enter

enter

Analysis of environmental and biological samples by atomic spectroscopic methods

Loading .....

Spektroskopi atom menghasilkan paling tidak tiga macam teknik analisis

1. Spektrofotometri Serapan Atom
2. Spektrofotometri Emisi Atom
3. Spektrofluorometri Atom

Perbedaan mendasar tiga macam teknik analisis spektroskopi atom :

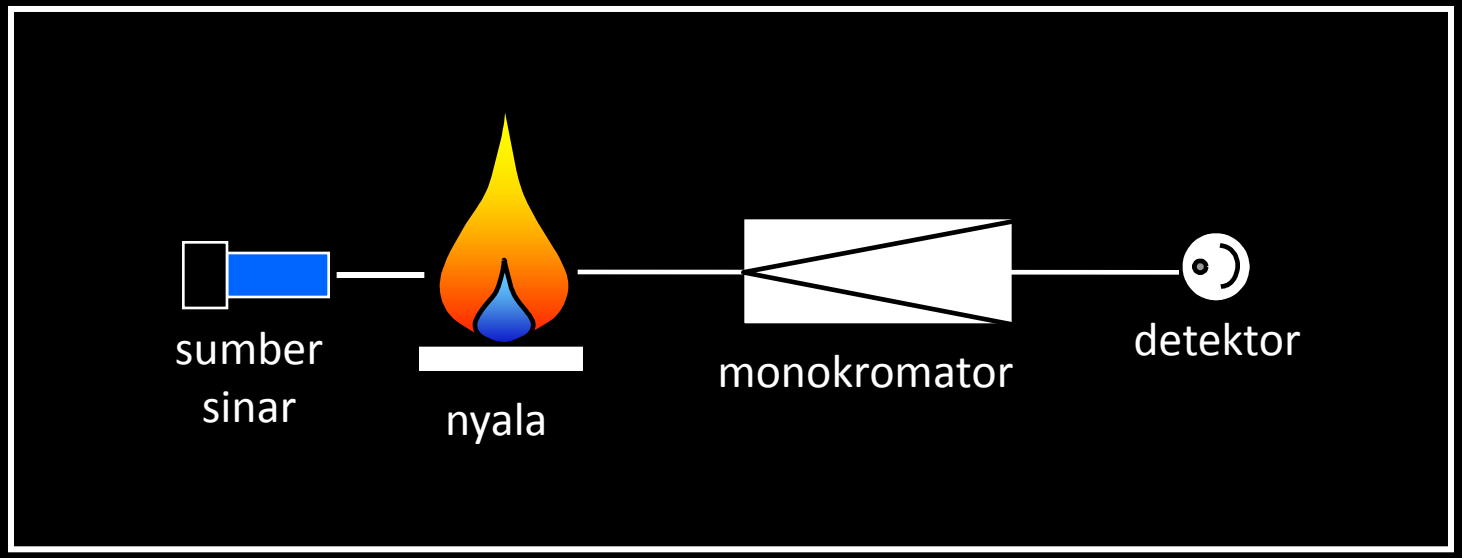
1. Intensitas Sinar yang Diukur
2. Konstruksi Alat

1. **Spektrofotometri Serapan Atom**
   Jika yang diukur adalah intensitas sinar yang diserap

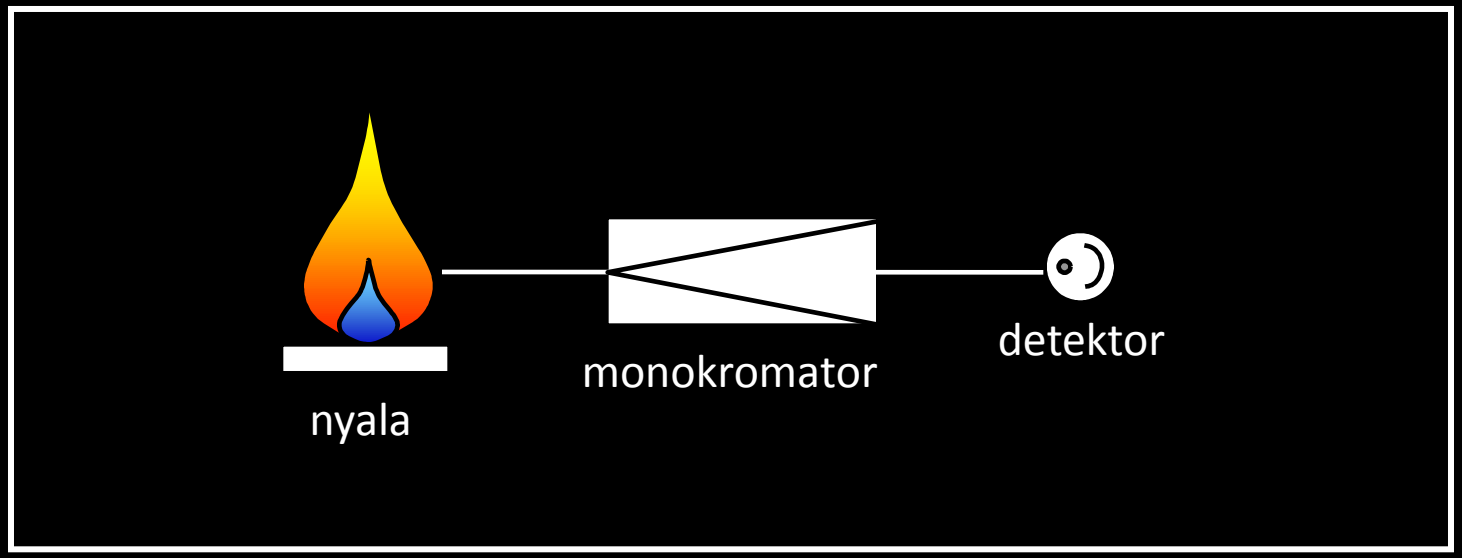
2. **Spektrofotometri Emisi Atom**
   Jika yang diukur adalah intensitas sinar yang diemisikan

3. **Spektrofluorometri Atom**
   Jika yang diukur adalah intensitas sinar yang difluoressensikan

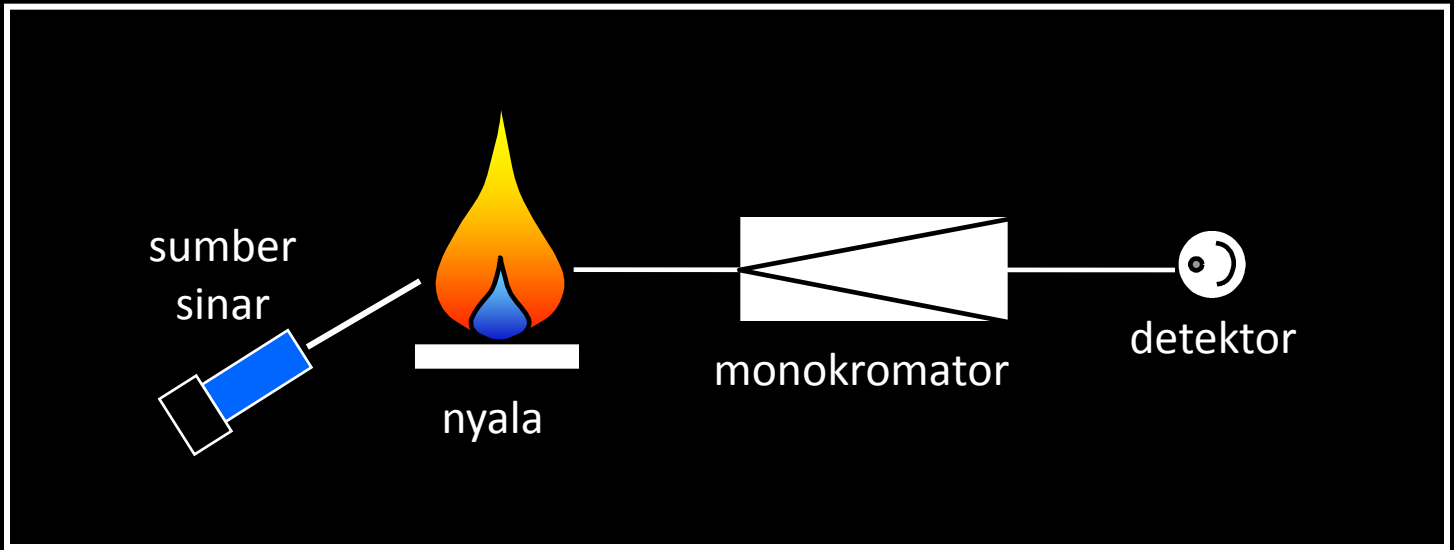
Spektrofotometer Serapan Atom



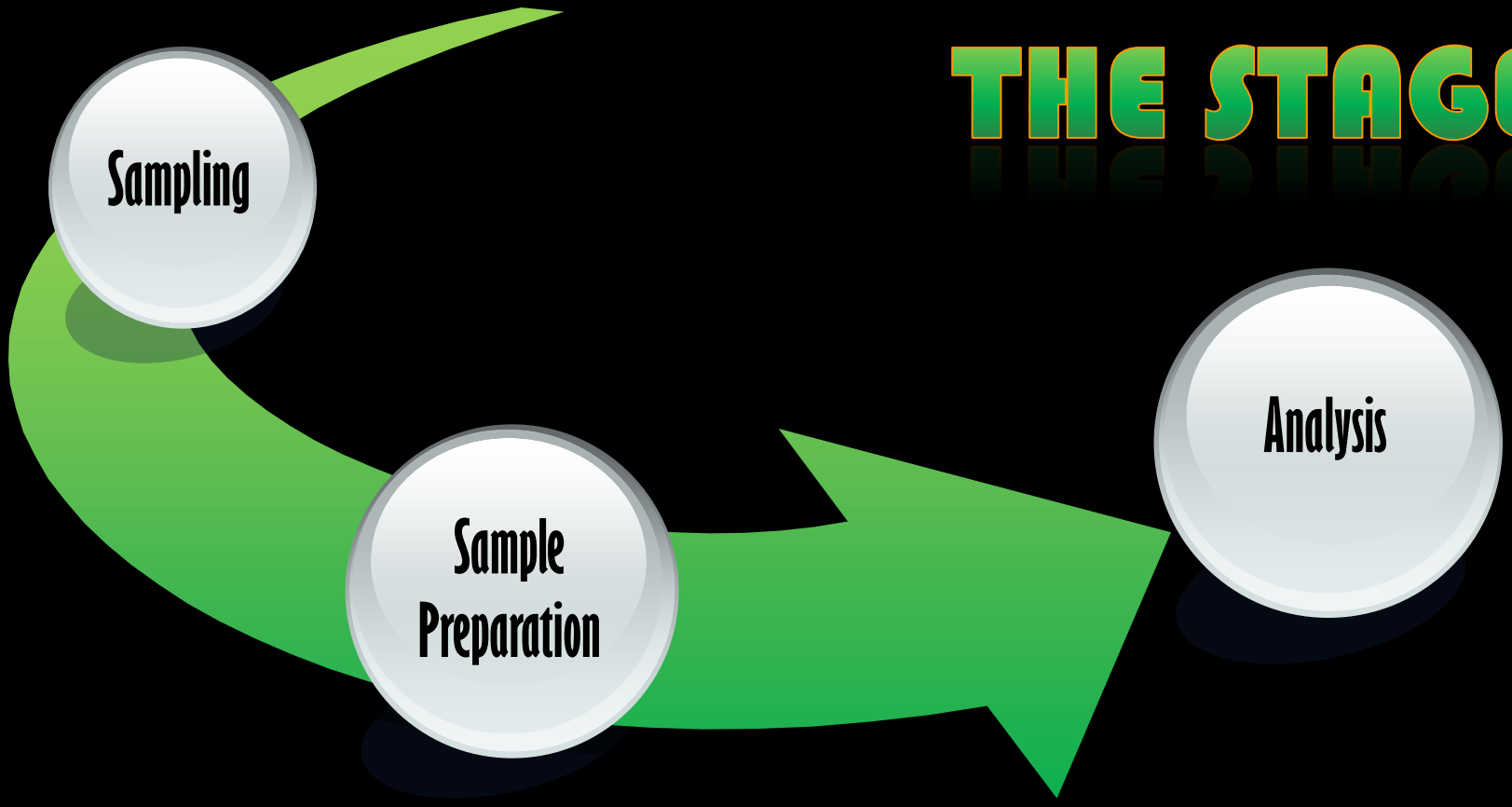
Spektrofotometer Emisi Atom



Spektrofluorometer Atom



THE STAGES



Proses menyeleksi sejumlah elemen dari populasi sehingga dengan mempelajari sampel dan memahami sifat-sifat subyek dalam sampel, maka kita mampu menggeneralisir sifat-sifat tersebut ke dalam elemen-elemen populasi.

SAMPEL → mewakili POPULASI

Sampel

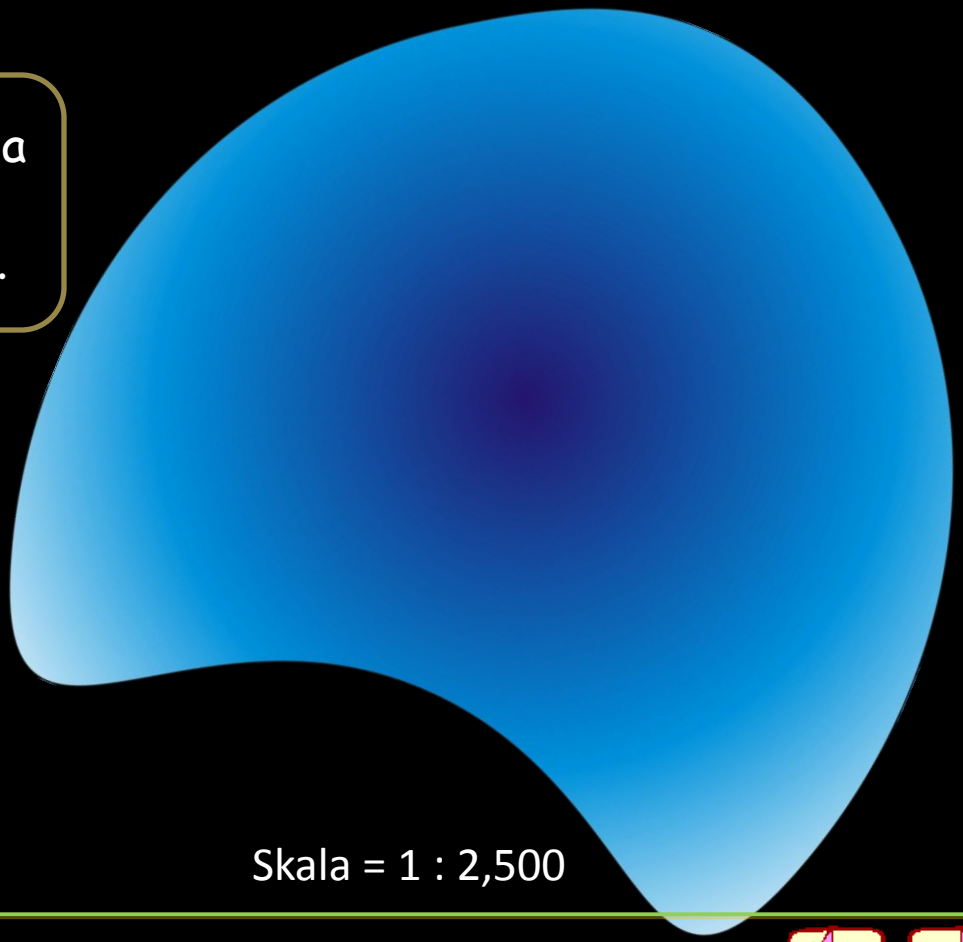
Cairan (liquid state)

Air, darah, urin dll

Padatan (solid state)

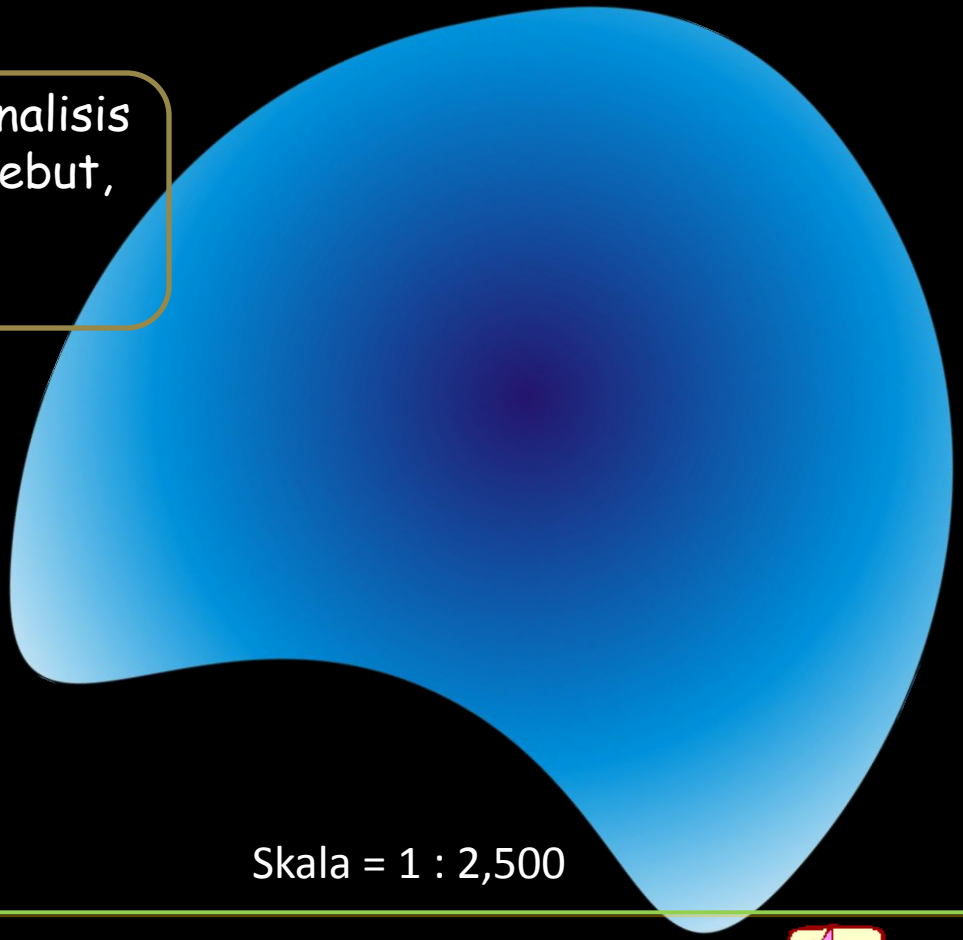
Tanah, endapan, tumbuhan, dll

Sketsa 2D sebuah telaga di kecamatan Semanu, kabupaten Gunungkidul.



Skala = 1 : 2,500

Jika kita hendak menganalisis kualitas air telaga tersebut, bagaimana teknik samplingnya???



Skala = 1 : 2,500

LIQUID SAMPLES

Secara umum, cairan/larutan dapat langsung dianalisis walaupun tanpa diberi perlakuan awal. Resiko kontaminasi akan semakin meningkat seiring menurunnya konsentrasi analit (karena pengenceran atau yang lain).

Wadah sampel harus dicuci dan dibilas sampai bersih kemudian direndam semalam pada larutan asam nitrat 1 – 10% (v/v). Dicuci kembali dengan aqua DM dan dikeringkan.

Untuk meminimalisir hilangnya analit akibat adsorpsi oleh ion logam yang mungkin menempel pada wadah atau yang terlarut, sampel tidak boleh disimpan dalam waktu yang lama di dalam pendingin serta sampel perlu diasamkan dengan asam nitrat.

SOLID SAMPLES

1. Dry Ashing Methods
2. Wet Digestion Methods
3. Direct Analysis of Solid Samples

1 Dry Ashing Methods

Biasa digunakan untuk menghilangkan materi organik pada sampel. Sampel ditimbang kemudian ditempatkan pada krus (biasanya platina) kemudian dipanaskan selama beberapa jam pada temperatur 400 - 500°C. Residu dilarutkan dengan asam (biasanya asam nitrat).

Tidak bisa digunakan untuk logam (semilogam) yang mudah menguap seperti Hg, As dan Se.

Biasa digunakan oksidan untuk mempercepat proses dan meminimalisir hilangnya analit. Oksidan yang disa digunakan magnesium oxide dan magnesium nitrat.

2 Wet Digestion Methods

Proses dekomposisi sampel padat menggunakan reagen cair, biasanya kombinasi dari beberapa asam (nitric, sulphuric, perchloric, hydrochloric, hyrofluoric) dan hydrogen peroxide.

Biasanya dilakukan di wadah kaca atau teflon.

Suhu operasional rendah, berkisar 120 - 200 ^{o}C. Biasanya menggunakan mikrowave sebagai sumber energi. Alasan : cepat, stabil, efisien dan kemungkinan automasi.

Misal : Analisis selenium pada tanaman
Tanaman didekomposisi dengan campuran asam nitrat dan asam sulfat yang dikombinasikan dengan hidrogen peroksida..

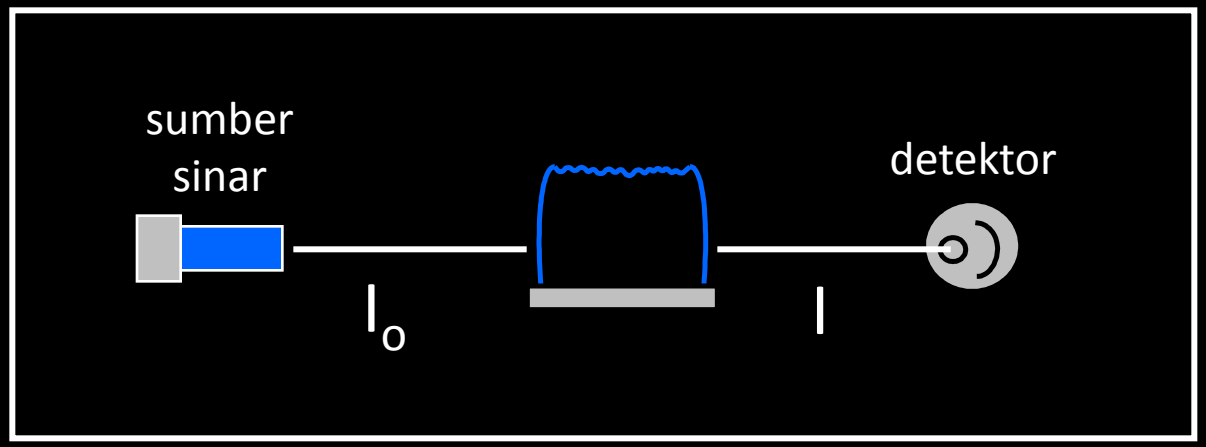
3 Direct Analysis of Solid Samples

Menggunakan teknik Graphite Furnace - AAS atau Electrothermal AAS.

Keuntungan :
- Lebih sensitif daripada Flame AAS
- Sampel sedikit

Kelemahan :
- Banyak gangguan
- Presisi rendah

Hukum Dasar Penyerapan



Io : Intensitas cahaya mula-mula
I : Intensitas cahaya yang diteruskan

Besaran cahaya terserap :

Transmitan (transmittance, T), didefinisikan sebagai perbandingan antara intensitas akhir dengan intensitas awal.

$$T = I/I_o$$

Transmittance mengindikasikan fraksi intensitas cahaya mula-mula yang mencapai detektor setelah melewati atom dalam nyala.

Persen Transmitan (percent transmission, %T), merupakan transmitan yang dinyatakan dalam persen.

$$\%T = I/I_o \times 100$$

Persen serapan (percent absorption, %A), merupakan komplemen dari %T yang didefinisikan sebagai persen dari intensitas cahaya mula-mula yang terserap dalam nyala.

$$\%A = 100 - \%T$$

Atau

$$A = \log (I_o/I)$$

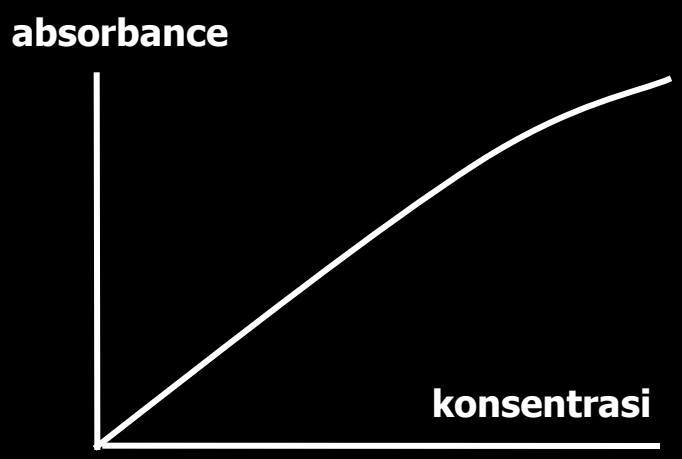
Besaran absorbance inilah yang lazim digunakan untuk mengkarak terisasi penyerapan cahaya dalam spektrofotometri serapan atom. Besaran ini memiliki hubungan yang linier dengan konsentrasi analit, seperti diungkapkan oleh Hukum Lambert- Beer:

$$A = a\ b\ c$$

dimana : A = absorbance, a = koefisien absorpsi, b = panjang jalan yang dilalui cahaya, dan c = konsentrasi dari spesi yang menyerap.

Persamaan ini menunjukkan bahwa A secara langsung proporsional dengan konsentrasi (C) dari spesi penyerap pada suatu kondisi pengukuran dan peralatan tertentu.

Pada daerah konsentrasi tertentu dimana hukum Lambert-Beer berlaku, diperoleh garis lurus. Tetapi pada konsentrasi yang lebih besar terjadi penyimpangan dari hukum Lambert-Beer dimana absorbance tidak lagi memberikan hubungan linier dengan konsentrasi.



Konsentrasi karakteristik (kepekaan) dan limit detek

Konsentrasi karakteristik dan limit deteksi adalah besaran yang digunakan untuk menilai kinerja peralatan bagi analisis unsur tertentu.

Walaupun kedua besaran ini bergantung pada pengukuran absorbance namun memberikan spesifikasi kinerja yang berbeda dan jenis informasi yang diperoleh dari kedua besaran inipun berbeda. A

Konsentrasi karakteristik atau kepekaan :

Suatu konvensi yang mendefinisikan besarnya absorbance yang dihasilkan pada suatu konsentrasi analit tertentu.

Pada spektrofotometri serapan atom,
besaran ini dinyatakan sebagai konsentrasi suatu unsur dalam milligram/Liter (mg/L) yang diperlukan untuk menghasilkan isyarat sebesar 1% absorpsi (0,0044 A).

Kepekaan (mg/L) = (Konsentrasi standar (mg/L) x 0,0044) /absorbans terukur

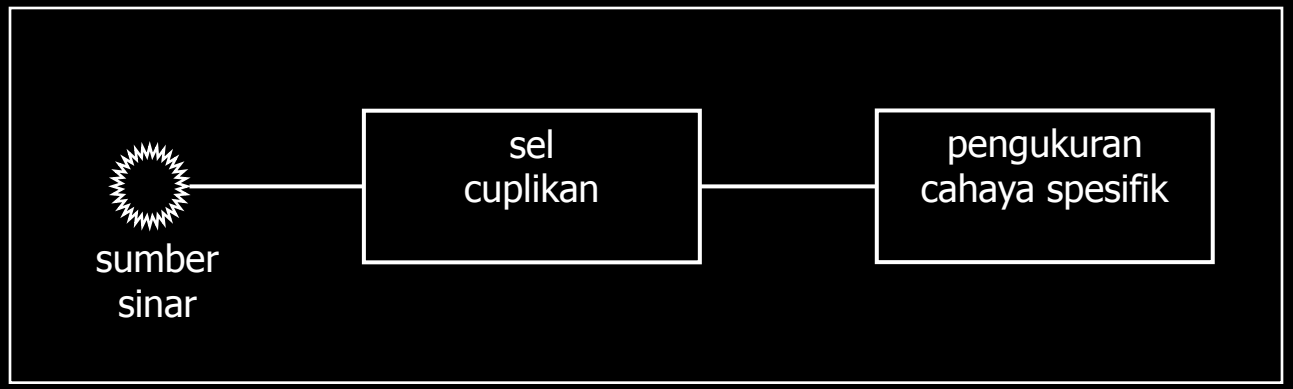
Limit Deteksi

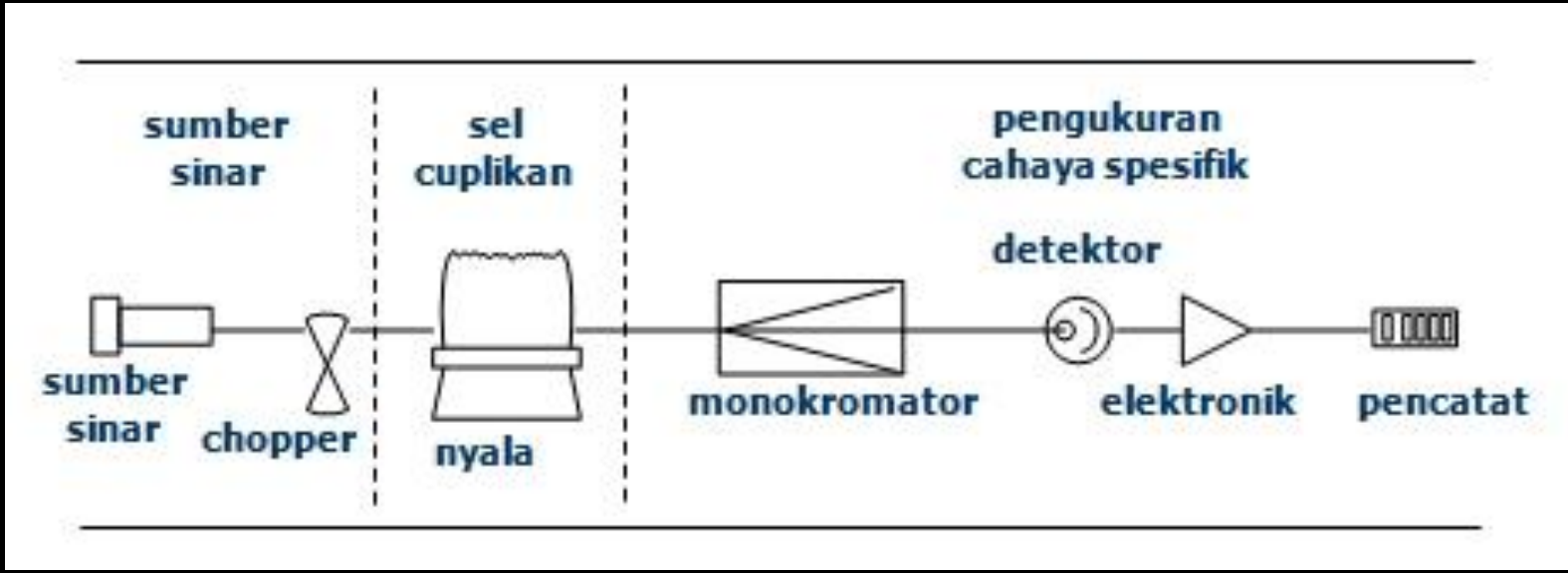
Konsentrasi terkecil yang dapat terukur dari suatu unsur ditentukan melalui nilai kepekaan dan kestabilan dari pengukuran absorbance. Terdapatnya derau (noise) pada isyarat yang dihasilkan mempersulit pengamatan adanya perubahan absorbance akibat adanya perubah an konsentrasi yang kecil.

Menurut IUPAC, limit deteksi adalah konsentrasi yang mampu memberikan absorbance sebesar tiga kali isyarat yang dihasilkan oleh derau garis dasar (signal to noise ratio = S/N = 3).

PERALATAN SPEKTROFOTOMETER SERAPAN ATOM

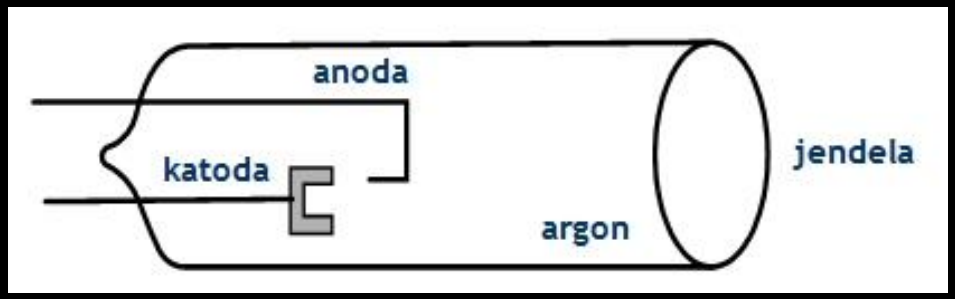
komponen dasar




sumber sinar
sel cuplikan
pengukuran cahaya spesifik
detektor
sumber sinar
chopper
nyala
monokromator
elektronik
pencatat

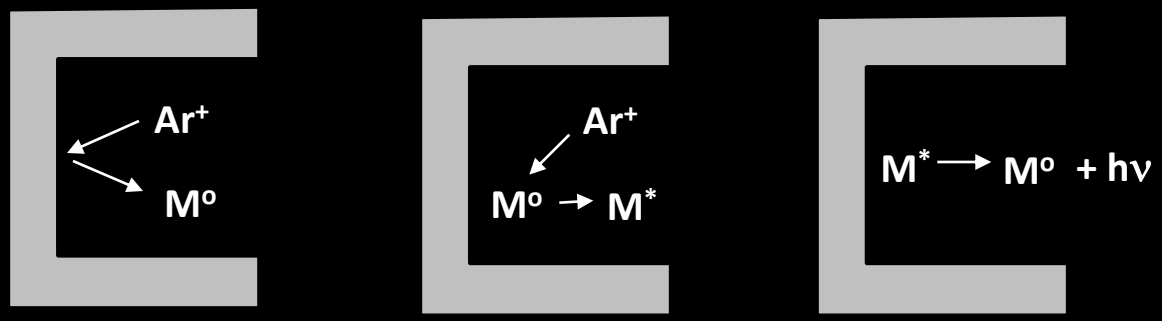
Sumber sinar

Lampu Katoda Berongga (Hollow Cathode Lamp, HCL)



- Katoda terbuat dari logam yang sama dengan analit
- Tabung diisi dengan gas iner bertekanan rendah
- Jendela terbuat dari bahan tak menyerap cahaya

Proses emisi cahaya pada lampu katoda berongga



GANGGUAN PADA PENGUKURAN

Proses kimia yang terjadi di dalam nyala.

$$M^+A^- \xrightarrow{\text{pengabutan}} M^+A^- \xrightarrow{\text{desolvasi}} MA \xrightarrow{\text{pelelehan}} MA \xrightarrow{\text{penguapan}} MA \xrightarrow{\text{atomisasi}} M^o + A^o$$

(larutan) (aerosol) (padat) (cair) (gas) (gas)

$$M^o \xrightarrow{\text{eksitasi}} M^* \xrightarrow{\text{ionisasi}} M^+ + e$$

(gas) (gas) (gas)

Energi termal yang dihasilkan oleh nyala bertanggung jawab atas berlangsungnya proses-proses diatas, maka temperatur nyala harus dapat dikondisikan sedemikian rupa untuk menjamin berlangsungnya proses atomisasi.

Oksidan - Gas Bakar	Temp. ^{o}C
Udara - Metana	1850 – 1900
Udara – Gas Alam	1700 - 1900
Udara - Hidrogen	2000 - 2050
Udara - Asetilen	2125 - 2400
N_2O - Asetilen	2600 - 2800

Ganguan Matriks

Terjadi jika terdapat perbedaan sifat-sifat fisik yang nyata anatara larutan standar dengan cuplikan.

Jika larutan contoh mempunyai viskositas atau tegangan permukaan yang berbeda nyata dengan standard, maka jumlah larutan yang teraspirasi kedalam ruang pencampur akan berbeda.

Dengan demikian jumlah yang sampai ke dalam nyala berbeda, sehingga jumlah atom yang terbentukpun akan berbeda, akibatnya absorbance yang terukur tidak akan menunjukkan korelasi antara standar dan cuplikan.

Gangguan Kimia

Jika contoh mengandung komponen yang mampu membentuk senyawa refraktori dengan analit maka proses atomisasi tidak akan berlangsung dengan sempurna.

- tambah "masking agent"
- gunakan suhu nyala yang tinggi

Ganguan Ionisasi

Di dalam nyala, proses dapat berlanjut hingga mencapai tingkat atom tereksitasi bahkan hinga satu elektron terlepas dari atom atau yang dikenal dengan proses ionisasi.

Karena pengukuran absorbance didasarkan atas populasi/jumlah atom yang berada dalam keadan dasar, maka tentu saja terjadinya ionisasi akan memperkecil jumlah cahaya yang diserap.

Gangguan ionisasi dapat dihindari dengan menambahkan secara berlebih unsur lain yang lebih mudah terionisasi sehingga terbentuk sejumlah berlebih elektron bebas yang akan menekan ionisasi dari analit.

PROSEDUR ANALISIS

Larutan induk standar dibuat dari larutan jadi yang dapat ditemukan dipasaran sebagai larutan standar dengan konsentrasi 1000 ppm.

Pembuatan larutan standar dengan melarutkan logam murni atau oksidanya disarankan untuk dilakukan jika diperlukan analisis dengan akurasi yang sangat tinggi (larutan induk komersial biasanya mempunyai akurasi 0,5 %).

Gunakan "wire" logam murni, hindari penggunaan logam dalam bentuk "granule" atau "foil".

Disimpan dalam botol polypropilen, polyetilen atau teflon.

Hindari pengunaan botol gelas terutama untuk penyimpanan larutan standar berkonsentrasi rendah.

Metoda Kurva Kalibrasi

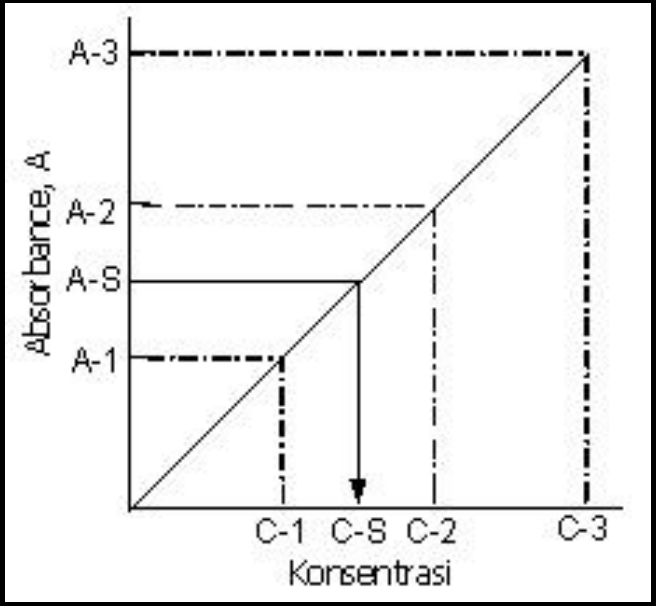
Sedikitnya digunakan tiga larutan standar untuk membuat kurva kalibrasi.

A-1, A-2, A-3 : Absorbance Standar 1, 2, dan 3

C-1, C-2, C-3 : Konsentrasi larutan standar 1, 2, dan 3

A-S : Absorbance larutan contoh

C-S : Konsentrasi larutan contoh



Metoda Presisi Tinggi

Jika diinginkan presisi yang sangat tinggi maka dapat dibuat dua larutan standar dengan konsentrasi yang yang mengapit dan sangat dekat dengan konsentrasi larutan contoh. Kedua larutan standar tersebut sebaiknya memiliki nilai absorbance antara 0,4 dan 0,6. Larutan standar dengan konsentrasi rendah digunakan untuk menolkan pengukuran sedangkan larutan dengan konsentrasi tinggi digunakan untuk mengatur pengukuran hingga nilai tertentu. Jika perbedaan absorbance antara kedua standar tersebut kecil (mis., 0,10 A) maka pengukuran yang sangat akurat dapat diperoleh dengan nilai presisi antara 0,1 – 0,2 %.

Metoda Penambahan Standard Tunggal

Jika terdapat gangguan matriks yang sangat rumit dan tak mungkin untuk memisahkan analit dari matriksnya, maka cara ini dapat dilakukan. Pada cara ini sejumlah tertentu larutan standar ditambahkan ke dalam larutan contoh. Konsentrasi dari larutan contoh selanjutnya dapat dihitung melalui persamaan berikut.

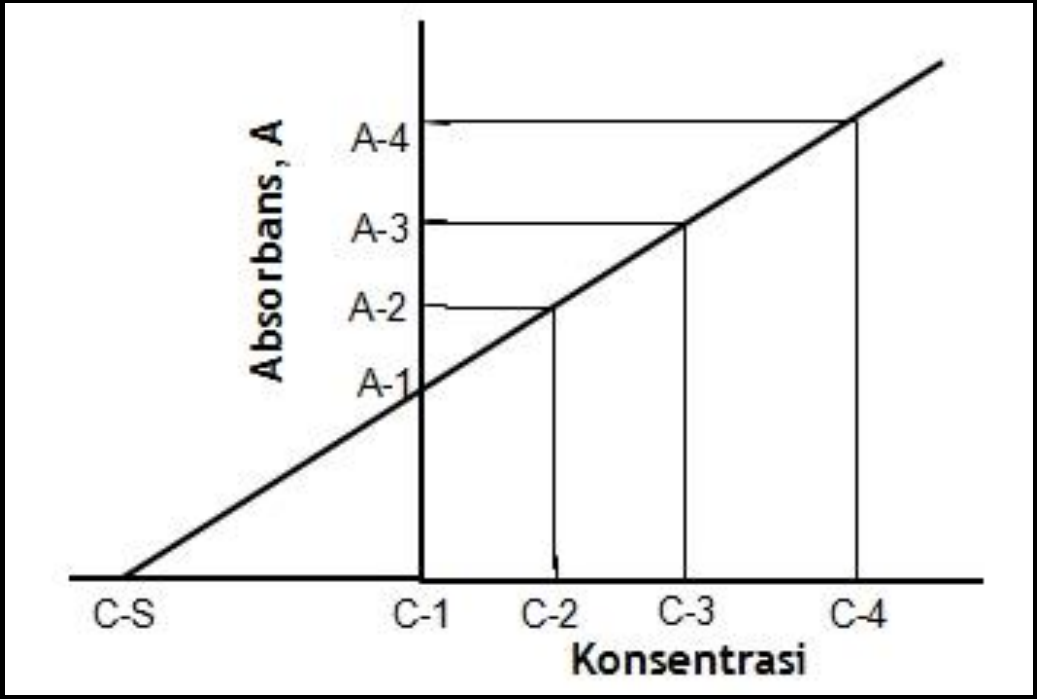
$$Cs = (A_s \times d) / (A_{s+d} - A_s)$$

C_s : konsentrasi larutan contoh
d : konsentrasi larutan standard yang ditambahkan
A_s : Absorbance larutan contoh
A_{s+d} : Absorbance larutan contoh yang ditambah standard

Metoda Penambahan Standard Ganda

Pada metoda ini sederetan larutan contoh ditambahkan larutan standard dengan jumlah yang bervariasi. Hasil pengukuran absorbance larutan-larutan tersebut selanjutnya dialurkan terhadap konsentrasi larutan standar yang ditambahkan.

Larutan contoh	Penambahan Standard
1	NOL
2	50% dari C-S
3	100% dari C-S
4	150% dari C-S



A-1, A-2, A-3, A-4 : Absorbance larutan 1, 2, 3 dan 4
C-1, C-2, C-3, C-4 : Konsentrasi yg ditambahkan
C-S : Konsentrasi larutan contoh

Acknowledgments

(erfan priyambodo)

would like to thank

Dr. M. Bachri Amran, DEA

and all of my students