

BAB IV

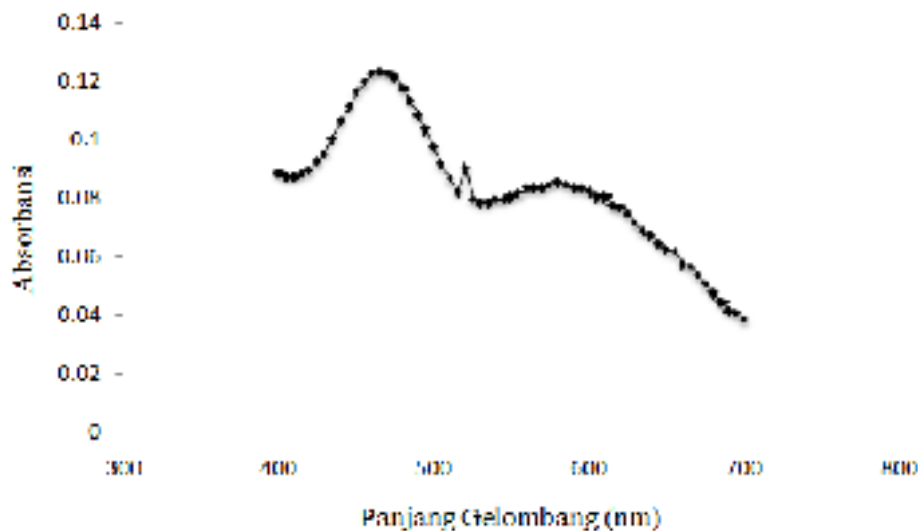
HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum ($\lambda_{\text{maks.}}$)

Panjang gelombang maksimum kompleks Cr-oksin diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Penentuan panjang gelombang maksimum merupakan langkah awal yang dilakukan pada penelitian ini. Panjang gelombang maksimum ditunjukkan oleh panjang gelombang yang memiliki absorbansi maksimal.

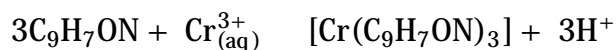
Panjang gelombang maksimum kompleks Cr(III)-oksin ditentukan menggunakan Cr 100 $\mu\text{g/mL}$ sebanyak 1 mL ditambahkan ligan oksin untuk membentuk kompleks, kemudian diaduk dengan magnetik stirer untuk menghomogenkan larutan. Setelah diaduk dengan magnetik stirer larutan kemudian diekstraksi dengan kloroform. Tujuan dari ekstraksi adalah untuk menarik logam Cr yang berada dalam fasa air agar beraksi dengan ligan Oksin yang bersifat nonpolar. Larutan dikocok kemudian didiamkan sampai terjadi pemisahan fasa air dan fasa kloroform. Fasa kloroform inilah yang digunakan untuk diukur panjang gelombang maksimumnya.

Panjang gelombang maksimum logam Cr ditunjukkan dengan absorbansi tertinggi yang ditandai dengan adanya puncak seperti pada Gambar IV.1.

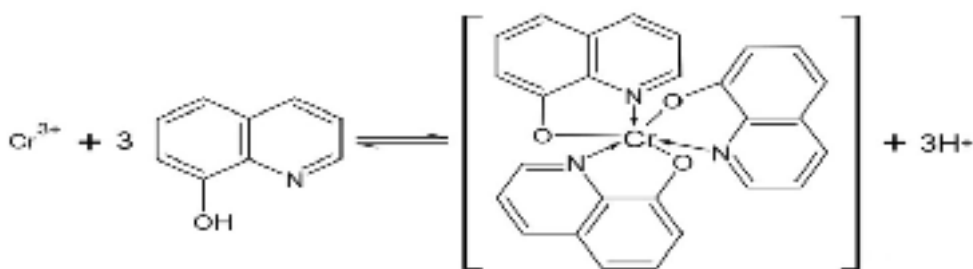


Gambar IV.1 Kurva panjang gelombang maksimum Cr(III)-oksin

Gambar IV.1 menunjukkan bahwa absorbansi maksimum larutan kompleks Cr(III)-oksin adalah pada panjang gelombang 465 nm dengan absorbansi 0,124. Diperkirakan reaksi yang terjadi antara Cr^{3+} dan oksin adalah sebagai berikut:



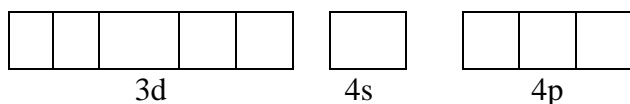
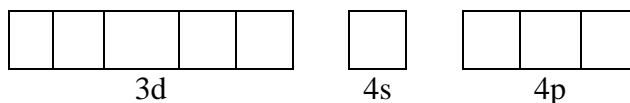
Berdasarkan persamaan reaksi di atas, maka struktur senyawa kompleks yang terbentuk diramalkan seperti pada Gambar IV.2 berikut:



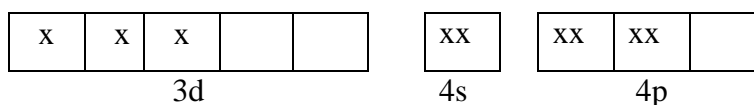
Gambar IV.2 Struktur $[\text{Cr}(\text{Oksin})_3]$

Krom dengan nomor atom 24. Dilihat dari nomor atomnya dapat diketahui bahwa krom memiliki elektron yang tidak berpasangan sehingga dapat berikatan dengan senyawa lain. Ketika ion krom(III) dikomplekskan dengan oksin, kompleks yang dihasilkan berwarna kehijauan (hampir tidak berwarna).

Hibridisasi yang terjadi pada krom:



Cr(III)-Oksin



Ligan oksin dapat melepaskan atom H pada gugus –OH membentuk oksin yang bermuatan negatif. Oksin bermuatan negatif ini akan menangkap kation logam Cr^{3+} membentuk ikatan kovalen tunggal dan gugus N pada oksin akan memberikan pasangan elektron bebasnya membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan ion Cr^{3+} sehingga terbentuk kompleks Cr-oksinat. Pembentukan kompleks ini melibatkan hibridisasi sp^2 dengan struktur kompleksnya trigonal planar.

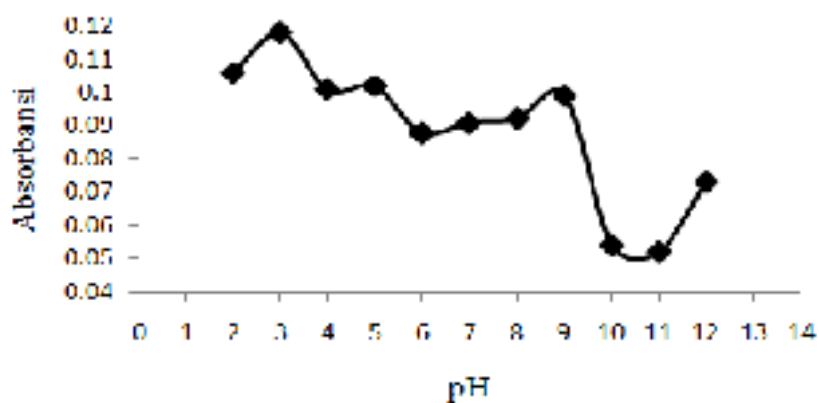
IV.2 Penentuan pH Optimum

Tujuan menentukan pH optimum adalah untuk mengetahui pada pH berapa kompleks Cr(III)-oksin terbentuk maksimal dan berada dalam keadaan stabil. Langkah awal yang dilakukan dalam penelitian ini adalah menentukan pH optimum antara logam Cr dengan ligan oksin dengan variasi pH 2 sampai 12. Nilai penyerapan maksimum tergantung dari pH yang digunakan. Logam Cr dibuat dengan pH yang berbeda dan diukur pada panjang gelombang maksimum yang telah diperoleh yakni 465 nm.

Data hubungan antara pH dan absorbansi dapat dilihat pada Tabel IV.1.

Tabel IV.1 Data pH optimum logam Cr

| pH | Absorbansi |
|----------|--------------|
| 2 | 0,106 |
| 3 | 0,118 |
| 4 | 0,101 |
| 5 | 0,102 |
| 6 | 0,088 |
| 7 | 0,091 |
| 8 | 0,092 |
| 9 | 0,099 |
| 10 | 0,054 |
| 11 | 0,052 |
| 12 | 0,073 |



Gambar IV.3 Kurva hubungan pH terhadap absorbansi logam Cr

Gambar IV.3 menunjukkan bahwa absorbansi optimum terjadi pada pH 3. Hal ini berarti pada pH 3 kompleks Cr(III)-oksin dalam keadaan stabil. Menurut Ritcey dan Ashbook (dalam Widiarti, 2001) pada pH tingkat tertentu logam akan membentuk hidroksida yang akan mempengaruhi reaksi. Pada pH 4-12 absorbansi berkurang karena terjadi peningkatan pH larutan yang menyebabkan jumlah ion OH^- semakin banyak sehingga akan terjadi kompetisi antara OH^- dengan ligan yang menyebabkan ion Cr^{3+} dapat berikatan dengan OH^- membentuk $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sehingga pembentukan kompleks Cr-oksin semakin berkurang.

IV.3 Pembuatan Kurva kalibrasi

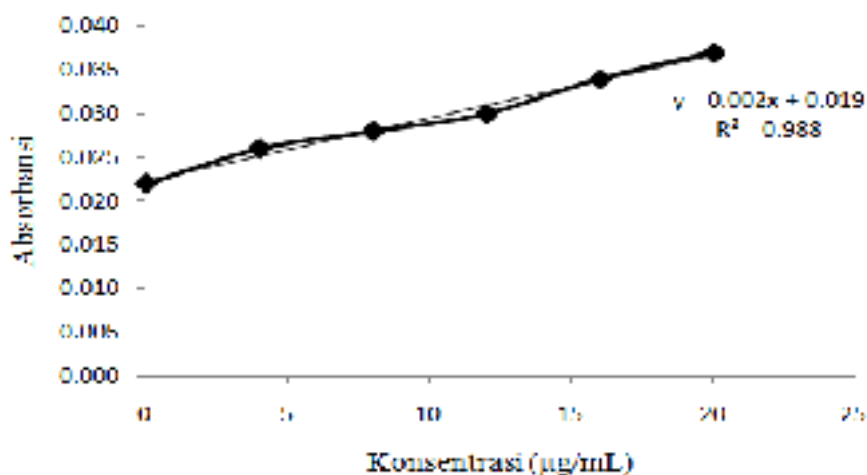
Kurva kalibrasi merupakan garis yang menyatakan hubungan antara suatu konsentrasi terhadap absorbansi yang diserap setelah dilakukan analisa regresi linear.

Pembuatan kurva kalibrasi dilakukan dengan mengukur besarnya absorbansi dengan variasi konsentrasi Cr yakni 0, 4, 8, 12, 16 dan 20 $\mu\text{g/mL}$. Sebelum diukur, masing-masing larutan Cr diatur pada pH optimum 3 dengan penambahan larutan buffer pH 3. Fungsi buffer pH 3 adalah sebagai larutan yang menjaga kestabilan pH.

Data yang diperoleh dari hasil pengukuran dapat dilihat pada Tabel IV.2 dan kurva kalibrasi dapat dilihat pada Gambar IV.4 berikut ini:

Tabel IV.2 Data kalibrasi logam Cr

| Konsentrasi ($\mu\text{g/mL}$) | Absorbansi |
|----------------------------------|------------|
| 0 | 0,022 |
| 4 | 0,026 |
| 8 | 0,028 |
| 12 | 0,030 |
| 16 | 0,034 |
| 20 | 0,037 |



Gambar IV.4 Kurva kalibrasi logam Cr

Berdasarkan kurva IV.4 di atas terlihat bahwa kurva kalibrasi yang terbentuk memiliki persamaan $y = 0,002x + 0,019$ dengan nilai $R^2 = 0,988$. Nilai

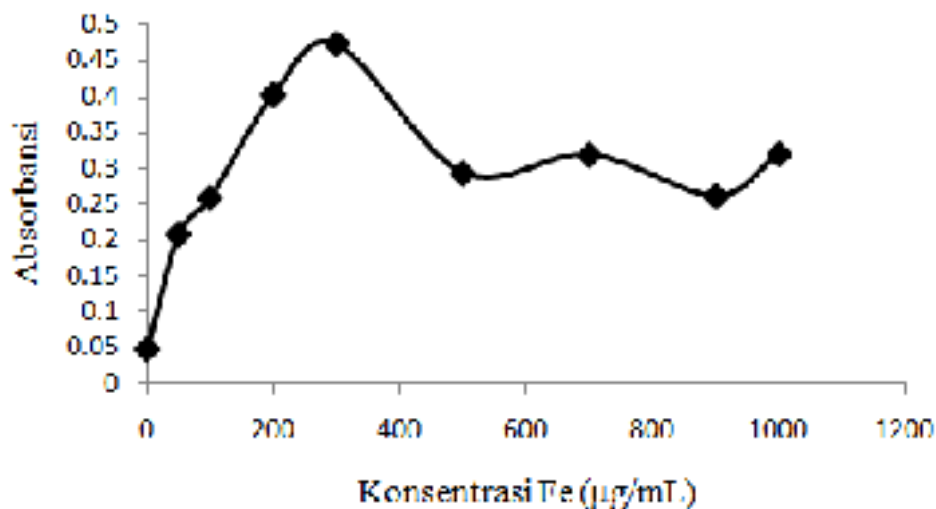
regresi ini menunjukkan adanya korelasi antara konsentrasi dengan absorbansi. Korelasi dinyatakan sempurna jika nilai R mendekati +1, sedangkan nilai nol menyatakan tidak ada korelasi antara dua variabel yang diamati yaitu konsentrasi dan absorbansi (Dinarum dan Sugiarto, 2013). Kurva kalibrasi atau kurva standar ini yang akan digunakan untuk menentukan konsentrasi suatu zat dalam suatu sampel yang tidak diketahui dengan membandingkan yang tidak diketahui ke dalam seperangkat sampel standar dari konsentrasi yang telah diketahui.

IV.4 Pengaruh Ion Fe(III) pada Analisa Cr(III)

Pada analisa krom, sangat memungkinkan adanya kontaminan lain yang terdapat dalam campuran. Salah satunya adalah besi (III). Kontaminan tersebut disebut sebagai ion pengganggu (interferen). Adanya gangguan dapat menyebabkan absorbansi dari analit yang ditentukan menjadi lebih besar atau lebih kecil daripada absorbansi seharusnya. Ion Fe^{3+} digunakan karena ion tersebut merupakan logam transisi dengan konsentrasi yang cukup tinggi dalam sampel yakni 19,3 % (berdasarkan hasil XRF) dapat mengganggu Cr(III)-oksidan. Oleh karena itu, dilakukan penambahan larutan Fe(III) dengan variasi konsentrasi 0, 50, 100, 200, 300, 500, 700, 900 dan 1000 $\mu\text{g/mL}$. Data pengamatan besarnya pengaruh gangguan Fe(III) terhadap Cr(III) disajikan pada Tabel IV.3

Tabel IV.3 Data pengaruh ion Fe terhadap analisa Cr

| Cr ($\mu\text{g/mL}$) | Fe | |
|-------------------------|------------------------|--------------|
| | C ($\mu\text{g/mL}$) | A |
| 4 | 0 | 0,048 |
| 4 | 50 | 0,208 |
| 4 | 100 | 0,259 |
| 4 | 200 | 0,403 |
| 4 | 300 | 0,472 |
| 4 | 500 | 0,293 |
| 4 | 700 | 0,319 |
| 4 | 900 | 0,261 |
| 4 | 1000 | 0,320 |

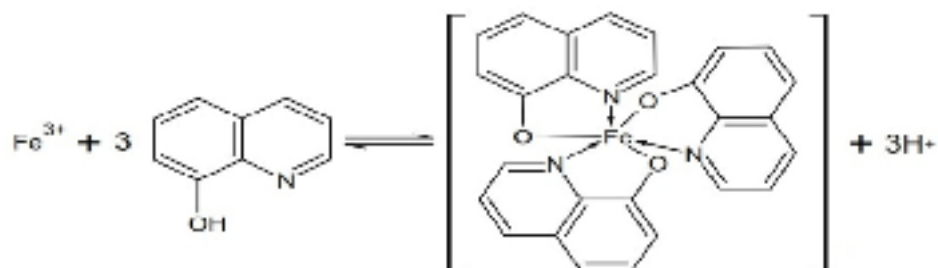


Gambar IV.5 Kurva hubungan konsentrasi Fe terhadap absorbansi Cr

Dari Tabel IV.3 dan Gambar IV.5 di atas terlihat bahwa absorbansi Cr(III) meningkat karena adanya penambahan Fe(III). Dengan adanya penambahan jumlah Fe(III) yang semakin besar maka akan menyebabkan bertambah pula absorbansi Cr(III). Gangguan dari logam Fe(III) terhadap logam Cr(III) mulai mengganggu pada saat penambahan Fe(III) sebesar 50 µg/mL dengan absorbansi 0,208 dan terus mengalami kenaikan sampai pada penambahan Fe(III) sebesar 300 µg/mL dengan absorbansi 0,472, sedang pada saat penambahan Fe(III) 500-1000 µg/mL nilai absorbansi mengalami naik turun. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi larutan maka jumlah ion Fe(III) dalam larutan semakin banyak sehingga larutan tersebut jenuh. Fe yang berlebih akan mengendap sehingga kelarutan Fe akan berkurang dan mengakibatkan jumlah serapan berkurang.

Ketika ion Cr(III) dikomplekskan dengan oksin, kompleks yang dihasilkan berwarna kehijauan (hampir tidak berwarna), namun ketika ditambahkan dengan dengan ion Fe(III) warna larutan yang diperoleh yakni hitam. Reaksi yang terjadi, kompleks yang dihasilkan dan hibridisasi dapat dilihat pada Gambar IV.6.

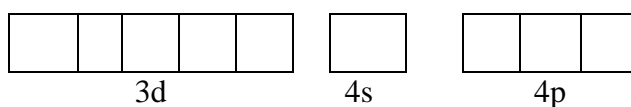


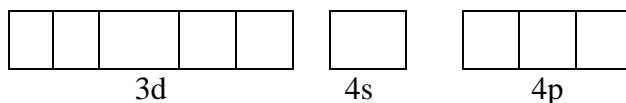
Gambar IV.6 Struktur $[\text{Fe}(\text{Oksin})_3]$

Besi dengan nomor atom 26 pada umumnya ditemukan dalam bentuk bivalent dan trivalent. Dilihat dari nomor atomnya dapat diketahui bahwa besi memiliki elektron yang tidak berpasangan dalam bentuk ionnya sehingga dapat berikatan dengan senyawa lain. Sedangkan oksin memiliki pasangan elektron bebas (PEB) yang terdapat pada N sebanyak dua. Berdasarkan definisi dari Sugiyarto (2012), proses pembentukan senyawa kompleks koordinasi adalah perpindahan satu atau lebih pasangan elektron dari ligan ke ion logam. Jadi ligan bertindak sebagai pemberi elektron (basa Lewis) dan ion logam sebagai penerima elektron (asam Lewis).

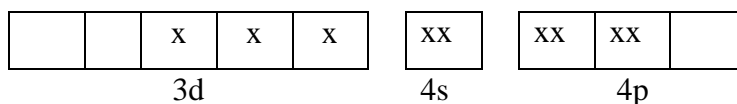
Ion logam Fe^{3+} dan ion logam Cr^{3+} akan berkompetisi untuk membentuk kompleks dengan ligan oksin, tetapi ion logam Fe^{3+} terekstraksi lebih besar dibandingkan dengan ion logam Cr^{3+} , terbukti dari warna larutan yang dihasilkan saat penambahan ion logam Fe^{3+} adalah hitam pekat. Kompleks Fe-oksinat mempunyai harga tetapan pembentukan kompleks yang sangat besar yaitu sekitar $7,94 \times 10^{35}$, maka Fe^{3+} sangat mudah membentuk kompleks dengan ligan oksin (Dean, 1989). Sehingga kompleks yang terbentuk antara Fe^{3+} dengan ligan oksin lebih stabil dibandingkan kompleks yang terbentuk antara Cr^{3+} dengan ligan oksin.

Hibridisasi yang terjadi pada besi:





Fe(III)-Oksin

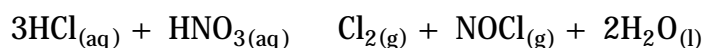


Ligan oksin dapat melepaskan atom H pada gugus –OH membentuk oksin yang bermuatan negatif. Oksin bermuatan negatif ini akan menangkap kation logam Fe^{3+} membentuk ikatan kovalen tunggal dan gugus N pada oksin akan memberikan pasangan elektron bebasnya membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan ion Fe^{3+} sehingga terbentuk kompleks Fe-oksinat. Pembentukan kompleks ini melibatkan hibridisasi sp^2 dengan struktur kompleksnya trigonal planar.

IV.5 Penentuan Kadar Cr dalam Sampel Mineral Sulfida

Tahap awal yang dilakukan sebelum menentukan kadar logam Cr dalam sampel yakni dilakukan destruksi sampel. Proses destruksi yang digunakan dalam penelitian ini yakni dengan cara destruksi basah, karena pada umumnya destruksi basah dapat digunakan untuk menentukan unsur-unsur dengan konsentrasi rendah dengan menggunakan asam-asam mineral pekat dan zat-zat pengoksidasi. Dalam penelitian ini digunakan aqua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$) dengan perbandingan 3:1, karena daya oksidasinya sangat tinggi dan dapat melarutkan hampir semua logam termasuk logam-logam mulia, sehingga jika sampel dimasukkan zat pengoksidasi lalu dipanaskan pada suhu yang cukup tinggi (dalam penelitian suhu 200°C) dan waktu yang lama (dalam penelitian 5 jam), maka sampel akan teroksidasi sempurna sehingga meninggalkan berbagai elemen-elemen pada larutan asam dalam bentuk senyawa organik.

Destruksi awal, larutan berwarna kuning dan muncul gelembung-gelembung gas. Gelembung tersebut merupakan gas klor dan gas nitrosil klorida yang berfungsi untuk mengikat logam menjadi senyawa klorida. Reaksi yang terjadi pada proses destruksi yakni :



Setelah destruksi selesai, larutan didiamkan selama 3 jam. Kemudian larutan disaring dalam labu ukur, larutan berwarna kuning. Proses destruksi sampel dilakukan sebanyak dua (2) kali. Sampel hasil destruksi I langsung diencerkan dengan akuades sampai tanda batas. Warna larutan yang dihasilkan kuning. Sampel ini dibuat tanpa mengendapkan Fe sebagai ion pengganggu. Sampel hasil destruksi II dibuat dengan mengendapkan Fe sebagai ion pengganggu dengan penambahan NaOH. Proses ini bertujuan untuk mengendapkan ion besi yang masih terikat dalam air. Pengendapan adalah suatu proses pemisahan dari suatu fase padat keluar dari larutan. Warna larutan yang dihasilkan adalah coklat dan terbentuk endapan di dasar labu. Larutan kemudian disaring untuk memisahkan residu dan filtratnya. Filtrat yang dihasilkan berwarna bening, kemudian diencerkan dengan akuades sampai tanda batas. Endapan yang dihasilkan merupakan endapan besi hidroksida $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. Mineral sulfida akan teroksidasi menjadi Fe^{3+} . Pengendapan Fe dibuat pada pH 4 karena $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mengendap pada pH diatas 2-3. Saat pengendapan Fe, logam Cr tidak akan ikut mengendap karena $\text{Cr}(\text{OH})_3$ akan mengendap pada pH 5 (Marczenko dan Balcerzak, 2000).

Reaksi yang terjadi saat penambahan NaOH adalah sebagai berikut:



Filtrat hasil destruksi diatur pada pH optimum 3, ditambah larutan buffer untuk menstabilkan pH larutan, kemudian dikomplekskan dengan oksin, diaduk dengan magnetik stirrer dan diekstraksi. Larutan fasa organik diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Nilai absorbansi yang didapat kemudian dimasukkan dalam persamaan regresi linear yang berasal dari kurva kalibrasi untuk mendapatkan kadar Cr dalam sampel. Hasil analisis yang didapat yakni untuk sampel I (sebelum pengendapan) dan sampel II (setelah pengendapan) dalam sampel mineral sulfida asal Kabupaten Sumba Timur dapat dilihat pada Tabel IV.4 berikut:

Tabel IV.4 Kandungan Cr dalam sampel mineral sulfida sebelum dan sesudah pengendapan

| Perlakuan | Kadar Cr dalam sampel sebelum pengendapan ($\mu\text{g/g}$) | Kadar Cr dalam sampel sesudah pengendapan ($\mu\text{g/g}$) |
|-----------|---|---|
| A | 900 | 800 |

Keterangan: fp = 4 kali

Berdasarkan tabel di atas, dapat dilihat bahwa rata-rata kadar logam Cr dalam sampel mineral sulfida adalah $900 \mu\text{g/g}$ untuk sampel sebelum pengendapan Fe dan $800 \mu\text{g/g}$ untuk sampel sesudah pengendapan Fe.