

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Mineral sulfida

Mineral Sulfida merupakan mineral hasil persenyawaan langsung antara unsur tertentu dengan sulfur (belerang), seperti besi, perak, tembaga, timbal, seng dan merkuri. Beberapa dari mineral sulfida ini terdapat sebagai bahan yang mempunyai nilai ekonomis, atau bijih, seperti “pirit” (FeS_3), “*chalcocite*” (Cu_2S), “*galena*” (PbS), dan “*sphalerit*” (ZnS). Mineral sulfida atau dikenal juga dengan nama sulfosalt ini terbentuk dari kombinasi antara unsur tertentu dengan sulfur (belerang). Pada umumnya unsur utamanya adalah logam (metal) (Kirk dan Othmer, 1993).

Pembentukan mineral kelas ini pada umumnya terbentuk di sekitar wilayah gunung api yang memiliki kandungan sulfur yang tinggi. Proses mineralisasinya terjadi pada tempat-tempat keluarnya atau sumber sulfur. Unsur utama yang bercampur dengan sulfur tersebut berasal dari magma, kemudian terkontaminasi oleh sulfur yang ada disekitarnya. Pembentukan mineralnya biasanya terjadi dibawah kondisi air tempat terendapnya unsur sulfur. Proses tersebut biasanya dikenal sebagai alterasi mineral dengan sifat pembentukan yang terkait dengan hidrotermal (air panas).

Sulfida merupakan mineral yang sangat penting dalam industri dan merupakan bijih utama dari tembaga, seng, timbal, airaksa, bismut, kobal, arsen, antimon, nikel dan logam bukan-besi yang lainnya. Mineral sulfida ini juga termasuk mineral-mineral pembentuk bijih (ores). Dan oleh karena itu, mineral-mineral sulfida memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi. Khususnya karena unsur utamanya umumnya adalah logam. Pada industri logam, mineral-mineral sulfida tersebut akan diproses untuk memisahkan unsur logam dari sulfurnya.

Beberapa ciri mineral sulfida adalah memiliki kilap logam karena unsur utama umumnya logam, berat jenis yang tinggi dan memiliki tingkat atau nilai kekerasan yang rendah. Hal tersebut berkaitan dengan unsur pembentuknya yang bersifat logam.

Beberapa contoh mineral sulfida yang terkenal adalah *pyrite* (FeS_3), *Chalcocite* (Cu_2S), *Galena* (PbS), *sphalerite* (ZnS) dan *proustite* (Ag_3AsS_3). Dan termasuk juga didalamnya *selenides*, *tellurides*, *arsenides*, *antimonides*, *bismuthinides* dan juga *sulfosalt* (Ongki, 2012).

II.2 Keberadaan Tembaga (Cu), Seng (Zn)

II.2.1 Tembaga

Tembaga adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Cu dengan nomor atom 29 dan berat atom 63,54 dengan kerapatan 8,92 g/cm^3 . Tembaga murni akan mencair pada suhu 1083°C dan akan mejadi uap atau mendidih pada suhu 2567°C pada tekanan normal.

Tembaga merupakan konduktor panas dan listrik yang baik. Tembaga murni sifatnya halus dan lunak, dengan permukaan berwarna jingga kemerahan. Tembaga dicampurkan dengan timah untuk membuat perunggu. Di dalam tubuh, tembaga biasanya ditemukan di bagian hati, otak, usus, jantung, dan ginjal. Konsentrasi tembaga pada bijih-bijih yang ada rata-rata hanya 0,6%, kebanyakan bijih komersial yang ada adalah sulfida seperti kalkopirit (CuFeS_2) atau kalkosit (Cu_2S) (Khopkar, 1990).

Ketersediaan Cu dalam tanah; Cu dapat berperan sebagai unsur hara mikro dan juga sebagai logam berat. Tingkat ketersediaan unsur hara mikro (Cu) bagi tanaman sangat tergantung pada pH tanah, proses oksidasi-reduksi, adanya unsur yang berlebihan dan bahan organik tanah. Pada tanah yang ber-pH rendah atau bersifat masam, beberapa unsur mikro lebih banyak tersedia terutama dalam bentuk kation diantaranya Fe, Mn, Zn dan Cu. Bila pH tanah naik maka bentuk ion dari kation tersebut berubah menjadi hidroksida/oksida yang tidak tersedia bagi tanaman. Ketersediaan unsur Cu dalam tanah sekitar 0,1 – 4 ppm.

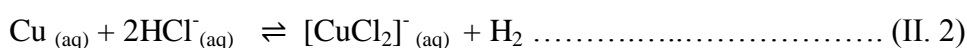
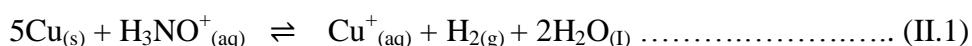
Keberadaan unsur tembaga di alam dapat ditemukan dalam bentuk logam bebas, akan tetapi lebih banyak ditemukan dalam bentuk persenyawaan. Tembaga dalam kerak bumi diperkirakan sekitar 70 bagian per sejuta dalam kerak bumi. Dalam aplikasinya kebanyakan tembaga digunakan untuk peralatan listrik (60%);

konstruksi seperti atap dan pipa (20%); mesin industri (15%) (Newton dan Edgar, 2010).

II.2.2 Persenyawaan Tembaga Dengan Unsur Lain

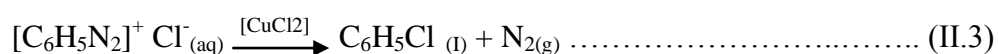
a) Tembaga (I)

Pada dasarnya tembaga bukanlah logam reaktif, namun ini dapat diserang oleh asam-asam pekat. Secara khusus, asam bereaksi dengan asam hidroklorida pekat mendidih dan menghasilkan larutan tak berwarna dan gas hydrogen. Ion tembaga (I) yang terjadi dengan ion klorida segera membentuk ion kompleks tak berwarna diklorokuprat (I), $[\text{CuCl}_2]^-$. Tahap reaksi kedua inilah yang diduga berlangsung sangat cepat sehingga memicu tahap reaksi pertama seperti berikut ini:

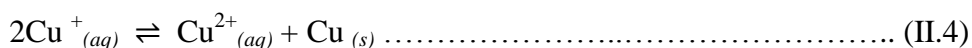


Jika larutan ini dituangkan ke dalam air suling bebas udara, diperoleh endapan putih tembaga (I) klorida menurut persamaan reaksi (Sugiyarto dan Suyatni, 2010).

Tembaga klorida harus segera dipisahkan, dicuci dan disimpan bebas udara, sebab interaksi dengan udara uap air akan menghasilkan tembaga (II). Dalam kimia organik, diklorokuprat (I) digunakan untuk mengubah benzena dianzonium klorida menjadi kloro benzena menurut reaksi sandmayer:



Pada umumnya, senyawa tembaga (I) tidak berwarna atau putih, karena ion ini mempunyai konfigurasi elektronik penuh $3d^{10}$. Dalam larutan air, ion tembaga (I) terhidrat tidak stabil dan mengalami disproporsional menjadi ion tembaga (II).

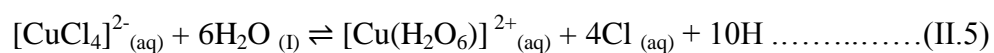


b) Tembaga (II)

Tembaga membentuk senyawa dengan tingkat oksida +1 dan +2, namun hanya tembaga (II) yang stabil dan mendominasi dalam larutan air. Dalam larutan

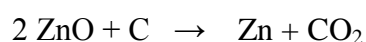
air, hampir semua garam tembaga (II) berwarna biru, yang karakteristik dari warna ion kompleks koordinasi $6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Kekecualian yang terkenal yaitu tembaga (II) klorida yang berwarna kehijauan oleh karena ion kompleks $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ yang mempunyai bangun geometri dasar tetrahedral dan bujur sangkar bergantung pada kation pasangannya (Sugiyarto dan Suyatni, 2010).

Dalam larutan encer ia berwarna biru oleh karena pendesakan logam Cl^- oleh ligan H_2O . Oleh karena itu, jika warna hijau ingin diperhatikan, kedalam larutan pekat CuCl_2 dalam air tambahkan ion senama Cl^- dengan menambahkan padatan NaCl pekat atau gas.



II.2.3 Seng

Seng adalah unsur dengan nomor atom 30 dan memiliki berat atom 65,4 g/mol. Memiliki karakter warna unsur logam putih kebiruan yang biasa juga dijumpai pada spalerit atau *Zink blende* (ZnS). Secara kimia seng adalah logam yang reaktif, bergabung dengan oksigen dan unsur non logam lainnya, bereaksi dengan asam encer membebaskan hidrogen. Kebanyakan senyawa seng mengandung Zn^{2+} . Logam seng dibuat dengan mereduksi seng oksida, ZnO dengan karbon kokas di dalam tanur menjadi logam seng.



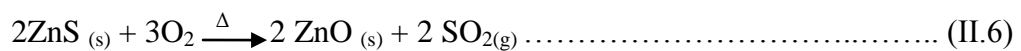
Seng merupakan unsur esensial jika jumlahnya sedikit, namun berbahaya dalam konsentrasi tinggi. Terdapat banyak sekali aloi yang mengandung seng. Salah satu contohnya adalah kuningan (aloi seng dan tembaga). Seng tidak termasuk unsur yang melimpah, dimana kadar komposisi unsur seng dalam kerak bumi adalah sekitar 80 ppm (0,008 %). Hal ini menjadikan seng sebagai unsur ke-24 paling melimpah di kerak bumi. Di dalam tanah seng mengandung sekitar 5-770 ppm seng dengan rata-rata 64 ppm. Sedangkan pada air laut kadar sengnya adalah 30 ppb dan pada atmosfer kadarnya hanya 0,1-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Konsentrasi seng yang ada di dalam tanah, sedimen dan air banyak dipengaruhi oleh penduduk dan keadaan geologi disekitar yang mempunyai pengaruh beragam secara substansial,

kenaikan kadar seng dapat diperkirakan dari penambahan bahan alam, sampai pada kegiatan antropogenik dan proses biologi (Sugiyarto dan Suyatni, 2010).

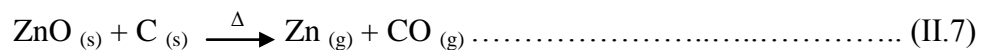
II.2.4 Persenyawaan Seng Dengan Unsur Lain

a) Ekstraksi Zeng

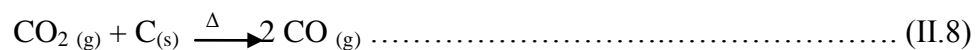
Sumber utama logam zink adalah bijih blende (ZnS) namun namun ekstraksi logam ini tidak sederhana. Tahap pertama dalam ekstraksi ini adalah pemangangan bijih zink sulfide di udara pada suhu $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ untuk mengubah bijih menjadi oksidanya menurut persamaan reaksi:



Tahap berikutnya adalah mereduksi oksida ini dengan kokas berlebihan pada suhu $\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ untuk memperoleh logamnya menurut persamaan reaksi:



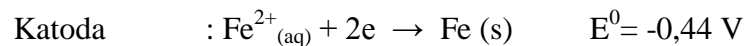
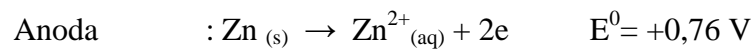
Tujuan penggunaan kokas berlebihan adalah untuk mencegah terjadinya reoksidasi zink menjadi oksidanya oleh gas CO_2 yang terbentuk pada proses reduksi tersebut melainkan justru mereduksi gas CO_2 menjadi gas CO menurut persamaan reaksi:



Selain itu, gas zink yang terbentuk sangat panas dan didinginkan secara tiba-tiba dengan menyemprotkan timbel pada proses ini. Kedua jenis logam ini kemudian dengan mudah dapat dipisahkan karena kedua cairan logam ini tidak bercampur, zink dengan densitas lebih rendah 7 g cm^{-3} .

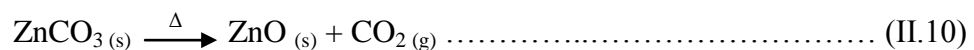
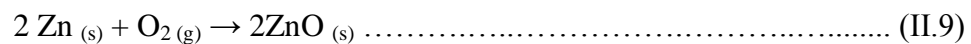
Zink terutama digunakan sebagai pelapis besi untuk mencegah terjadinya korosi. Proses pelapisan ini dikenal sebagai proses galvanisasi dan dilakukan berdasarkan pada sifat elektrokimia proses yang bersangkutan. Logam zink sebenarnya tidak begitu reaktif. Hal ini disebabkan oleh pembentukan lapisan pelindung pada permukaan logamnya, pada awalnya sebagai oksidanya tetapi kemudian oksida ini bereaksi lebih lanjut dengan uap air dan gas karbon dioksida dari udara membentuk karbonat basa, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Pelapisan ini mempunyai keuntungan yaitu bahwa logam zink akan teroksidasi lebih dahulu bahkan

sekali pun lapisan zink telah terkoyak, sehingga besinya nampak ke luar. Hal ini sebagai konsekuensi dari nilai potensial reduksi zink yang lebih negatif dari pada besi, sehingga zink bertindak sebagai anode yang terkorbankan menurut persamaan reaksi:



b) Zink oksida

Zink oksida dapat diperoleh dari pembakaran logam zink di udara atau dekomposisi termal dari zink karbonat menurut persamaan reaksi;



Zink oksida berupa padatan putih dan mempunyai struktur intan dengan ikatan kovalen. Dalam kristalnya, setiap atom zink dikelilingi oleh empat atom oksigen dalam geometri tetrahedron dan demikian juga setiap atom oksigen dikelilingi oleh empat atom zink dalam geometri tetrahedron. Tidak seperti oksida logam putih yang lain, zink oksida menunjukkan perubahan warna menjadi kuning pada pemanasan dan kembali menjadi putih pada pendinginan. Perubahan warna seperti ini yang terjadi oleh karena perbedaan temperatur, dikenal sebagai sifat termokromik. Perubahan warna zink oksida tersebut karena pada pemanasan beberapa atom oksigen hilang dari kisi kristalnya sehingga meninggalkan kisi kristal dalam keadaan kelebihan muatan negatif (elektron) dapat dipindahkan *via* kisi kristal dengan perbedaan potensial. Jadi, oksida zink ini bersifat sebagai semi konduktor. Pada pendinginan, atom-atom oksigen yang keluar dari kisi kristal pada pemanasan tersebut kembali lagi ke posisi semula sehingga diperoleh warna semula.

Zink oksida merupakan senyawa zink yang paling penting. Senyawa ini digunakan sebagai pigmen putih sebagai filter dalam karet dan sebagai komponen dalam berbagai *glazes*, *enamels* dan *antiseptik*. Kombinasi dengan kromium (III) oksida digunakan sebagai katalisator dalam pabrik pembuatan methanol.

c) Pengompleks Zeng

Seng biasanya lebih mudah melepaskan elektron dibandingkan tembaga karena seng biasanya ditemukan berada dalam bentuk Zn^{2+} . Untuk dilakukan penentuan kadar secara spektrofotometri, logam Zn harus terlebih dahulu dikomplekskan. Pengompleks yang dapat digunakan untuk logam Zn adalah *N,N-bisallylthio-carbamoyl-hydrazine*, *diethylammonium diethyldithiocarbamate*, *4-dimethylaminostryryl- β -naphthiazole methiodide*, *dithizone*, *8-hydroxyquinaldine*, *8-hidroxyquinoline*, *1-nitroso-2-naphthol*, *Quinaldic acid*, *salicylaldehyde oxime*, *sodium diethyldithiocarbamate*, *toluene-3-, 4-dithiol*, *xylene orange*, *zinc dithiol* dan *zincon* (vogel, 1985). Pengompleks lain yang dapat digunakan untuk analisis Zn adalah ARS (Sufyani, 2007).

II.2.5 Besi

Besi adalah logam berwarna putih keperakkan yang berasal dari bijih besi (tambang) yang banyak digunakan untuk kehidupan manusia sehari-hari dari yang bermanfaat sampai dengan yang merusakkan. Dalam tabel periodik, besi mempunyai simbol Fe dan nomor atom 26. Besi juga mempunyai nilai ekonomis yang tinggi. Senyawa ini memiliki dua tingkat oksidasi, yaitu Fe^{2+} (ferro) dan Fe^{3+} (ferri). Senyawa-senyawa yang dapat digunakan untuk mereduksi besi (III) menjadi besi (II) diantaranya seng, ion timah (II), sulfit, senyawa NH_2OH , HCl, hidrazin, hidrogen sulfida, natrium tiosulfat, vitamin C dan hidrokuinon. Pemilihan reduktor ini tergantung suasana asam yang digunakan dan keberadaan senyawa lain dalam cuplikan yang akan dianalisis. Umumnya besi cenderung untuk membentuk senyawa dalam bentuk ferri dari pada dalam bentuk ferro dan membentuk kompleks yang stabil dengan senyawa-senyawa tertentu. Besi juga merupakan salah satu mineral penting yang dibutuhkan oleh tubuh manusia. Besi yang dikonsumsi manusia tentunya bukan besi dalam bentuk padatan logam, akan tetapi dalam bentuk ion, yaitu Fe (II) dan Fe (III). Pada umumnya kadar besi dalam makanan sekitar 0,1-3,3 mg per 100 gram-nya. Penentuan kadar besi dapat dilakukan dengan menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dengan reaksi pengompleksan terlebih dahulu yang ditandai dengan pembentukan warna spesifik

sesuai dengan reagen yang digunakan. Sumber keberadaan kandungan besi di Bumi sekitar 6,22 %, di tanah sekitar 0,5-4,3 %, di sungai sekitar 0,7 mg/L, di air tanah sekitar 0,1-10 mg/l, air laut sekitar 1-3 ppb, pada air minum tidak lebih dari 200 ppb (Othmer dan Kirk, 1978).

II.3 Analisis Logam

Ekstraksi logam merupakan suatu proses pemisahan suatu komponen dari suatu campuran berdasarkan proses distribusi terhadap suatu macam pelarut yang tidak saling bercampur. Dalam pemakaian teknik ekstraksi, pemilihan metode yang akan digunakan bergantung pada perbandingan distribusi zat terlarut dan zat lain yang bercampur dan dapat mengganggu proses pemisahan. Ekstraksi dilakukan untuk mengambil zat terlarut dalam pelarut. Biasanya ekstraksi dalam kegiatan komersil dilakukan untuk mengambil senyawa organik tertentu yang bermanfaat.

II.3.1 Metode Destruksi

Destruksi merupakan suatu perlakuan untuk melarutkan atau mengubah sampel menjadi bentuk materi yang dapat diukur sehingga kandungan berupa unsur-unsur didalamnya dapat dianalisis. Biasanya reaksi destruksi dilakukan dengan asam seperti asam sulfat pekat, asam nitrat, asam klorida tanpa atau ditambah peroksida seperti persulfat, perklorat, hydrogen peroksida dan sebagainya. Pada dasarnya ada dua jenis destruksi yang dikenal yaitu destruksi basa dan destruksi kering.

a) Cara destruksi basah

Destruksi basah adalah pemanasan sampel (organik atau biologis) dengan adanya pengoksidasi kuat seperti asam-asam mineral baik tunggal maupun campuran. Artinya, jika dalam sampel dimasukkan zat pengoksidasi, lalu dipanaskan pada temperatur yang cukup lama, maka sampel akan teroksidasi sempurna sehingga meninggalkan berbagai elemen-elemen pada larutan asam dalam bentuk senyawa anorganik yang sesuai untuk dianalisis yang dapat dilakukan dengan peleburan asam-asam mineral pekat dan zat-zat pengoksidasi kuat (Anderson, 1987). Asam-asam yang merupakan pengoksidasi bahan mineral

atau matriks sampel yang umumnya digunakan dalam destruksi basah adalah HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₂O₂, HF dan H₃PO₄ (Pote dkk, 2013).

Penggunaan asam-asam mineral sangat menguntungkan karena kelebihan asam mudah dihilangkan, misalnya dengan penguapan, selain itu juga dapat dibuat berbagai variasi campuran asam-asam tersebut. Akua regia atau air raja adalah salah satu hasil kombinasi asam-asam mineral yaitu dari tiga bagian HCl pekat dan satu bagian HNO₃ pekat (3:1), karena daya oksidasinya yang sangat tinggi. Akua regia dapat melarutkan hampir semua logam termasuk logam-logam mulia, seperti Au, Pt, Pd dan lain-lain yang bersifat *refract ory* (Trisunaryanti dkk, 2002).

b) Metode dekstruksi kering

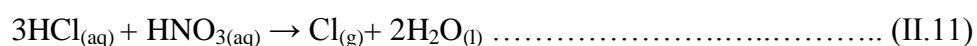
Dekstruksi kering merupakan yang paling umum digunakan dengan cara membakar habis bagian organik dan meninggalkan residu anorganik sebagai abu untuk analisis lebih lanjut. Pada destruksi kering suhu pengabuan harus diperhatikan karena banyak elemen abu dapat menguap pada suhu tinggi, selain itu suhu pengabuan juga dapat menyebabkan dekomposisi senyawa tertentu. Oleh karena itu, suhu pengabuan untuk setiap bahan dapat diterapkan pada hampir semua analisa mineral, kecuali merkuri dan arsen. Cara ini lebih membutuhkan sedikit ketelitian sehingga mampu menganalisa bahan lebih banyak dari pada pengabuan basah (Apriyanto, 1989). Namun pada destruksi kering sering terjadi kehilangan unsur-unsur mikro tertentu karena suhu pemanasan yang tinggi, dapat juga terjadi reaksi antara unsur dengan wadah.

Sampel yang telah didestruksi, baik destruksi basah maupun kering dianalisis kandungan logamnya. Metode yang digunakan secara luas untuk penentuan kadar unsur logam dalam jumlah kecil atau *trace level* (Kealey dan Haines, 2002).

Faktor yang harus diperhatikan dalam hal menggunakan metode destruksi terhadap sampel antara lain: sifat matriks dan konstituen yang terkandung didalamnya, jenis logam yang akan dianalisis, dan metode yang akan digunakan untuk penentuan kadarnya (Raimon, 1993). Metode destruksi basah lebih baik daripada cara kering karena tidak banyak bahan yang hilang dengan suhu

pengabuan yang sangat tinggi. Destruksi basah biasanya dilakukan untuk memperbaiki cara kering yang biasanya memerlukan waktu yang lama. Sifat dan karakteristik asam pendestruksi yang sering digunakan antara lain:

- a. Asam sulfat pekat sering ditambahkan ke dalam sampel untuk mempercepat terjadinya oksidasi. Asam sulfat pekat merupakan bahan pengoksidasi yang kuat. Meskipun demikian waktu yang diperlukan untuk mendestruksi masih cukup lama.
- b. Campuran asam sulfat pekat dengan kalium sulfat pekat dapat dipergunakan untuk mempercepat dekomposisi sampel. Kalium sulfat pekat akan menaikkan titik didih asam sulfat pekat sehingga dapat mempertinggi suhu destruksi sehingga proses destruksi lebih cepat.
- c. Campuran asam sulfat pekat dan asam pekat banyak digunakan untuk mempercepat proses destruksi. Kedua asam ini merupakan oksidator yang kuat. Dengan penambahan oksidator ini akan menurunkan suhu destruksi sampel yaitu pada suhu 350 °C, dengan demikian komponen yang dapat menguap atau terkomposisi pada suhu tinggi dapat dipertahankan dalam abu yang berarti penentuan kadar abu lebih baik.
- d. Asam perklorat pekat dapat digunakan untuk bahan yang sulit mengalami oksidasi, karena perklorat pekat merupakan oksidator yang sangat kuat. Kelemahan dari perklorat pekat adalah sifat mudah meledak (*explosive*) sehingga cukup berbahaya dalam penggunaan harus sangat hati-hati.
- e. Aqua regia merupakan campuran asam klorida pekat dan asam nitrat pekat dengan perbandingan volume 3:1 mampu melarutkan logam-logam mulia seperti emas dan platina yang tidak larut dalam HCl pekat dan HNO₃ pekat. Reaksi yang terjadi jika 3 volume HCl pekat dicampur dengan 1 volume HNO₃ pekat:

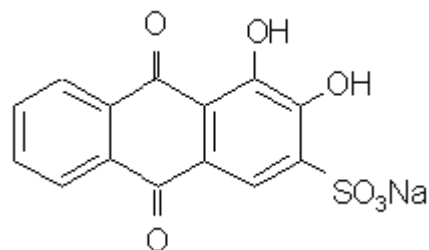


Gas klor (Cl₂) dan gas nitrosil klorida (NOCl) inilah yang mengubah logam menjadi senyawa logam klorida dan selanjutnya diubah menjadi kompleks

anion yang stabil yang selanjutnya bereaksi lebih lanjut dengan Cl^- (Kristianingrum, 2012).

II.3.2 Pengompleks ARS

Alizarin Red S merupakan turunan anthraquinone dengan rumus kimia $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{NaS}$ yang telah digunakan secara luas pada kimia analitik terutama sebagai agen pengkhelat yang kuat dan kromofor. Strukturnya terdiri dari tiga gelang benzena yang bergabung secara selari dengan dua kumpulan penukar ganti yaitu kumpulan hidroksil pada gelang ketiga, dua kumpulan karbonil dan kumpulan sulfat.



Struktur ARS

Pada analisis logam menggunakan pengompleks seperti ARS biasanya dalam pemisahan, pengompleks tersebut dapat bereaksi dengan logam lain membentuk kompleks logam-ARS. ARS secara umum digunakan dalam bentuk kompleks sebagai pencelup mordant untuk katun, wool, dan sutra. Ion-ion logam membantu kemudahan molekul pencelup masuk dalam fiber tekstil sehingga meningkatkan kecepatan pencucian. Kemampuan Alizarin untuk menangkap ion digunakan pada banyak aplikasi, seperti :

- 1) Analisis tanah, tanaman, air alam, dan air pembuangan
- 2) Sintesis matriks resin penukar ion
- 3) Reaksi katalisis
- 4) Pengukuran sifat keras air, analisis serum dalam darah manusia dengan penentuan kadar kalsium dan magnesium secara spektrometri
- 5) Penentuan voltrometri kation logam menggunakan elektroda yang dimodifikasi dengan alizarin.

- 6) Pengukuran konsentrasi anion: penentuan florida dalam air hujan asam, air tanah, dan air keran dengan kompleks lantanium-alizarin
- 7) Indikator logam karena terjadi perubahan warna yang tajam ketika terbentuk kompleks (Wang dkk, 2005).

II.3.2 pH

pH atau derajat keasaman digunakan untuk menyatakan tingkat keasaman atau basa yang dimiliki oleh suatu zat, larutan atau benda. pH normal memiliki nilai 7 sementara bila nilai $\text{pH} > 7$ menunjukkan zat tersebut memiliki sifat sedangkan nilai $\text{pH} < 7$ menunjukkan keasaman. pH 0 menunjukkan derajat keasaman yang tinggi dan pH 14 menunjukkan derajat kebasaan tertinggi. Umumnya indikator sederhana yang digunakan adalah kertas lakmus yang berubah menjadi merah bila keasamannya tinggi dan biru bila keasamannya rendah.

Asam dan basa adalah besaran yang sering digunakan untuk pengolahan sesuatu zat, baik di industri maupun kehidupan sehari-hari. Pada industri kimia, keasaman merupakan variabel yang menentukan mulai dari pengolahan bahan baku, menentukan kualitas produksi yang diharapkan sampai pengendalian limbah industri agar dapat mencegah pencemaran pada lingkungan.

1) Asam

Asam adalah senyawa kimia yang bila dilarutkan dalam air akan menghasilkan larutan dengan pH lebih kecil dari 7 dan asam juga merupakan suatu zat yang dapat memberi proton (H^+) kepada zat lain (basa) atau dapat menerima pasangan elektron bebas dari suatu basa. Suatu larutan asam dapat bereaksi dengan suatu larutan basa dalam reaksi penetralan untuk membentuk garam.

2) Basa

Basa adalah senyawa kimia yang dapat menyerap ion hidronium ketika dilarutkan dalam air. Basa menghasilkan larutan dengan pH lebih besar dari 7. Basa merupakan senyawa yang jika dihasilkan dalam suatu larutan menghasilkan ion OH^- .

II.4 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri merupakan salah satu metode analisis instrumental yang didasarkan pada interaksi radiasi elektromagnetik dengan atom maupun molekul suatu senyawa kimia. Dengan mengetahui interaksi yang terjadi, dikembangkan teknik-teknik analisis kimia yang memanfaatkan sifat-sifat dari interaksi tersebut. Hasil interaksi tersebut bisa menimbulkan beberapa peristiwa antara lain adalah: pemantulan, pembiasan/hamburan (*scattering*), difraksi, penyerapan, (absorpsi), fluoresensi, fosforesensi dan emisi (Riyanto, 2009). Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Jadi spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Pada spektrofotometer, panjang gelombang yang benar-benar terseleksi dapat diperoleh dengan bantuan alat pengurai cahaya seperti prisma. Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum tampak yang kontinu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sampel atau blanko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan absorpsi antara sampel dan blanko ataupun pembanding (Khopkar, 1990).

Bila “cahaya putih” yang berisi seluruh spektrum panjang gelombang, melewati suatu medium seperti kaca atau suatu larutan kimia berwarna yang tembus cahaya bagi panjang-panjang gelombang tertentu tetapi menyerap panjang-panjang gelombang yang lain, medium itu akan tampak berwarna bagi pengamat. Karena hanya gelombang yang diteruskan sampai ke mata, panjang gelombang tersebutlah yang menentukan warna medium. Warna ini dikatakan komplementer pada warna yang akan diindera seandainya cahaya yang terserap itu dapat ditilik, karena cahaya yang diteruskan dan cahaya yang diabsorpsi menyusun warna putih aslinya.

Tabel II.1. Spektrum Cahaya Tampak Dan Warna-Warna Komplementer

Panjang gelombang (nm)	Warna	Warna komplementer
400-435	Violet	Kuning-hijau
435-480	Biru	Kuning
480-490	Hijau-biru	Oranye
490-500	Biru-hijau	Merah
500-560	Hijau	Ungu
560-580	Kuning-hijau	Violet
580-595	Kuning	Biru
595-610	Oranye	Hijau biru
610-750	Merah	Biru hijau

Spektrum tampak terentang dari 400 nm (ungu) sampai 750 (merah), sedangkan spektrum ultraviolet terentang dari 100 nm sampai 400 nm. Semua molekul dapat mengabsorpsi radiasi dalam daerah UV-Vis karena mengandung elektron yang dapat dieksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Panjang gelombang dimana absorpsi itu terjadi bergantung pada berapa kuat elektron itu terikat dalam molekul. Elektron dalam suatu ikatan kovalen tunggal terikat dengan kuat dan diperlukan radiasi berenergi tinggi atau panjang gelombang pendek untuk eksitasinya (transisi $\sigma\text{-}\sigma^*$). Jika suatu molekul mengandung suatu atom yang mempunyai pasangan elektron bebas, sebuah elektron tak terikat (*non bonding*) dapat dieksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi karena elektron *non bonding* tak terikat terlalu kuat seperti elektron bonding-sigma, maka absorpsinya terjadi pada panjang gelombang yang lebih panjang (transisi $n\text{-}\sigma^*$). Elektron dalam ikatan rangkap dua dan rangkap tiga agak mudah dieksitasikan ke orbital yang lebih tinggi (transisi $\pi\text{-}\pi^*$).

Besarnya energi yang diserap oleh suatu senyawa berbanding terbalik dengan panjang gelombang radiasi:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

Dimana ΔE = energi yang diabsorpsi (erg)

h = tetapan planck, $6,6 \times 10^{-27}$ erg det

ν = frekuensi (Hz)

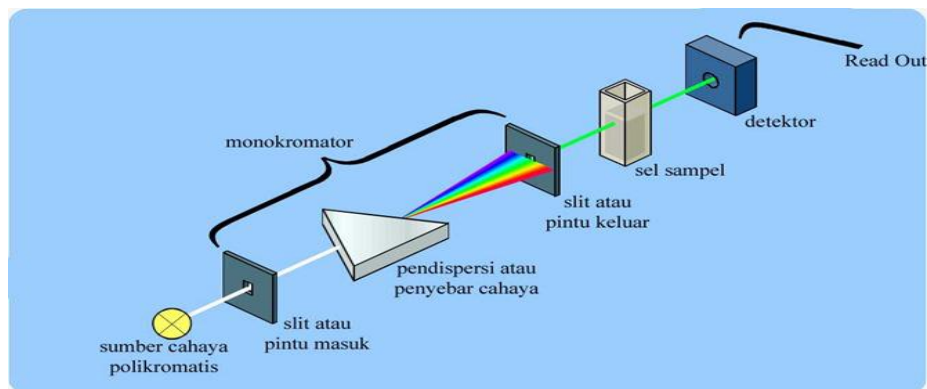
c = kecepatan cahaya, 3×10^{10} cm/det

λ = panjang gelombang (cm)

Menurut Day (2002), persamaan hukum yaitu: $A = \log (I_0/I_t) = a b c$

Dimana: A = Absorbansi
 I_0 = intensitas sinar datang
 I_t = intensitas sinar yang diteruskan
 a = absorptivitas
 b = tebal sel (cm)
 c = konsentrasi (g/l)

Secara sederhana instrumen spektrofotometer terdiri dari:



Gambar II.1 instrumen spektrofotometer

Komponen-komponen pokok dari spektrofotometer beserta fungsinya masing-masing bagian meliputi:

- a. Sumber cahaya
- b. Monokromator
- c. Sel sampel
- d. Detektor
- e. Read Out/Recorder

Persyaratan prosedur analisis kuantitatif secara spektrofotometri adalah:

- a. Pembentukan analit menjadi molekul yang dapat menyerap sinar tampak dengan kuat misalnya dengan cara mereaksikan suatu unsur dengan pereaksi organik

- b. Pemilihan panjang gelombang bila tidak ada zat-zat lain yang mengganggu yaitu panjang gelombang yang sesuai dengan absorbans maksimum.
- c. Pembuatan kurva kalibrasi. Untuk keperluan ini dibuat sejumlah larutan zat yang dianalisis dengan berbagai konsentrasi yang diketahui. Absorbans larutan diukur pada panjang gelombang serapan maksimumnya, kemudian dibuat grafik absorbans terhadap konsentrasi.
- d. Pengukuran absorbans analit. Pembentukan warna pada cuplikan harus dilakukan pada kondisi yang sama seperti pada pembentukan warna untuk standar.

Pereaksi organik yang menimbulkan warna dengan unsur yang dianalisis harus memenuhi persyaratan berikut:

- a. Reaksinya dengan analit harus selektif dan sensitif untuk rentang konsentrasi analit.
- b. Tidak membentuk warna dengan zat lain yang ada dalam larutan yang akan dianalisis.
- c. Reaksinya dengan analit harus berlangsung cepat dan kuantitatif boleh ulang.
- d. Warna yang ditimbulkan harus stabil paling tidak untuk jangka waktu yang tidak terlalu pendek.
- e. Pengaruh pH terhadap kompleks warna harus diketahui.