



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA V
"Kontribusi Kimia dan Pendidikan Kimia dalam
Pembangunan Bangsa yang Berkarakter"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 6 April 2013



**MAKALAH
PENDAMPING**

**KIMIA ANALITIK
(Kode : D-07)**

ISBN : 979363167-8

ELIMINASI INTERFERENSI Fe DAN Mn DENGAN EKSTRAKSI PELARUT PADA PENENTUAN Co DAN Cu DALAM PIROLUSIT MENGGUNAKAN SPEKTROMETRI SERAPAN ATOM

Lodowik Landi Pote*

*Universitas Katolik Widya Mandira
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jurusan kimia, Kupang-Indonesia
Jln. A. Yani No. 50-52 Kupang-NTT 85225*

* Keperluan korespondensi, Telp: (0380) 833395 / fax: (0380) 831194
Hp. 081339318068, e-mail: lodopote@ymail.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang eliminasi interferensi Fe dan Mn dengan ekstraksi pelarut pada penentuan Co dan Cu dalam pirolusit menggunakan Spektrometri Serapan Atom (SSA) dengan nyala udara-asetilen. Pelarutan sampel pirolusit dilakukan dengan destruksi cara basah menggunakan larutan aqua regia dan HF dengan rasio 3:4 (v/v). Kajian interferensi dilakukan terhadap absorbansi Co dan Cu dengan penambahan besi dengan variasi konsentrasi 100-1000 µg/mL dan mangan dengan variasi konsentrasi 100-5000 µg/mL yang diukur pada panjang gelombang 240,7 nm dan lebar celah 0,2 nm untuk Co dan panjang gelombang 324,7 nm dan lebar celah 0,7 nm untuk Cu. Hasil analisis menunjukkan bahwa Fe pada konsentrasi 100-1000 µg/mL dan Mn pada konsentrasi 100-5000 µg/mL dapat mengganggu absorbansi Co dan Cu, dimana absorbansi Co naik dan sebaliknya absorbansi Cu turun. Interferensi Fe dapat dihilangkan melalui ekstraksi dengan pelarut metil isobutil keton dalam medium HCl 7 M. Interferensi Mn dapat dihilangkan dengan penopengan EDTA 0,10 M dan mengekstraksi Co dan Cu ke dalam kloroform dengan pengompleks natrium dietilditiokarbamat pada pH 2. Kandungan Fe dan Mn dalam sampel pirolusit menggunakan SSA masing-masing adalah 67,35±0,61 mg/g dan 545,00±6,25 mg/g. Kandungan Co dan Cu sebelum ekstraksi masing-masing adalah 773,33±25,17 µg/g dan 2166,67±101,04 µg/g; dan sesudah ekstraksi masing-masing adalah 487,18±11,10 µg/g dan 2733,33±80,36 µg/g. Hasil ini memiliki ketelitian tinggi dengan nilai standar deviasi relatif (SDR) dari masing-masing unsur kurang dari 5%.

Kata kunci: Interferensi, Ekstraksi pelarut, Co dan Cu

PENDAHULUAN

Kobal merupakan unsur yang relatif melimpah sekitar 10 sampai 30 bagian per sejuta dalam kerak bumi. Kobal banyak digunakan dalam berbagai keperluan industri diantaranya adalah industri baja, industri pesawat terbang, bahan pelapis logam, mesin kendaraan dan alat-alat kedokteran. Selain kobal, Tembaga juga merupakan unsur yang paling banyak digunakan dalam industri seperti perhiasan, peralatan senjata, peralatan listrik, pewarna dalam cat, keramik, tinta, dan pernis. Tembaga dalam kerak bumi diperkirakan sekitar 70 bagian per sejuta dalam kerak bumi [1]. Salah satu mineral yang mengandung unsur kobal dan tembaga meskipun dalam jumlah kecil adalah pirolusit. Mineral pirolusit adalah salah satu sumber daya mineral kaya unsur mangan dan besi serta unsur-unsur lain yang terkandung di dalamnya [2].

Destruksi cara basah dapat dilakukan dengan peleburan asam-asam mineral pekat dan zat-zat pengoksidasi kuat. 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 [3]. 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, 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 *refractory* [4].

Salah satu metode yang sering digunakan dalam analisis sampel geologi pada penentuan unsur-unsur utama maupun unsur runtu adalah spektrofotometer serapan atom (SSA), karena SSA memiliki sensitivitas, akurasi dan presisi tinggi. Namun dalam analisis unsur-unsur runtu dengan SSA dengan sistem nyala udara-asetilen sering terjadi interferensi dari unsur-unsur utama dengan konsentrasi yang relatif tinggi, sehingga dalam analisis perlu diwaspadai. Interferensi kimia karena pembentukan senyawa yang volatilitas rendah dapat dieliminasi atau dikurangi dengan menggunakan nyala yang lebih tinggi atau dengan menambahkan suatu zat pembebas atau zat pelindung [5, 6]. Interferensi juga disebabkan oleh adanya senyawa tambahan yang terbentuk lebih volatil [7].

Penentuan unsur-unsur runtu dalam sampel geokimia, adanya unsur utama Na, K, Ca, Mg, Fe, dan Al dengan konsentrasi yang relatif tinggi dapat memberikan interferensi [8].

Interferensi dapat diatasi dengan ekstraksi pelarut menggunakan reagen pengompleks seperti dimetil glioksim, ditizon, oksin (8-hidroksikuinolin), natrium dietil ditiokarbamat (DDC) dan pelarut-pelarut organik yang biasa digunakan adalah kloroform, karbon tetraklorida, etil asetat dan metil isobutil keton [9]. Logam yang sulit dipisahkan dari logam lain, maka perlu zat penopeng yang membentuk kompleks cukup kuat dengan logam pengganggu untuk mencegah terjadinya reaksi dengan zat pengkelat dengan mengontrol pH larutan. Zat penopeng yang biasa digunakan adalah sianida, tartrat, sitrat, fluorida, dan EDTA. EDTA sering digunakan sebagai zat penopeng yang efektif untuk zat pengompleks ditizon, 8-hidroksikuinolin (oksin), asetil aseton, asam karboksilat dan dietil ditiokarbamat dalam ekstraksi pelarut [10].

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh interferensi Fe dan Mn terhadap absorbansi Co dan Cu, menghilangkan interferensi Fe melalui ekstraksi pelarut MIBK dalam medium asam klorida, dan menghilangkan interferensi Mn dengan penopengan EDTA serta Co dan Cu dikomplekskan dengan DDC dalam kloroform, serta untuk mengetahui kandungan Fe dan Mn dan kandungan Co dan Cu dalam pirolusit sebelum dan sesudah ekstraksi.

METODE PENELITIAN

Pengaruh interferensi Fe dan Mn terhadap absorbansi Co dan Cu

Mengkaji pengaruh interferensi Fe terhadap absorbansi larutan Co 4 $\mu\text{g/mL}$, dengan menambahkan sejumlah konsentrasi Fe (100-1000 $\mu\text{g/mL}$) ke dalam setiap larutan Co. Absorbansi larutan Co tanpa Fe sebagai pembanding, kemudian dilakukan pengukuran absorbansi setiap larutan Co dengan SSA pada panjang gelombang 240,7 nm dan lebar 0,2 nm. Langkah tersebut diulangi pengukuran absorbansi Co dengan adanya Mn 100 $\mu\text{g/mL}$ dan konsentrasi Mn (100-5000 $\mu\text{g/mL}$), dengan Fe 100 $\mu\text{g/mL}$. Dari langkah prosedur di atas diulang untuk Cu dengan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 324,7 nm dan lebar celah 0,7 nm.

Penentuan hasil temu balik (Recovery) Co, Cu dan Mn sebelum penopengan EDTA

Larutan Co 8 $\mu\text{g/mL}$ masing-masing sebanyak 25 mL, ditambahkan 5 mL larutan DDC 0,1 M. pH larutan diatur dengan penambahan buffer pada pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 dan pH 10. Larutan dimasukkan ke dalam corong pisah dan diekstrak dua kali dengan kloroform masing-masing 10 mL, dikocok dan dидiamkan, selanjutnya lapisan organik dipisahkan dari lapisan air. Lapisan organik disatukan dan ditambahkan 10 mL HNO_3 1 M, kemudian dipanaskan untuk menguapkan kloroform. Larutan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL

dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas dan dianalisis dengan SSA. Langkah prosedur di atas, diulangi untuk Cu (8 µg/mL) dan Mn (10 µg/mL).

Penentuan hasil temu balik (Recovery) Co, Cu dan Mn sesudah penopengan EDTA

Larutan Co 8 µg/mL masing-masing sebanyak 25 mL, ditambahkan 10 mL EDTA 0,1 M dan 5 mL larutan DDC 0,1 M. pH larutan diatur dengan penambahan buffer pada pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 dan pH 10. Larutan dimasukkan ke dalam corong pisah dan diekstrak dua kali dengan kloroform masing-masing 10 mL, dikocok dan didiamkan, selanjutnya lapisan organik dipisahkan dari lapisan air. Lapisan organik disatukan dan ditambahkan 10 mL HNO₃ 1 M, kemudian dipanaskan untuk menguapkan kloroform. Larutan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas dan dianalisis dengan SSA. Langkah prosedur di atas, diulangi untuk Cu (8 µg/mL) dan Mn (10 µg/mL).

Optimasi konsentrasi HCl untuk ekstraksi Fe

Larutan Fe 8 µg/mL dibuat dengan memipet 2 mL larutan Fe 100 ppm dan diencerkan dengan HCl 4 M. Kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah dan diekstrak dua kali dengan MIBK masing-masing 10 mL, dikocok dan didiamkan. Selanjutnya lapisan organik dipisahkan dari lapisan air.

Lapisan organik diekstrak dua kali dengan HCl 1 M masing-masing 10 mL, dikocok dan didiamkan. Setelah itu lapisan air dipisahkan dari lapisan organik. Lapisan air mengandung Fe dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas. Selanjutnya dianalisis dengan SSA. Langkah prosedur di atas, diulangi untuk HCl 5 M, 6 M, 7 M dan 8 M.

Destruksi sampel pirolusit

Sampel serbuk batuan pirolusit ukuran 250 mesh ditimbang 1,00 g dimasukkan ke dalam botol teflon dan ditambahkan 3,0 mL aqua regia dan 4,0 mL HF p.a., lalu teflon ditutup rapat. Teflon beserta isinya dipanaskan pada suhu 100 °C selama ±3 jam dengan penangas air. Setelah destruksi selesai, larutan ditambahkan 2,8 g H₃BO₃, kemudian dipanaskan untuk menguapkan sisa asam.

Ekstraksi sampel pirolusit

Larutan sampel hasil destruksi dilarutkan dalam HCl 7 M sampai volume 50 mL dan dimasukkan ke dalam corong pisah 100 mL, kemudian diekstrak tiga kali dengan MIBK masing-masing sebanyak 10 mL, dikocok dan didiamkan sampai terbentuk dua lapisan. Setelah terbentuk dua lapisan, lapisan organik dipisahkan dari lapisan air. Lapisan organik mengandung Fe dan lapisan air mengandung Co, Cu dan Mn. Lapisan air dipekatkan sampai

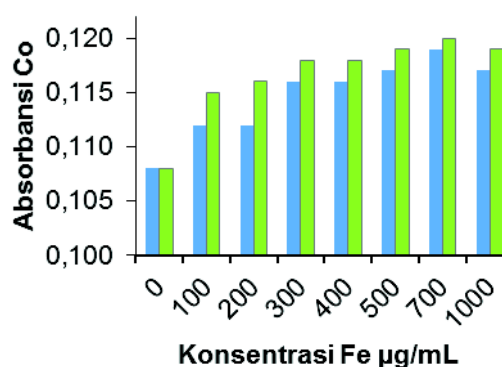
volume \pm 10 mL, kemudian ditambahkan 10 mL EDTA 0,1 M dan 5 mL DDC 0,1 M. pH larutan diatur dengan penambahan larutan buffer kalium hidrogen ftalat sampai pH 2. Selanjutnya larutan dimasukkan ke dalam corong pisah dan diekstrak tiga kali dengan kloroform masing-masing 10 mL, dikocok dan dидiamkan sampai terbentuk dua lapisan. Selanjutnya lapisan organik dipisahkan dari lapisan air. Lapisan organik mengandung kompleks $\text{Co}(\text{DDC})_2$ dan $\text{Cu}(\text{DDC})_2$, ditambahkan 20 mL HNO_3 1 M, kemudian dipanaskan untuk menguapkan kloroform. Larutan dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas. Selanjutnya dianalisis dengan SSA sistem nyala udara-asetilen.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Fe terhadap absorbansi Co

Keberadaan unsur Fe dalam larutan Co ternyata meningkatkan absorbansi Co pada kisaran konsentrasi 25-175 kali konsentrasi Co, sedangkan pada konsentrasi 250 kali konsentrasi Co terjadi penurunan absorbansi Co. Kenaikan absorbansi Co terjadi karena adanya Fe mengurangi jumlah oksida dalam nyala yang bereaksi dengan atom Co sehingga atom Co pada keadaan tingkat energi dasar meningkat. Pada konsentrasi Fe 250 kali konsentrasi Co terjadi penurunan absorbansi Co karena

pengaruh keterlibatan reaksi dengan oksida dalam nyala dapat diiadakan oleh interaksi elektrostatik akibat semakin rapatnya jarak antar atom dalam larutan. Hal ini dijelaskan bahwa terjadinya peningkatan absorbansi Co disebabkan oleh adanya interferensi kimia, karena adanya atom yang terlibat reaksi kesetimbangan dengan spesies lain dalam nyala selama proses atomisasi berlangsung [7]. Kecenderungan pengaruh Fe terhadap absorbansi Co dengan adanya Mn 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ dapat dilihat pada gambar 1. Absorbansi Co meningkat karena adanya Fe dan Mn mengurangi jumlah oksida dalam nyala yang bereaksi dengan atom Co sehingga atom Co pada keadaan tingkat energi dasar meningkat. Pengaruh Fe dan Mn 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ terhadap absorbansi Co yang disajikan pada Gambar 1, sebagai berikut:

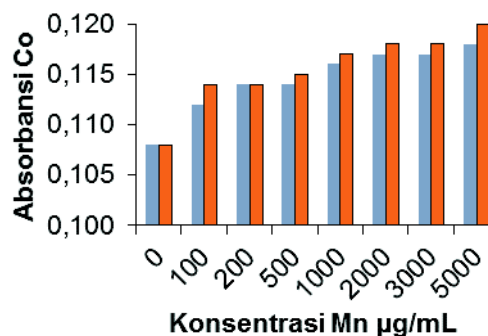


Gambar 1. Pengaruh Fe terhadap absorbansi Co dan dengan adanya Mn 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Keterangan: ■ tanpa Mn, ■ dengan Mn

Pengaruh Mn terhadap absorbansi Co 4 µg/mL

Pengaruh Mn dengan variasi konsentrasi 100 µg/mL hingga 5000 µg/mL terhadap absorbansi Co, terjadi kenaikan absorbansi Co. Keberadaan unsur Mn dalam larutan Co ternyata meningkatkan absorbansi Co, pada kisaran konsentrasi 25-1250 kali konsentrasi Co. Kenaikan absorbansi Co disebabkan adanya Mn dengan konsentrasi tinggi yang berkesetimbangan dengan oksigen dalam nyala dan membentuk oksida mangan dan mengurangi jumlah oksida yang bereaksi dengan atom Co, sehingga atom Co pada keadaan tingkat energi dasar meningkat. Kecenderungan pengaruh Mn terhadap absorbansi Co dengan adanya Fe 100 µg/mL dapat dilihat pada gambar 2. Absorbansi Co meningkat karena adanya oksida-oksida mangan dan besi. Hal ini disebabkan adanya Mn dan Fe yang berada dalam nyala sehingga mengurangi jumlah oksida yang bereaksi dengan atom Co, sehingga atom Co pada keadaan tingkat energi dasar meningkat. Akibatnya absorbansi Co menjadi lebih besar dari nilai yang seharusnya.



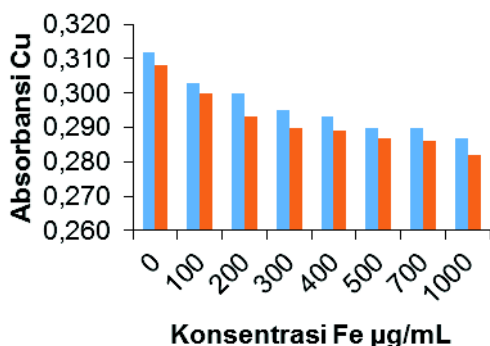
Gambar 2. Pengaruh Mn terhadap absorbansi Co dan dengan adanya Fe 100 µg/mL

Keterangan: ■ tanpa Fe, ■ dengan Fe

Pengaruh Fe terhadap absorbansi Cu 4 µg/mL

Pengaruh unsur Fe pada rentang konsentrasi 100-1000 µg/mL terhadap absorbansi Cu, ditunjukkan pada gambar 3. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada kisaran konsentrasi Fe 100-1000 µg/mL terjadi penurunan absorbansi Cu. Hal ini dijelaskan bahwa penurunan absorbansi Cu disebabkan berkurangnya atom Cu pada keadaan tingkat dasar karena adanya oksida tembaga dan oksida besi yang dapat membentuk senyawa $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ yang sedikit teratomisasi dalam nyala udara-asetilen. Senyawa tersebut merupakan senyawa *spinell* yaitu oksida logam yang stabil secara termal. Keberadaan unsur Fe dan Mn di dalam larutan Cu dapat bereaksi secara kimia membentuk $(\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ dan $(\text{CuO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3)$, sehingga absorbansi Cu menjadi turun. Interferensi yang terjadi karena disosiasi yang tidak sempurna sehingga jumlah atom Cu yang mencapai nyala menjadi

lebih sedikit dari konsentrasi yang seharusnya.



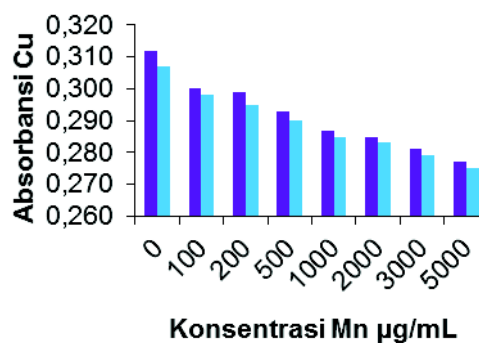
Gambar 3. Pengaruh Fe terhadap Absorbansi Cu dan dengan adanya Mn 100 µg/mL

Keterangan: ■ tanpa Mn, ■ dengan Mn

Pengaruh Mn terhadap absorbansi Cu

Pengaruh Mn 100-5000 µg/mL terhadap absorbansi Cu terjadinya penurunan absorbansi Cu seperti yang disajikan pada gambar 4. Keberadaan unsur Mn dalam larutan Cu, pada kisaran konsentrasi 25-1250 kali konsentrasi Cu terjadi penurunan absorbansi Cu. Kecenderungan penurunan absorbansi Cu dengan adanya Mn disebabkan adanya oksida mangan yang lebih mudah terbentuk daripada oksida tembaga. Hal ini dijelaskan bahwa energi disosiasi oksida-oksida logam lebih besar dari 6,3 eV atau setara dengan 607,86 kJ.mol⁻¹ sukar terdisosiasi pada suhu nyala udara-asetilen dan apabila energi bebas pembentukan oksida logam ($\Delta G_f > -480$ kJ.mol⁻¹) lebih mudah terdisosiasi dan ($\Delta G_f < -600$ kJ.mol⁻¹) sukar terdisosiasi dalam nyala [11]. Pengaruh Mn terhadap absorbansi Cu dengan adanya

Fe 100 µg/mL cenderung terjadi penurunan absorbansi Cu. Penurunan absorbansi Cu disebabkan adanya oksida-oksida mangan dan besi yang berada di dalam nyala yang dapat bereaksi secara kimia membentuk (CuO.Fe₂O₃) dan (CuO.Mn₂O₃), sehingga absorbansi Cu menjadi turun dan atom Cu yang mencapai nyala menjadi lebih sedikit dari seharusnya.



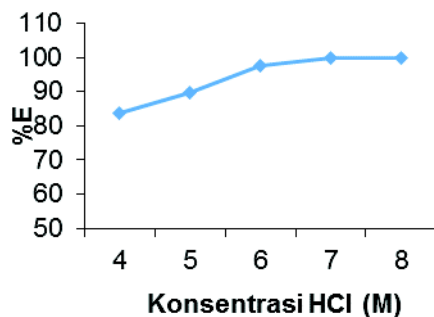
Gambar 4. Pengaruh Mn terhadap absorbansi Cu dan dengan adanya Fe 100 µg/mL

Keterangan: ■ tanpa Fe, ■ dengan Fe

Mengatasi interferensi Fe dengan ekstraksi pelarut

Interferensi besi dapat diminimalkan dengan cara ekstraksi pelarut yaitu besi dikomplekskan dengan asam klorida dan diekstrak ke dalam metil isobutil keton (MIBK) yang dapat membentuk kompleks pasangan ion dalam fasa organik (H₃O⁺, Fe(H₂O)₂Cl₄⁻) yang tersolvasi oleh molekul air baik proton maupun ion besi(III). Pada konsentrasi asam klorida yang cukup pekat, spesies pasangan ion dalam fasa MIBK berupa [C₆H₁₂OH⁺,

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_2\text{Cl}_4$]. Kompleks ini merupakan asosiasi ion-ion dari spesies yang muatannya berlawanan dan terbentuk karena adanya tarik-menarik antar ion secara elektrostatik [12]. Persentase hasil ekstraksi besi dalam MIBK dari medium asam klorida dapat disajikan pada gambar 5 hubungan persentase ekstraksi terhadap konsentrasi HCl yang diperoleh dengan variasi konsentrasi HCl, sebagai berikut:

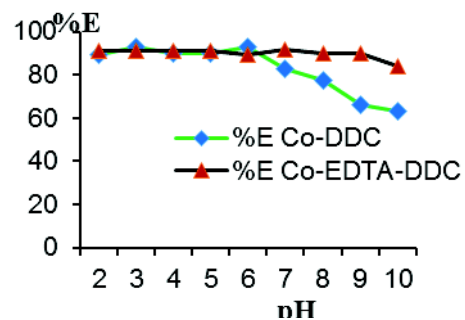


Gambar 5. Pengaruh konsentrasi asam klorida terhadap persentase hasil ekstraksi Fe (%E).

Dari Gambar 5 dapat dijelaskan bahwa persentase kompleks besi(III) dengan asam klorida semakin tinggi seiring dengan kenaikan konsentrasi asam klorida, maka semakin tinggi persentase kompleks besi(III) yang terekstrak ke dalam MIBK. Pada konsentrasi HCl 7 M merupakan konsentrasi asam klorida dengan persentase perolehan kembali besi 100,00%, sehingga pada Konsentrasi HCl 7 M dapat diaplikasikan untuk menghilangkan interferensi besi pada analisis kobal dan tembaga dalam sampel pirolusit menggunakan SSA dengan nyala udara-asetilen.

Hasil temu balik Co sebelum dan sesudah penopengan EDTA dengan variasi pH

Hasil temu balik Co dengan menggunakan natrium dietil ditiokarbamat (DDC) sebagai pengompleks kobal membentuk kompleks $\text{Co}(\text{DDC})_2$ dengan variasi pH dan penopengan EDTA seperti gambar 6. Dari gambar 6 dapat dijelaskan bahwa kompleks $\text{Co}(\text{DDC})_2$ lebih stabil daripada kelat logam kobal dengan EDTA. Hal ini sesuai yang dikemukakan oleh Bassett [10] bahwa kompleks logam dengan DDC lebih efektif dengan adanya zat penopeng dengan mengontrol pH larutan. Persentase hasil ekstraksi kobal dengan DDC sebelum dan sesudah penopengan EDTA dengan variasi pH disajikan pada Gambar 6.

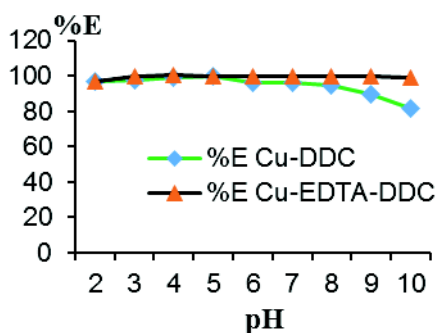


Gambar 6. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi $\text{Co}(\text{DDC})_2$ dan penopengan dengan EDTA

Hasil temu balik Cu sebelum dan sesudah penopengan EDTA dengan variasi pH

Hasil perolehan kembali ekstraksi tembaga dengan DDC sebelum dan sesudah penopengan EDTA seperti pada gambar 7 dapat dijelaskan bahwa

sebelum penopengan EDTA pada pH buffer 2 sampai 5 terjadi peningkatan persentase hasil ekstraksi dan pada pH 5 diperoleh hasil ekstraksi 100%. Pada pH buffer 6 sampai 10 mulai terjadi penurunan persentase hasil ekstraksi. Setelah penopengan dengan EDTA pada pH buffer 2 hingga pH 10 memberikan yang lebih efektif dan merupakan kompleks $\text{Cu}(\text{DDC})_2$ yang stabil. Hal ini sesuai yang dikemukakan oleh Bassett [10] bahwa kompleks logam dengan DDC lebih efektif dengan adanya zat penopeng dengan mengontrol pH larutan. Persentase hasil ekstraksi tembaga dengan DDC dalam kloroform sebelum dan sesudah penopengan EDTA dengan variasi pH seperti yang disajikan pada gambar 7.

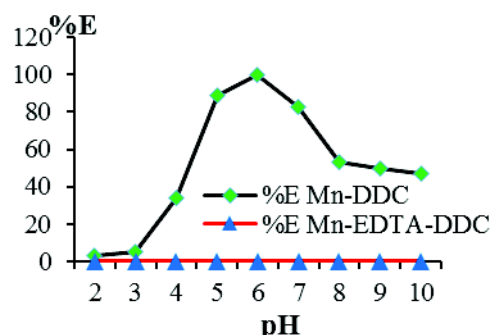


Gambar 7. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi $\text{Cu}(\text{DDC})_2$ dan penopengan dengan EDTA

Hasil temu balik Mn sebelum dan sesudah penopengan EDTA dengan variasi pH

Persentase hasil ekstraksi Mn dengan DDC sebelum penopengan EDTA diperoleh hasil maksimum pada pH 6 dengan persentase hasil ekstraksi 99,69% dan sesudah penopengan

EDTA pada pH 2 hingga pH 10 mangan tidak terekstrak ke dalam kloroform. Hal ini dijelaskan bahwa kompleks Mn-EDTA sangat stabil sehingga dapat menghambat pembentukan kompleks $\text{Mn}(\text{DDC})_2$ sehingga kelat Mn-EDTA tetap dalam fasa air. Hal ini dijelaskan bahwa untuk menghilangkan interferensi mangan dengan penopengan EDTA sehingga kobal dan tembaga dapat bebas dari interferensi Mn. Metode ini dapat diaplikasi untuk analisis kobal dan tembaga dalam sampel pirolusit yang mengandung mangan yang lebih dominan. Hasil ekstraksi perolehan kembali mangan dengan DDC sebelum dan sesudah penopengan EDTA dengan variasi pH seperti pada Gambar 8.



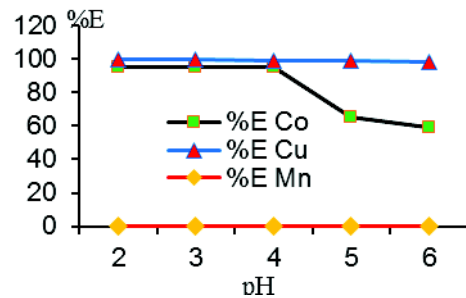
Gambar 8. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi $\text{Mn}(\text{DDC})_2$ dan penopengan dengan EDTA

Mengatasi interferensi Mn dengan penopengan EDTA dan ekstraksi Co dan Cu dengan DDC dalam kloroform

Hasil perolehan kembali kobal, tembaga dan mangan dengan pengompleks DDC dalam kloroform dengan penopengan EDTA seperti pada gambar 9. Hasil perolehan kembali pada

pH 2 hingga 4 merupakan produk pembentukan kompleks logam kobal dan tembaga dengan DDC seperti yang dijelaskan dalam Khopkar [13] bahwa pembentukan kelat logam Co-EDTA minimum pada pH 4,1 dengan konstanta kestabilan ($\beta_{1(\text{Co})} = 10^{16,31}$) dan kelat logam Cu-EDTA minimum pada pH 3,2 dengan konstanta kestabilan ($\beta_{1(\text{Cu})} = 10^{18,8}$). Hasil ekstraksi kobal meningkat karena kobal cenderung mudah terkompleks dengan DDC daripada EDTA dan pada pH 5 - 6 merupakan produk pembentukan kelat CoY^{2-} yang stabil, sehingga hasil ekstraksi menjadi turun. Hal ini menunjukkan bahwa kelat CoY^{2-} lebih stabil sehingga semakin sedikit kobal yang terkompleks dengan DDC ke dalam kloroform. Tembaga pada pH 2 hingga pH 6 menunjukkan bahwa kelat CuY^{2-} cenderung stabil sehingga mudah terbentuk kompleks $\text{Cu}(\text{DDC})_2$ dalam kloroform. Mangan membentuk kelat MnY^{2-} dengan konstanta kestabilan ($\beta_{1(\text{Mn})} = 10^{13,8}$) dan sangat stabil dalam larutan air sehingga menghambat pembentukan kompleks $\text{Mn}(\text{DDC})_2$ dalam kloroform. Marczenko dan Balcerzak [9] mengemukakan bahwa pada penentuan tembaga interferensi dari mangan dapat dihilangkan dengan penopongan EDTA sehingga tembaga membentuk kompleks dengan DDC yang stabil. Metode ini dapat diaplikasikan dalam analisis kobal dan tembaga dalam pirolusit. Persentase perolehan kembali

ekstraksi kobal, tembaga dan mangan dengan pengompleks DDC dalam kloroform dengan penopongan EDTA ditunjukkan pada gambar 9.



Gambar 9. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi $\text{Co}(\text{DDC})_2$, $\text{Cu}(\text{DDC})_2$ dan $\text{Mn}(\text{DDC})_2$ pada penopongan EDTA.

Kandungan Mn dalam pirolusit

Hasil analisis kandungan Fe dan Mn dalam sampel pirolusit asal desa Bokong kecamatan Taebenu kabupaten Kupang menggunakan SSA dengan rata-rata kandungan Fe dan Mn adalah $67,35 \pm 0,61$ mg/g dan $545,00 \pm 6,25$ mg/g dengan nilai RSD adalah 0,91% dan 1,15.

Kandungan Co dan Cu dalam pirolusit sebelum dan sesudah ekstraksi

Kandungan Co dan Cu dalam pirolusit ditentukan melalui dua tahap yaitu kandungan sebelum ekstraksi dan kandungan setelah ekstraksi. Kandungan Co dan Cu sampel pirolusit sebelum ekstraksi dengan rata-rata kandungan Co dan Cu adalah $773,33 \pm 25,17$ $\mu\text{g/g}$ dan $2166,67 \pm 101,04$ $\mu\text{g/g}$ dengan nilai RSD adalah 3,26% dan 4,66%. Kandungan Co dan Cu setelah menghilangkan interferensi

besi dengan mengekstraksi ke dalam MIBK dalam medium asam klorida 7 M dan interferensi mangan dihilangkan dengan penopengan EDTA 0,1 M pada pH 2 serta kobal dan tembaga dikomplekskan dengan DDC dalam kloroform diperoleh hasil kandungan rata-rata $487,18 \pm 11,10$ $\mu\text{g/g}$ untuk kobal dan $2733,33 \pm 80,36$ $\mu\text{g/g}$ untuk tembaga dengan standar deviasi relatif (RSD) 2,28% untuk kobal dan 2,94% untuk tembaga. Hal ini dapat dikatakan bahwa hasil analisis kobal dan tembaga menggunakan SSA mempunyai tingkat ketelitian tinggi karena nilai RSD dari masing-masing unsur kurang dari 5%.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Fe pada konsentrasi 100-1000 $\mu\text{g/mL}$ dan Mn pada konsentrasi 100-5000 $\mu\text{g/mL}$ terjadi peningkatan absorbansi Co dan penurunan absorbansi Cu.
2. Interferensi Fe terhadap Co dan Cu dapat dihilangkan melalui ekstraksi ke dalam MIBK dari medium HCl 7 M.
3. Interferensi Mn terhadap Co dan Cu dapat dihilangkan dengan penopengan EDTA 0,10 M dan mengekstraksi Co dan Cu ke dalam kloroform dengan pengompleks natrium dietil ditiokarbamat.
4. Berdasarkan hasil analisis Co dan Cu dalam pirolusit sebelum dan

sesudah ekstraksi adalah berbeda disebabkan adanya besi dan mangan yang menginterferensi pada analisis Co dan Cu sehingga sebelum ekstraksi terjadi peningkatan kandungan Co dan penurunan kandungan Cu dalam pirolusit, sedangkan kandungan Co dan Cu sesudah ekstraksi terjadi penurunan kandungan Co dan peningkatan kandungan Cu.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Newton, E. D. and Edgar, J. K., 2010, *Chemical Elements*, 2nd Edition, Gale, Cengage Learning, New York, p.143, 151.
- [2] Lykakis, N. and Kilias, S. P., 2010, Epithermal Manganese Mineralization, Kimolos Island, South Aegean Volcanic ARC, Greece, *Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 12th International Congress 2010 Patras*.
- [3] Mester Z. and Sturgeon R., 2003, *Sample Preparation for Trace Element Analysis, volume XLI*, Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier B. V., Amsterdam, p.226.
- [4] Trisunaryanti W, Mudasir and Saroh S., 2002, Study of Matrix Effect on The Analysis of Ni and Pd by AAS in The Destruats of Hidrocracking Catalysts Using Aqua Regia and

- H₂SO₄, *Indo. J. Chem.*, 2(3), 177-185.
- [5] Harvey, D., 2000, *Modern Analytical Chemistry*. Mc Graw Hill. New York, p.420.
- [6] Sommer, L., Komarek, J. and Burns, D. T., 1992. Organic Analytical Reagent in Atomic Absorption Spectrophotometry of Metals, *Pure & Appl. Chem.*, 64, 2, 213-226.
- [7] Ebdon, L., Evans, E. H., Fisher, A. S. and Hill, S. J., 1982, *An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy*, John Wilay & Sons, New York, p.47.
- [8] Thompson, M. and Shirley, J. W., *Atomic absorption methods in applied geochemistry*, eds. Cattle, J. E., *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam, 1982, 281-261.
- [9] Marczenko, Z. and Balcerzak M., 2000, *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganique Analysis 10*, Analytical Spectroscopy Library.Elsevier, Netherlands, p.5-9.
- [10] Bassett, J., Jeffery, G. H., Mendham, J., Denney, R. C., 1989, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5th edition, Longman Group UK, p.171.
- [11] Welz, B. and Sperling, M., 1999, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH, Germany.
- [12] Morrison, G. H. and Freiser, H., 1957, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York and Chapman & Hall, London, p.214
- [13] Khopkar S. M., 1990, *Basic Concepts of Analytical Chemistry*, (Terjemahan. A. Sastrorahardjo), UI-Press, Jakarta, p.82

TANYA JAWAB

Nama Penanya : Sulistyo S

Nama Pemakalah : Lodowik L

Pertanyaan : Pada analisis Cr dan Cu, apakah terdapat interferensi dari Si? Bagaimana menghilangkan Si dari sampel pirolusit?

Jawaban : Tidak likakukan lagi interferensi Si, akan tetapi di dalam destruksi sample denmgan menggunakan TTF dengan Fajan untuk meminimal Si di dalam sample karena Si dapat bereaksi dengan HF dalam bnetuk SiF₄⁻ yang mudah menguap melalui pemanasan pada wadah terbuka.