

Teknik Analisis dengan Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)

Kuliah Analisis Instrumen
Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY
Pertemuan Ke 4 & 5

siti_marwati@uny.ac.id

Langkah-langkah analisis dengan AAS

- Menyiapkan larutan standar
- Preparasi sampel
- Memilih garis resonansi
- Optimasi kondisi alat
- Membaca absorbansi larutan standar
- Membaca absoransi larutan sampel
- Mengintrapolasi absorbansi larutan sampel pada kurva linier.

Kondisi untuk Analisis AAS

Unsur	λ_{\max} (nm)	Tipe Nyala	Sensitivitas ($\mu\text{g/mL}$)	Range kerja ($\mu\text{g/mL}$)	Batas deteksi ($\mu\text{g/mL}$)
Ag	328,1	AA	0,029	1-5	0,002
Au	242,8	AA	0,11	5-20	0,009
Bi	223,1	AA	0,20	10-40	0,046
Ca	422,7	NA	0,013	1-4	0,002
K	766,5	AP	0,009	0,5-2	0,002
Mo	313,3	NA	0,28	15-60	0,03
Sn	224,6	AH	1,0	15-60	0,03
Zn	213,9	AA	0,009	0,4-1,6	0,001
Zr	360,1	NA	9,1	400-1600	1,0

Pembuatan Larutan Standar

- Memperhitungkan konsentrasi larutan standar masuk dalam range linier
- Pembuatan larutan standar dapat dilakukan dengan cara pengenceran larutan induk dengan menggunakan labu takar pada volume tertentu.
- Deretan larutan standar minimal 3 varian, biasanya dibuat 5 varian

Preparasi Sampel

- Sampel dapat berupa padat, cair dan gas.
- Agar dapat dianalisis dengan AAS, sampel harus berupa larutan jernih dan homogen boleh berupa larutan berwarna
- Sampel berupa oli, darah, serum, dll harus diencerkan dengan pelarut tertentu atau diabukan kemudian dilarutkan.
- Volume minimal sampel 0.5 mL
- Bebas dari matriks pengganggu

Lanjutan...

- Larutan dengan pelarut organik dapat dianalisis secara langsung jika viskositasnya tidak jauh berbeda dengan viskositas air.
- Pelarut tidak mengganggu nyala api, contoh CCl_4 dapat memadamkan api udara-asetilen, penggunaan metilisobutil keton dan campuran hidrokarbon dapat meningkatkan pembentukan atom-atom gas pada keadaan GS sehingga dapat meningkatkan sensitifitas sampai 3x lipat daripada menggunakan pelarut air.
- Penggunaan pelarut kloroform dapat menimbulkan ledakan pada nyala sehingga harus dihindarkan penginjeksian secara langsung.
- Sisa-sisa asam pendestruksian juga harus diencerkan karena jika konsentrasinya asam terlalu tinggi dapat menyebabkan korosi pada sistem pembakaran.

Destruksi Basah

- Destruksi basah adalah perombakan sampel dengan asam-asam kuat baik tunggal maupun campuran, kemudian dioksidasi dengan menggunakan zat oksidator.
- Pelarut-pelarut yang dapat digunakan untuk destruksi basah antara lain asam nitrat, asam sulfat, asam perklorat, dan asam klorida.
- Semua pelarut tersebut dapat digunakan baik tunggal maupun campuran.

Contoh cara destruksi basah

- Sebanyak 1 gram sampel sayuran dimasukkan ke dalam gelas beker 100 mL
- Ditambahkan larutan aqua regia atau campuran HNO_3 pekat : HCl pekat (1:3) sebanyak 3 mL.
- Dipanaskan di atas hotplate selama kurang lebih 30 menit sampai tidak terbentuk gas.
- Setelah semua sampel terdestruksi dan terbentuk larutan kemudian disaring dan disimpan di dalam botol sampel.
- Diperoleh larutan sampel hasil destruksi basah siap dianalisis.

Destruksi Kering

- Destruksi kering merupakan perombakan organic logam di dalam sampel menjadi logam-logam anorganik dengan jalan pengabuan sampel dalam muffle furnace dan memerlukan suhu pemanasan tertentu.
- Pada umumnya dalam destruksi kering ini dibutuhkan suhu pemanasan antara 400-800°C, tetapi suhu ini sangat tergantung pada jenis sampel yang akan dianalisis.

Contoh cara destruksi kering

- Ditimbang sampel sebanyak 1 gram tempatkan pada cawan porselin.
- Diuapkan dengan oven sampai temperatur 105 – 110 °C selama 30menit.
- Diabukan didalam tanur selama 8 jam pada suhu 450 °C sampai sampel mengering.
- Sampel yang telah mejadi abu, kemudian ditambahkan HCl 10 M sebanyak 2 mL.
- Kemudian dipanaskan di atas hotplate sampai abu larut.
- Abu yang telah larut kemudian dipindahkan ke dalam labu takar 50 mL kemudian diencerkan dengan larutan HNO₃ 0,1 M sampai tanda batas.
- Larutan siap dianalisis.

Pemilihan garis resonansi

- Suatu unsur mempunyai banyak tingkat energi yang dapat digunakan untuk menyerap sinar.
- Contoh: Cu mempunyai 2 garis resonansi
Fe mempunyai 3 garis resonansi
- Pada tabel alat dapat dilihat garis resonansi Cu yang peka, contoh:

Garis resonansi	Konsentrasi	Absorbansi
3247,5	0,01 mg/L	0,01
2441,6	55,0 mg/L	0,01

Optimasi Kondisi Alat

- Optimasi tinggi pembakar digunakan untuk mendapatkan populasi atom yang terbanyak sehingga pembakaran dapat tepat pada lintasan energinya.
- Optimasi laju alir gas pembakar dan oksidan berpengaruh pada suhu pengatoman. Jika gas pembakar kurang maka energi untuk pengatoman kurang sehingga pengatoman kurang sempurna, jika gas pembakar berlebih maka atom akan tereksitasi menjadi spesies bukan atom (M^+ atau M^*)

Metode Penentuan Konsentrasi

- Metode Kurva Standar

Dilakukan dengan cara membandingkan absorbansi sampel terhadap kurva kalibrasi larutan standar (C vs Absorbansi)

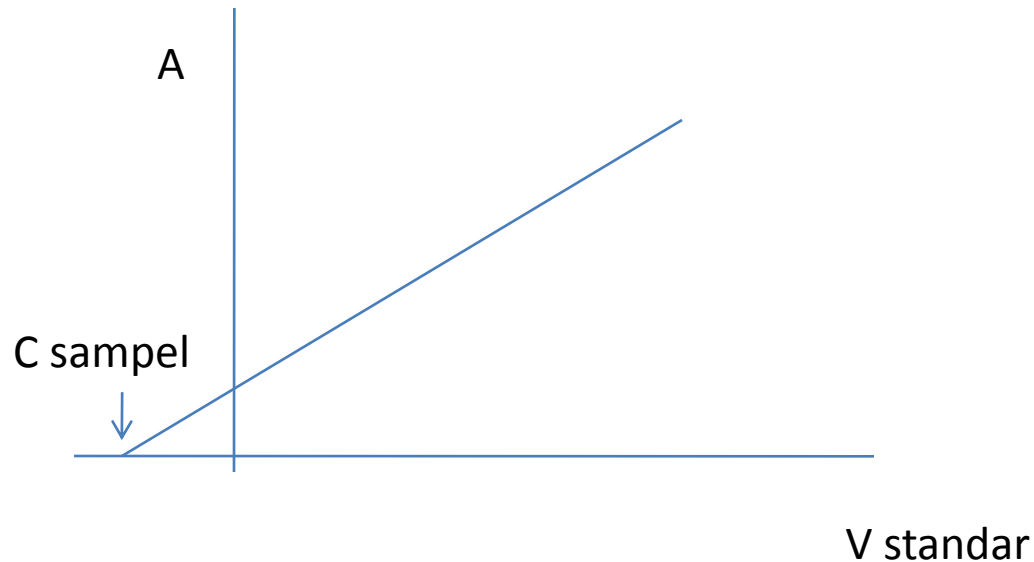
Metode ini dilakukan jika:

1. Konsentrasi sampel tidak terlalu kecil
2. Preparasi mudah dilakukan
3. Jumlah sampel banyak.

- Metode Standar Adisi:
metode dengan menambahkan larutan standar ke dalam larutan sampel.
- Metode ini perlu digunakan:
 1. Jika konsentrasi sampel sangat rendah, jika menggunakan metode kurva standar mempunyai resiko ketelitian rendah.
 2. Jika matrik dari sampel mempunyai gangguan yang besar terhadap analitnya.
 3. Sampel jumlahnya sedikit

Preparasi larutan untuk metode standar adisi

Labu takar	1	2	3	4	5
Vol. Sampel(mL)	50	50	50	50	50
Vol. Standar(10 mg/L), mL	0	2	4	6	10
Vol. total	100	100	100	100	100



Interferensi dalam AAS

1. Interferensi ionisasi

Terjadinya pembentukan ion M^+ yang mengakibatkan menurunkan nilai absorbansi yang sebenarnya.

Penyebab: energi berlebihan

Cara mengatasi: dilakukan optimasi laju alir gas dan pembakar ulang.

2. Interferensi background

Terjadi karena terbentuknya oksida pada proses pengatoman.

Penyebab: penggunaan gas pembakar dan oksidan yang kurang tepat sehingga suhu pengatoman kurang efektif dan menyebabkan terjadinya oksida

Cara Mengatasi: Tinjau ulang penggunaan pembakar dan oksidan

3. Interferensi Spektral

Terjadi karena adanya overlapping absorpsi antara spesies pengganggu dan spesies yang diukur karena rendahnya resolusi monokromator.

Misalnya: dua garis terletak berdekatan seperti Vanadium pada 308,211 nm dan aluminium pada 308,215 nm.

Cara mengatasi: memilih garis resonansi yang tidak berdekatan misal untuk Al dipilih garis resonansi pada 309,207 nm.

Untuk mengurangi interferensi spektra baik fotometri nyala maupun AAS adalah dengan meningkatkan resolusinya dengan menggunakan prisma dan filter, tetapi dengan keadaan tertentu untuk meningkatkan selektivitas hal tersebut dapat dihindari dengan teknik-teknik pemisahan seperti sistem penukar ion atau ekstraksi pelarut.

Sumber Resonansi	Panjang Gelombang (nm)	Unsur yang dianalisis	Panjang gelombang (nm)
Aluminium	308,211	Vanadium	308,216
Antimon	231,147	Nikel	231,147
Tembaga	324,754	Europium	324,754
Galium	403,307	Magnesium	403,307
Besi	271,903	Platina	271,903
Raksa	253,652	Kobalt	253,652

4. Interferensi kimia

Dapat terjadi karena terbentuknya senyawa yang stabil dan atau terjadinya ionisasi

Contoh: adanya ion fosfat dan sulfat dapat mereduksi atomisasi Ca. Al sebagai pengotor dapat mereduksi kecepatan atomisasi Mg.

A. Pembentukan Senyawa Stabil

- Terbentuknya senyawa stabil akan menyebabkan proses peruraian (disosiasi) tidak sempurna karena molekul-molekul stabil relatif sulit diuraikan menjadi atom-atomnya.
- Contoh: kasus penentuan kalsium dengan adanya sulfat atau fosfat, terbentuknya oksida stabil dari unsur-unsur titanium, vanadium, dan aluminium.

Cara mengatasi terjadinya pembentukan senyawa stabil

a. Meningkatkan temperatur nyala

Peningkatan temperatur yang lebih tinggi akan menambah kemungkinan terbentuknya atom-atom gas bebas.

Contoh: alumunium oksida lebih cepat terdisosiasi dengan nyala nitrous oksida-asetilen karena mempunyai temperatur nyala lebih tinggi daripada nyala udara asetilen

Lanjutan...

b. Dengan menggunakan zat penukar *(releasing agent)

Reaksi umum : $M-X + R \rightarrow R-X + M$

Dengan menambah zat pereaksi R akan meningkatkan konsentrasi atom-atom gas logam M. Asumsi tersebut benar jika hasil enyawa R-X merupakan senyawa stabil.

Contoh: pada penentua Ca dengan adanya phospat, penambahan lantanum klorida atau stronsium klorida dalam larutan cuplikan akan terbentuk senyawa lantanum(stronsium) phospat dan selanjutnya Ca ditentukan dengan nyala udara asetilen tanpa adanya gangguan phospat lagi. Penambahan EDTA pada larutan cuplikan kalsium sebelum dianalisis mungkin dapat meingkatkan sensitivitas nyala karena terbentuk kompleks dengan EDTA yang lebih mudah terurai pada nyala api.

c. Ekstraksi logam

Ekstraksi logam dapat digunakan untuk mengurangi efek interferensi.

Ekstraksi akan memisahkan unsur-unsur yang menyebabkan interferensi dengan unsur analit.

Zat analit yang sudah dipisahkan akan dapat ditentukan serapannya tanpa gangguan unsur-unsur logam lain.

Contoh: pada penentuan tembaga dalam mineral batuan banyak mengandung besi, maka dapat diekstraksi dengan pengompleks asetilaseton dalam pelarut kloroform.

B. Terjadi ionisasi dalam keadaan GS

- Terbentuknya ion-ion logam dalam nyala api akan mengurangi emisi garis spektra atom pada spektroskopi emisi atau akan mengurangi besarnya absorpsi pada sistem AAS.
- Untuk mengurangi proses ionisasi ini dengan menggunakan temperatur nyala yang lebih rendah.
- Temperatur yang tinggi akan meningkatkan pembentukan ion-ion dari logam-logam alkali dan logam Ca, Sr dan Ba.
- Untuk mengurangi ionisasi dapat dilakukan dengan menambah zat penekan ionisasi. Zat ini biasanya merupakan larutan yang mengandung ion kalium konsentrasi 2000 ppm ditambahkan pada cuplikan Ca, Sr dan Ba

1. Air sadah dianalisis kandungan kalsiumnya dengan AAS pada 422,7 nm nyala nitrous oksida-asetilen. Pembacaan yang diperoleh: konsentrasi Ca(ppm)(absorbansi): 0(0); 1(0,090); 2,2(0,194); 3,10(0,273); 3,9(0,340); 5(0,440); 6(0,525). Jika sampel menunjukkan absorbansi 0,380, hitunglah konsentrasi Ca!
2. Lima gram sampel kuningan dilarutkan dalam asam dan dibuat menjadi 500 mL. Analisis AAS untuk Zn pada 213,9 nm dengan menggunakan nyala udara-asetilendidapat hasil pembacaan sbb: ppm Zn(absorbansi): 0(0); 5(0,061); 10(0,122); 15(0,185); 20(0,248); 25(0,309); 30(0,370). Absorbansi sampel 0,164 hitunglah kadar Zn dalam sampel.

- Tuliskan cara membuat larutan standar Ag^+ dari kristal AgNO_3 dengan variasi konsentrasi **1,0; 1,5; 2,0; 2,5 dan 3,0 ppm masing-masing 10 mL**. Larutan standar tersebut dibuat dari larutan induk 100 ppm.
- $\text{Mr AgNO}_3 = 169,8$
- $\text{Ar Ag} = 107,8$
- 100 ppm = 100 mg dalam 1000 mL
- Berat Ag dalam $\text{AgNO}_3 = \text{Ar Ag} / \text{Mr AgNO}_3 \times$
berat AgNO_3

1. Fotometri nyala digunakan untuk analisis air sadah dalam penentuan konsentrasi Ca.

Pembacaan skala yang diperoleh:

[Ca](ppm)/Intensitas: (0/4), (2/9,6), (4/15,0),
(6/20,0), (8/26,5), (10/31,9), (x/11,5)

Hitunglah konsentrasi Ca dalam sampel yang dinyatakan dalam kesadahan CaCO_3

2. **Sepuluh ml** cuplikan air alam dipipet ke dalam 50 mL beberapa labu ukur. **0,00; 5,00; 10,00; 15,00 dan 20,00 mL** larutan standar yang mengandung **11,1 ppm Fe** ditambahkan ke tiap larutan cuplikan, kemudian dilanjutkan penambahan ion tiosianat berlebih untuk menghasilkan kompleks merah $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Setelah pengenceran sampai tanda batas, absorbansi masing-masing larutan diukur dengan suatu fotometer yang dilengkapi filter hijau didapat absorbansi berturut-turut sbb: **0,215; 0,424; 0,685; 0,826 dan 0,967** (dengan sel 0,982 cm). Berapa konsentrasi Fe^{3+} dalam cuplikan air

Tugas Kelompok

- Buat kelompok dengan anggota maksimal 4 orang
- Membaca dan menganalisis contoh laporan penelitian kimia mahasiswa prodi Pendidikan kimia(kolokium) yg menggunakan instrumen AAS di perpustakaan jurdik kimia FMIPA UNY.
- Buat makalah dari data-data yg diperoleh pada kolokium tsb yg berisi: judul penelitian, prosedur penelitian utk preparasi sampel yg dianalisis dgn AAS, data yg diperoleh, contoh perhitungan dan kesimpulan. Data asli dilampirkan.