Sedikti perbedaan nilai-nilai yang disebutkan tidaklah signifikan. Jadi pangkat mungkin berarti, namun faktor 2 atau 3 kali tentulah tidak berarti.

Untuk banyak elemen, limit detgeksi AAS dengan atomisasi terletak dalam range 1 sampai 20 ng/mL atau 0.001 sampai 0.002 ppm; untuk atomisasi elektrotermal, 0.002 sampai 0.01 ng/mL atau $2x10^{-6}$ sampai $1x10^{-5}$ ppm. Dalam sedikit kasus, limit deteksi limit deteksi di luar range terjadi.

Akurasi.

Di bawah kondisi biasa, relatif eror yang berasosiasi dengan analisa absorpsi nyala sekitar 1 sampai 2%. Dengan perhatian khsus, besaran ini dapat diturunkan sampai sepersepuluh persen. *Eror* yang terjadi dengan atomisaasi elektrotermal biasnya melebihi flame dengan faktor 5 sampai 10 kali.

Tabel 1. Limit Deteksi beberapa unsur dalam beberapa metode pengatoman

Unsur	AAS nyala	AAS elektrotermal	AES flame	AES ICP	AFS Flame
Al	30	0.005	5	2	5
As	100	0.02	0.0005	40	100
Ca	1	0.02	0.1	0.02	0.001
Cd	1	0.0001	800	2	0.01
Cr	3	0.01	4	0.3	4
Cu	2	0.002	10	0.1	1
Fe	5	0.005	30	0.3	8
Hg	500	0.1	0.0004	1	20
Mg	0.1	0.00002	5	0.05	1
Mn	2	0.0002	5	0.06	2
Mo	30	0.005	100	0.2	60
Na	2	0.0002	0.1	0.2	-
Ni	5	0.02	20	0.4	3
Pb	10	0.002	100	2	10
Sn	20	0.1	300	30	50

V	20	0.1	10	0.2	70
Zn	2	0.0005	0.0005	2	0.02

- ✓ AAS = atomic absorption spectroscopy
- ✓ AES= Atomic emission spectroscopy
- ✓ AFS= Atomic fluorence spectroscopy
- ✓ ICP= Inductively Couple plasma

7.2. Kesimpulan

Walaupun interferensi pada AAS dapat diatasi dengan metode sederhana akan tetapi pengetahuan tentang gangguan ini sangat penting, apalagi 19 dari 50 unsur mengalami efek interferensi lebih besar dari 10 % (Hersyey & Keliken). Interferensi (gangguan) kimia, ionisasi dan emisi mengurangi jumlah absorpsi analit, sedang interferensi spektrum, absorpsi background menaikkan jumlah absorbansi. Sementara matrix bisa keduanya

DAFTAR PUSTAKA

1. Anonim," Spektofotometri Serapan Atom", Lokakarya Nasional, UGM Press, 132-143
2. Braun, R D, 1985, "Introduction to Chemical Analysis", Mc. Graw Hill Book, 241- 243
3. Elmer, Perkin, " AAS PE-31 10", 13-95
4. Ewing, G,1975" Instrumental Methods of Chemical Analysis",Mc.Graw Hill Book, Kogakusha, 149-161
5. Haswell, S.J.,1991,"Atomic Absorption Spectrometry',Theory,Design and Application,p. 120-125
6. Hendayana,S dkk. ,1994," Kimia Analitik Instrumen", I th,IKIP Semarang Press, 231 -239
7. Khopkar,S.M.,"Konsep Dasar Kimia Analitik, 1990, UI Press, Jakarta, 275-288
8. Nugroho, Adi dkk," Laporan Resmi Praktikum Kimia Analisa Instrumentasi', Lab. KA Jurusan Kimia FMIPA, 1996
9. Pecsok,dkk 1976," Modem Methods of Chemical Analysis', Wadsword Company, 247-259
10. Sneddjon,J,"1991,"Sample Introduction in Atomic Spectroscopy, p. 98-113
11. Skoog,D,1980," Principle of Instrumental Analysis', 2 nd, Holt Sounders International Edition, Japan, 301 -312
12. Vogel,1989," Quantitative Chemical Analysis', John W & Sons, New York,

779-800

13. Willard, Merit," 1974," Instrumental Methods of Analysis, 5 th Edition, p. 371-376
14. Willard, Merit,dkk," Instrumental Methods of Analysis",7 th , Wadsword Publishing Company, p. 230 – 253
15. Skoog,D, Holler, F.J., Nieman, T.A., 1992," Principle of Instrumental Analysis', 5 nd, Holt Sounders International Edition, Japan, 223-225