

**EKSTRAKSI ION BESI (III) MENGGUNAKAN EKSTRAKTAN
AMONIUM PIROLIDIN DITHIOKARBAMAT (APDC)
DALAM PELARUT KLOOROFORM**

SKRIPSI

untuk memenuhi sebagian persyaratan memperoleh gelar sarjana sains



**SYAFIYANTI
NIM 84266**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
2011**

ABSTRAK

Syafiyanti (84266) : Ekstraksi Ion Besi (III) Menggunakan Ekstraktan Amonium Pirolidin Dithiokarbamat (APDC) Dalam Pelarut Kloroform

Ekstraksi pelarut merupakan suatu metode pemisahan berdasarkan transfer suatu zat terlarut dari suatu pelarut kedalam pelarut lain yang tidak saling bercampur. Salah satu ekstraksi pelarut yang dilakukan adalah ekstraksi ion besi (III). Penentuan ion besi (III) melalui metoda ekstraksi pelarut ini menggunakan ligan Amonium Pirolidin Dithiokarbamat (APDC) dalam pelarut kloroform yang menghasilkan pembentukan senyawa kompleks Fe(PDC)_3 . Keuntungan menggunakan APDC adalah lebih fleksibel karena APDC dapat bekerja pada pH rendah dan dapat menganalisis dengan baik dari logam-logam alkali, alkali tanah, halida-halida, tanah liat dan beberapa bahan-bahan organik seperti protein. Hasil ekstraksi diperoleh berupa fasa organik, kemudian diukur dengan menggunakan Spektrofotometer Uv-Vis. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimum proses ekstraksi ion besi (III) yang meliputi variasi pH larutan yang dilakukan pada fasa air sebelum diekstrak kedalam fasa organik yakni pH 1, 2, 3, 4, 5, dan 6 serta variasi konsentrasi ligan APDC yakni 0,01 mM - 0,1 mM (skala 0,01 mM) dan variasi waktu ekstraksi yakni 10 menit - 30 menit (skala 5 menit). Dari penelitian ini diperoleh kondisi optimum untuk senyawa kompleks Fe(PDC)_3 pada pH 2, konsentrasi APDC 0,04 mM dan waktu ekstraksi 15 menit, sehingga menghasilkan pembentukan senyawa kompleks Fe(PDC)_3 yang maksimal dan persentase ekstraksi ion besi (III) yang diperoleh adalah 75 %.

Kata Kunci : Ekstraksi, Ion Besi (III), APDC

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan ridho-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir ini dengan baik. Shalawat dan salam semoga senantiasa tercurah kepada junjungan kita Nabi Muhammad SAW. Tugas akhir ini berjudul **“Ekstraksi Ion Besi (III) Menggunakan Ekstraktan Amonium Pirolidin Dithiokarbamat (APDC) Dalam Pelarut Kloroform “**.

Pada kesempatan ini dengan hati yang tulus penulis menyampaikan rasa terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada semua pihak yang telah memberikan dorongan dan semangat sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir ini, diantaranya:

1. Bapak Drs. Amrin, M.Si selaku pembimbing I.
2. Bapak Edi Nasra S.Si, M.Si selaku pembimbing II
3. Bapak Dr. Budhi Oktavia, M.Si, bapak Drs. Bahrizal, M.Si, dan Dra. Da'mah Agus selaku Dosen Penguji.
4. Bapak Drs. Zul Afkar, M.S selaku Ketua Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.
5. Bapak Drs. Nazir KS, M.Pd, M.Si selaku Ketua Prodi Kimia Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.
6. Ibu-ibu dan Bapak-bapak dosen staf pengajar Jurusan Kimia FMIPA UNP.
7. Karyawan dan Laboran Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.
8. Keluarga penulis yang telah memberikan dukungan baik moril dan materil.

9. Rekan – rekan mahasiswa Jurusan Kimia FMIPA UNP serta semua pihak yang telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung.

Dengan bantuan semua pihak tugas akhir ini dapat penulis selesaikan, semoga segala bantuan, dorongan dan pengorbanan yang telah diberikan menjadi amal ibadah dan dibalas oleh Allah SWT, Amin.

Akhirnya penulis mengharapkan kritik dan saran dari semua pihak yang bersifat membangun demi tercapainya kesempurnaan tugas akhir ini.

Padang, Juli 2011

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
ABSTRAK	i
KATA PENGANTAR	ii
DAFTAR ISI	iv
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR LAMPIRAN	viii
BAB I PENDAHULUAN	
A. Latar Belakang.....	1
B. Perumusan Masalah	3
C. Batasan Masalah	3
D. Tujuan Penelitian	3
E. Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
A. Logam Besi	5
B. Ligan Ammonium Pirolidin Dithiokarbamat (APDC)	7
C. Ekstraksi Pelarut.....	8
D. Ekstraksi Ion Logam Sebagai Senyawa Kompleks.....	12
E. Spektrofotometri Uv-Vis	16
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
A. Waktu dan Tempat Penelitian	20
B. Alat dan Bahan.....	20
C. Prosedur Kerja.....	20
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
A. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (λ_{maks}) dan Optimasi pH Pembentukan Kompleks Fe-APDC	24
B. Penentuan Konsentrasi APDC Optimum Pada Pembentukan	

Kompleks Fe-APDC	27
C. Penentuan Waktu Ekstraksi Optimum Pembentukan Kompleks APDC.....	29
BAB V PENUTUP	
A. Kesimpulan	32
B. Saran	32
DAFTAR PUSTAKA	33
LAMPIRAN	35

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Data panjang gelombang dengan warna yang dihasilkan.....	16
2. Data Serapan Kompleks Fe-APDC Pada Variasi pH.....	25
3. Data Serapan Kompleks Fe-APDC Pada Berbagai Konsentrasi APDC	28
4. Data Serapan Kompleks Fe-APDC Pada Berbagai Waktu Ekstraksi	30

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur APDC	7
2. Spektrofotometer Uv-Vis	18
3. Senyawa Kompleks Fe(PDC) ₃	25
4. Kurva Pengaruh pH Terhadap Pembentukan Senyawa Kompleks Fe-APDC	26
5. Kurva Pengaruh Konsentrasi APDC Pada Pembentukan Senyawa Kompleks Fe-APDC	28
6. Kurva Pengaruh Waktu Ekstraksi Pada Pembentukan Senyawa Kompleks Fe-APDC	30

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema kerja Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (λ_{maks}) dan Optimasi pH	35
2. Skema kerja Optimasi Konsentrasi Ligan.....	36
3. Skema kerja Penentuan Optimasi Waktu Ekstraksi	37
4. Spektrum Optimasi pH Pada Spektrofotometer Uv-Vis	38
5. Spektrum Variasi Konsentrasi APDC Pada Spektrofotometer Uv-Vis.....	39
6. Spektrum Variasi Waktu Ekstraksi Pada Spektrofotometer Uv-Vis	40
7. Data Pengukuran Larutan Standar dan Konsentrasi Ion Besi (III) Pada Fasa Air Dengan Menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom.....	41
8. Persentase ekstraksi Ion Besi (III) 10 ppm Menggunakan Ekstraktan APDC Dalam Pelarut Kloroform.....	43

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Besi merupakan unsur keempat terbanyak setelah oksigen, silikon dan aluminium. Besi terdistribusi sebagai oksida dan karbonat, yang terpenting yaitu *hematit* (Fe_2O_3), *magnetit* (Fe_3O_4), *limonit* ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dan *siderit* (FeCO_3) (Sugiyarto, 2003). Besi mempunyai dua tingkat oksidasi, yaitu +2 (ferro), dan +3 (ferri). Pada umumnya, besi cenderung membentuk senyawa dalam bentuk ferri daripada dalam bentuk ferro, dan masing – masing dapat membentuk kompleks yang stabil dengan senyawa – senyawa tertentu (Vogel, 1990).

Besi merupakan salah satu logam yang banyak digunakan dalam bidang industri maupun dalam kehidupan sehari-hari. Segala barang-barang yang kuat biasanya terbuat dari besi, seperti tiang listrik, jembatan, pintu air, dan kerangka bangunan, sampai barang-barang kecil pun banyak sekali yang terbuat dari besi, seperti peniti, paku, pisau, pines, cangkul, kawat dan sebagainya. Kegunaan utama besi adalah untuk membuat baja. Baja biasanya digunakan sebagai rangka dalam pembuatan jembatan maupun gedung-gedung yang bermanfaat bagi kehidupan manusia. Melihat begitu pentingnya besi dalam kehidupan , maka dilakukan penelitian mengenai salah satu penentuan besi melalui ekstraksi pelarut.

Sistem ekstraksi merupakan salah satu metoda untuk penentuan logam dalam jumlah renik (*trace metal*). Metoda ekstraksi dapat digunakan untuk pemisahan maupun analisa kuantitatif dan ekstraksi ini sering digunakan karena tidak mahal, sederhana (tidak memerlukan alat khusus) dan cepat (Khopkar, 2008).

Penentuan logam melalui metoda ekstraksi dapat menggunakan ligan 8-hidroxyquinoline dalam methanol (Dasna,dkk. 2008), ditizon dalam kloroform (Hidayat, 2007) dan ammonium pirolidin dithiokarbamat (APDC) dalam pelarut metil iso butil keton (MIBK) (Udin, Hasanah. 2006). Ekstraktan APDC – MIBK telah digunakan untuk menentukan logam dalam jumlah renik (*trace metal*) dalam banyak sampel. Ariani (2004) telah menganalisis logam Ni^{2+} dalam air sungai Kaligarang Semarang menggunakan ekstraktan APDC dalam pelarut MIBK. Pada kenyataannya telah banyak aplikasi ekstraksi APDC – MIBK dalam sampel air, air laut, dan tanah serta sedimen-sedimen (Rochyatun, Endang, dkk. 2006).

Keuntungan yang didapat dari sistem ekstraksi menggunakan reagen APDC adalah lebih fleksibel karena APDC dapat bekerja pada pH rendah dan dapat menganalisis dengan baik dari logam-logam alkali, alkali tanah, halida-halida, tanah liat dan beberapa bahan-bahan organik seperti protein. Pelarut organik seperti kloroform juga dapat digunakan untuk pelarut selain metil iso butil keton (MIBK) yang menggunakan ekstraktan APDC.

Aplikasi ekstraksi ion logam Fe (III) dengan ekstrak APDC dalam pelarut kloroform dapat diterapkan pada sampel batuan maupun sampel perairan untuk mengetahui kadar kandungan logam pada suatu sampel.

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka penulis ingin melakukan penelitian berjudul “Ekstraksi Ion Fe (III) menggunakan ekstrak Ammonium Pirolidin Dithiokarbamat (APDC) dalam Pelarut kloroform.”

B. Perumusan Masalah

Dari uraian di atas, rumusan masalah dari penelitian ini adalah bagaimana kondisi optimum ekstraksi ion besi (III) dengan menggunakan ekstrak APDC dalam pelarut kloroform ?

C. Batasan Masalah

Untuk lebih terarahnya penelitian yang penulis lakukan, dalam hal ini penulis membatasi masalah pada aspek berikut :

1. Kondisi optimum ekstraksi hanya dibatasi pada pH larutan, konsentrasi ligan APDC dan waktu ekstraksi.
2. Konsentrasi ion besi (III) yang telah terekstrak oleh APDC dalam pelarut kloroform, kemudian diukur dengan menggunakan Spektrofotometer UV-VIS.

D. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan kondisi optimum proses ekstraksi ion besi (III) yang diekstraksi menggunakan ekstrak APDC dalam

pelarut kloroform yang meliputi pH larutan, konsentrasi ligan dan waktu ekstraksi dan untuk memperoleh persentase ekstraksi pada kondisi optimum.

E. Manfaat Penelitian

Adapun manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Merupakan salah satu metode alternatif pada analisis unsur dalam jumlah yang renik khususnya Fe dalam sampel batuan maupun dalam sampel perairan.
2. Merupakan bahan dalam penelitian lebih lanjut dengan melibatkan variabel jenis ekstraktan, sehingga akan diperoleh sistem ekstraksi yang lebih baik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Logam Besi

Besi merupakan salah satu logam yang banyak digunakan dalam industri. Besi merupakan unsur terbanyak keempat dalam litosfer bumi setelah oksigen, silikon, dan aluminium. Besi juga hanya terdistribusi sebagai oksida dan karbonat, yang terpenting yaitu *hematit* (Fe_2O_3), *magnetit* (Fe_3O_4), *limonit* ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dan *siderit* (FeCO_3) (Sugiyarto, 2003). Kegunaan besi yang paling penting adalah dalam pembuatan baja (alloy).

Besi yang murni adalah logam berwarna putih-perak, yang kukuh dan liat. Jarang terdapat besi komersial yang murni, biasanya besi mengandung sejumlah kecil karbida, silisida, fosfida, dan sulfida dari besi serta sedikit grafit. Zat-zat pencemar ini memainkan peranan penting dalam kekuatan struktur besi (Vogel, 1990).

1. Sifat Fisika

Densitas $7,874 \text{ g cm}^{-3}$ (20°C), titik leleh 1535°C , titik didih 2750°C .

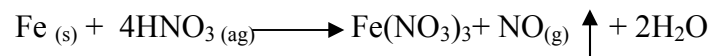
(Sugiyarto, 2003)

2. Sifat Kimia

Besi murni cukup reaktif. Dalam udara lembab cepat teroksidasi memberikan besi (III) oksida hidrat (karat) yang tidak sanggup melindungi, karena zat ini hancur dan memberikan permukaan logam yang baru, terbuka.

Logamnya mudah larut dalam asam mineral. Dengan asam bukan pengoksidasi tanpa udara, diperoleh Fe (II). Dengan adanya udara atau bila digunakan HNO₃ encer panas, sejumlah besi menjadi Fe (III). Media pengoksidasi yang sangat kuat seperti HNO₃ pekat atau asam-asam yang mengandung dikromat membuat besi pasif. (Cotton, 1989)

Asam nitrat pekat yang panas melarutkan besi dengan membentuk gas nitrogen oksida dan ion besi(III).



3. Kegunaan Besi

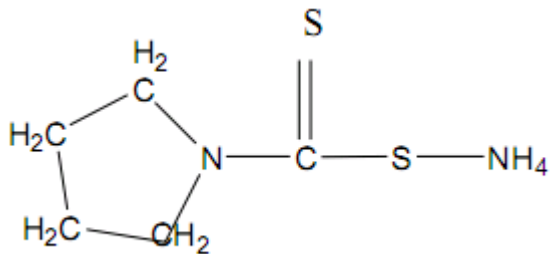
Besi merupakan logam yang paling biasa digunakan diantara semua logam. Diantaranya besi merupakan penyusun utama kelangsungan makhluk hidup dan bekerja sebagai pembawa oksigen dalam hemoglobin. Di dalam kehidupan, besi mempunyai banyak kegunaan. Kegunaan utama besi adalah untuk membuat baja. Baja tahan karat yang terkenal adalah stainless steel yang merupakan paduan besi dengan 14-18 % kromium dan 7-9 % nikel.

Disamping itu, besi juga sangat diperlukan karena harganya yang murah dan sifatnya yang kuat, terutama di dalam penggunaan seperti kereta, badan kapal dan komponen struktur bagi bangunan.

Besi merupakan unsur golongan transisi dimana salah satu sifat unsur golongan transisi adalah dapat membentuk senyawa kompleks yang berwarna spesifik. Sistem warna yang dihasilkan dapat digunakan untuk uji kualitatif maupun uji kuantitatif.

B. Ligan Ammonium Pirolidin Dithiokarbamat (APDC)

Ligan Ammonium Pirolidin Dithiokarbamat (APDC) merupakan kristal putih yang dapat larut dalam air. Mempunyai berat molekul 164,29 g/mol dengan rumus struktur $C_5H_{12}N_2S_2$.



Gambar 1. Struktur APDC

Ligan ammonium pirolidin dithiokarbamat (APDC) dapat digunakan untuk ekstraksi logam-logam dalam jumlah kecil dalam pelarut organik kloroform dan metil iso butil keton (MIBK). Dalam pelarut kloroform, ligan ammonium pirolidin dithiokarbamat digunakan sebagai pengompleks dengan sejumlah logam pada konsentrasi rendah antara lain kobalt, nikel, vanadium, tembaga, arsen, antimoni dan timbal. Selain itu, APDC juga dapat digunakan untuk menentukan bismut dalam baja dengan EDTA dan KCN sebagai zat penopeng (Stary dan Irving, 1964).

Amonium Pirolidin dithiokarbamat adalah ligan bidentat yang mampu membentuk kestabilan dan digunakan agen pengompleks untuk ekstraksi dan pemisahan ion logam dari larutan air.

Jika logam APDC kompleks dibentuk dengan penambahan APDC kedalam larutan ion logam, maka kompleks menjadi lebih stabil dan hanya dipengaruhi pada pH rendah. (Young Sam Kim,dkk.1997)

C. Ekstraksi Pelarut

Ekstraksi pelarut adalah suatu metode pemisahan berdasarkan transfer suatu zat terlarut dari suatu pelarut kedalam pelarut lain yang tidak saling bercampur. Menurut Nerst, zat terlarut akan terdistribusi pada kedua pelarut sehingga perbandingan konsentrasi pada kedua solven tersebut tetap untuk tekanan dan suhu yang tetap (Christian, 1986).

Diantara berbagai jenis metode pemisahan, ekstraksi pelarut atau disebut juga ekstraksi air merupakan metode pemisahan yang paling baik dan populer. Alasan utamanya adalah bahwa pemisahan ini dapat dapat dilakukan baik dalam tingkat makro maupun mikro. Tidak memerlukan alat yang khusus atau canggih kecuali corong pemisah. Prinsip metode ini didasarkan pada distribusi zat terlarut dengan perbandingan tertentu antara kedua pelarut yang tidak saling bercampur, Batasannya adalah zat terlarut dapat ditransfer pada jumlah yang berbeda dalam kedua fase terlarut. Teknik ini dapat digunakan untuk kegunaan preparatif, pemurnian, pemisahan serta analisis pada semua skala kerja (Khopkar, 1990)

1. Koefisien Distribusi (K_D)

Hukum distribusi Nernst, menyatakan apabila ke dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur dimasukan solut yang dapat larut dalam kedua pelarut

tersebut maka akan terjadi pembagian kelarutan. Kedua pelarut tersebut umumnya pelarut organik dan air.

Dalam prakteknya solut akan terdistribusi dengan sendirinya ke dalam kedua pelarut tersebut setelah dikocok dan dibiarkan terpisah. Perbandingan konsentrasi solut di dalam kedua pelarut tersebut tetap dan merupakan suatu tetapan pada suhu tetap. Tetapan tersebut disebut tetapan distribusi atau koefisien distribusi. Koefisien distribusi (K_D) dinyatakan dengan :

$$K_D = \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots (1)$$

dimana :

K_D : Koefisien distribusi

C_2 : Konsentrasi solut dalam pelarut organik

C_1 : Konsentrasi solut dalam pelarut air

2. Angka Banding Distribusi (D)

Angka banding distribusi menyatakan perbandingan konsentrasi total zat terlarut dalam pelarut organik (fasa organik) dan pelarut air (fasa air). Jika zat terlarut itu adalah senyawa X, maka rumus angka banding distribusi dapat ditulis sebagai berikut :

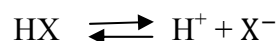
$$D = \frac{\text{Konsentrasi total senyawa X dalam fasa organik}}{\text{Konsentrasi senyawa total X dalam fasa air}} \dots\dots\dots (2)$$

Untuk keperluan analisis kimia, angka banding distribusi (D) akan lebih bermakna daripada koefisien distribusi (K_D). Pada kondisi ideal dan

tidak terjadi asosiasi, disosiasi atau polimerisasi, maka besarnya harga $K_D = D$.

3. Hubungan D dengan K_D

Untuk melihat hubungan D dengan K_D , secara sederhana dapat dilihat pada ekstraksi asam lemah $[HX]$ dalam fasa air dan organik. HX terionisasi menjadi H^+ dan X^- , anion sisa asam $[X^-]$ tidak larut dalam fasa organik.



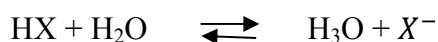
Sehingga koefisien distribusi asam lemah dapat dituliskan dengan rumus :

$$K_D HX = \frac{[HX]_{org}}{[HX]_{air}} \dots\dots\dots (3)$$

Jika asam monomerik terdapat didalam kedua fasa pelarut, maka anion asam tidak menembus masuk kedalam fasa organik. Maka dapat dituliskan dengan perbandingan distribusi yaitu :

$$D = \frac{[HX]_{org}}{[HX]_{air} + [X^-]_{air}} \dots\dots\dots (4)$$

Disosiasi asam dari pereaksi khelat dapat dituliskan sebagai berikut ;



Sehingga :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{air}[X^-]_{air}}{[HX]_{air}} \dots\dots\dots (5)$$

Atau :

$$[X^-]_{air} = \frac{K_a[HX]_{air}}{[H_3O^+]_{air}} \dots\dots\dots (6)$$

Disubstitusikan persamaan 6 ke persamaan 4 yaitu :

$$D = \frac{[HX]_{org}}{[HX]_{air} + K_a [HX]_{air} / [H_3O^+]_{air}} \dots\dots\dots (7)$$

Atau:

$$D = \frac{[HX]_{org}}{[HX]_{air} \{1 + (K_a / [H_3O^+]_{air})\}} \dots\dots\dots (8)$$

Substitusi persamaan 3 ke persamaan 8 yaitu :

$$D = \frac{K_D HX}{1 + (K_a / [H_3O^+]_{air})} \dots\dots\dots (9)$$

4. Persen Ekstraksi (%E)

Perbandingan konsentrasi zat hasil ekstraksi dengan konsentrasi zat mula-mula dikalikan dengan 100 % dapat dinyatakan dengan persen ekstraksi (%E) yang dituliskan dengan rumus :

$$\% E = \frac{\text{Konsentrasi Zat hasil Ekstraksi}}{\text{Konsentrasi Zat Mula-Mula}} \times 100 \% \dots\dots\dots (10)$$

Hubungan antara persen ekstraksi dengan perbandingan distribusi dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$D = \frac{[V_a/V_o]E}{100-E} \dots\dots\dots (11)$$

Dengan V_a = Volume fasa air

V_o = Volume fasa organik

Jika $V_a = V_o$, maka harga D dapat disederhanakan menjadi :

$$D = \frac{E}{100-E} \dots\dots\dots (12)$$

Untuk persentase ekstraksi dapat dicari dengan persamaan :

$$\% E = \frac{D}{D+V_a/V_o} \times 100\% \dots\dots\dots (13)$$

Jika $V_a = V_o$ maka persamaan diatas menjadi :

$$\% E = \frac{D}{D+1} \times 100 \% \dots\dots\dots (14)$$

(Underwood, 1993)

D. Ekstraksi Ion Logam Sebagai Senyawa Kompleks

Banyak pemisahan penting untuk ion logam telah dikembangkan sekitar pembentukan senyawa khelat dengan berbagai pereaksi organik. Sebagai satu contoh, ekstraksi logam dapat diubah menjadi khelat netral dari 8-kuinolinol. Logam telah diikat dalam khelat oleh ikatan – ikatan kimia tertentu, seringkali bagian besar bersifat kovalen (Underwood, 1993).

Ion logam dalam senyawa kompleks disebut ion pusat, sedangkan ion atau molekul netral yang mempunyai pasangan elektron bebas disebut ligan. Kompleks kelat atau sepiat adalah kompleks yang terbentuk apabila ion pusat bersenyawa dengan ligan yang mempunyai dua atau lebih gugus. Banyaknya ikatan kovalen koordinasi yang terjadi antara ligan dengan ion pusat disebut bilangan koordinasi. Pembentukan kompleks oleh ligan bergantung pada kecenderungan untuk mengisi orbital kosong dalam usaha mencapai konfigurasi elektron yang lebih stabil. Untuk memudahkan ekstraksi maka ion logam yang bermuatan harus dinetralkan oleh ion atau molekul netral menjadi kompleks tidak bermuatan (Khopkar, 2008).

Ekstraksi larutan dalam air, ion logam M^{n+} dengan suatu pelarut organik mengandung pereaksi khelat HX. Untuk menyederhanakan diumpamakan bahwa logam satu – satunya yang ada di dalam fasa organik berada sebagai khelat, MX_n yaitu $C_{M\ org} = [MX_n]_{org}$)

Anion khelat bergantung dengan ion logam M^{n+} dan membentuk khelat yang dapat diekstraksi, yang dapat dituliskan sebagai :



Khelat terdistribusi pada fase air dan fase organik, sehingga :

$$M^{n+}_{(air)} \rightleftharpoons MX_{n(organik)}$$

$$D = \frac{[MX_n]_{org}}{[M^{n+}]_{air}} \dots\dots\dots (15)$$

Jika dinyatakan dengan koefisien distribusi, khelat yang sebagian besar pada fasa organik dapat diabaikan $[MX_n]_{org}$ terhadap $[M^{n+}]_{air}$ maka dapat dituliskan ;

$$[MX_n]_{org} = K_{DXn} [MX_n]_{air}$$

Dan disubstitusikan ke persamaan 15 yaitu :

$$D = \frac{K_D MX_n [MX_n]_{air}}{[M^{n+}]_{air}} = \frac{K_D MX_n}{[M^{n+}]_{air} / [MX_n]_{air}} \dots\dots\dots (16)$$

Tetapan pembentukan dari khelat dalam fasa air adalah :

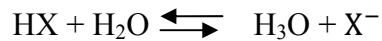
$$M^{n+} + nX^- \rightleftharpoons MX_n$$

$$K_f = \frac{[MX_n]_{air}}{[M^{n+}]_{air} [X^-]_{air}^n} \dots\dots\dots (17)$$

Atau:

$$[M^{n+}]_{air} = \frac{[MX_n]_{air}}{K_f[X^-]_{air}^n} \dots\dots\dots (18)$$

Dan disosiasi asam dari pereaksi khelat adalah :



$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{air}[X^-]_{air}}{[HX]_{air}} \dots\dots\dots (19)$$

atau

$$[X^-]_{air} = \frac{K_a[HX]_{air}}{[H_3O^+]_{air}} \dots\dots\dots (20)$$

Substitusi persamaan 20 ke persamaan 18 yaitu :

$$[M^{n+}]_{air} = \frac{[MX_n]_{air}[H_3O^+]_{air}^n}{K_f K_a^n [HX]_{air}^n} \dots\dots\dots (21)$$

Sederhanakan menjadi :

$$\frac{[M^{n+}]_{air}}{[MX_n]_{air}} = \frac{[H_3O^+]_{air}^n}{K_f K_a^n [HX]_{air}^n} \dots\dots\dots (22)$$

Subtitusikan persamaan 22 ke persamaan 16 sehingga :

$$D = \frac{K_{DMX_n} K_f K_a^n [HX]_{air}^n}{[H_3O^+]_{air}^n} \dots\dots\dots (23)$$

Koefisien distribusi untuk pereaksi khelat dituliskan sebagai berikut :

$$K_D HX = \frac{[HX]_{org}}{[HX]_{air}} \dots\dots\dots (24)$$

Atau

$$[HX]_{air} = \frac{[HX]_{org}}{K_{DHX}} \dots\dots\dots (25)$$

Sehingga :

$$D = \frac{K_{DMXn} K_f K_a^n [HX]_{org}^n}{K_{DHX}^n [H_3O^+]_{air}^n} \dots\dots\dots (26)$$

Persamaan ini menyatakan perbandingan distribusi untuk logam dalam istilah tetapan K_{DHX} , K_a , K_f , K_{DMXn} yang dikumpulkan dalam suatu tetapan ekstraksi, K_{eks} :

$$\frac{K_{DMXn} K_f K_a^n}{K_{DHX}^n} = K_{eks} \dots\dots\dots (27)$$

Keterangan :

K_{DHX} = koefisien distribusi ligan

K_a = konstanta disosiasi asam

K_f = konstanta pembentukan kompleks logam

K_{DMXn} = koefisien distribusi kompleks (Khopkar, 2008)

Maka:

$$D = \frac{K_{eks} [HX]_{org}^n}{[H_3O^+]_{air}^n} \dots\dots\dots (28)$$

Jika diambil logaritmanya, maka dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\text{Log } D = \text{log } K_{eks} + n \text{ log } [HX]_{org} - n \text{ log } [H_3O^+]_{air} \dots\dots\dots (29)$$

Atau

$$\text{Log } D = \text{log } K_{eks} + n \text{ log } [HX]_{org} + n \text{ pH} \dots\dots\dots (30)$$

E. Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometer adalah alat yang terdiri dari spektrometer dan fotometer.

Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang di transmisikan atau yang di absorpsi (Khopkar, 2008).

Tabel 1: Data panjang gelombang dengan warna yang dihasilkan

Panjang Gelombang (nm)	Warna
400-435	ungu (lembayung) hijau kekuningan
450-480	biru kuning
480-490	biru kehijauan orange
490-500	hijau kebiruan merah
500-560	hijau merah anggur
560-580	hijau kekuningan ungu (lembayung)
580-595	kuning biru
595-610	orange biru kekuningan
610-750	Merah hijau kebiruan

Penyerapan sinar uv dan sinar tampak oleh molekul, melalui 3 proses yaitu :

1. Penyerapan oleh transisi elektron ikatan dan elektron anti ikatan.
2. Penyerapan oleh transisi elektron d dan f dari molekul kompleks.
3. Penyerapan oleh perpindahan muatan (Khopkar, 2008).

Interaksi antara energi cahaya dan molekul dapat digambarkan sebagai berikut:

$$E = hv,$$

Dimana: E = energi (joule/second)

h = tetapan plank

v = frekuensi foton

(Underwood, 1993)

Komponen-komponen yang mengabsorpsi dalam spektrofotometri UV-Vis dapat berupa absorpsi oleh senyawa-senyawa organik maupun anorganik. Senyawa-senyawa organik yang mengandung ikatan rangkap 2/rangkap 3 akan menghasilkan puncak-puncak absorpsi yang penting terutama dalam daerah UV. Gugus-gugus fungsional organik tidak jenuh yang mengabsorpsi sinar tampak dan UV ini dinamakan kromofor/ sering dikenal dengan pembawa warna. Contoh kromofor, NH_2 , $-\text{C}=\text{C}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$ dan lain-lain. Sedangkan absorpsi oleh senyawa-senyawa anorganik, spektra dari hampir semua ion-ion kompleks dan molekul-molekul anorganik menghasilkan puncak absorpsi agak melebar.

Untuk ion-ion logam transisi, pelebaran puncak disebabkan oleh faktor-faktor lingkungan kimianya. Suatu contoh larutan Cu (II) encer berwarna biru muda, tetapi warna akan berubah menjadi biru tua dengan adanya amonia. Bila unsur-unsur logam membentuk kompleks, maka faktor ligan sangat menentukan. Sebagian radiasi yang terabsorpsi oleh suatu larutan analit yang mengabsorpsi ternyata terdapat hubungan kuantitatif dengan konsentrasinya. Jumlah radiasi yang terabsorpsi oleh sampel dinyatakan dalam hukum Lambert-Beer dan dijadikan dasar pada analisis kuantitatif spektrofotometri dan dinyatakan dengan rumus:

$$A = a.b.c \text{ atau } A = \epsilon.b.C$$

Keterangan:

A = absorbansi/ radiasi yang terabsorpsi

a = konstanta absorptivitas ($L/ g.cm$)

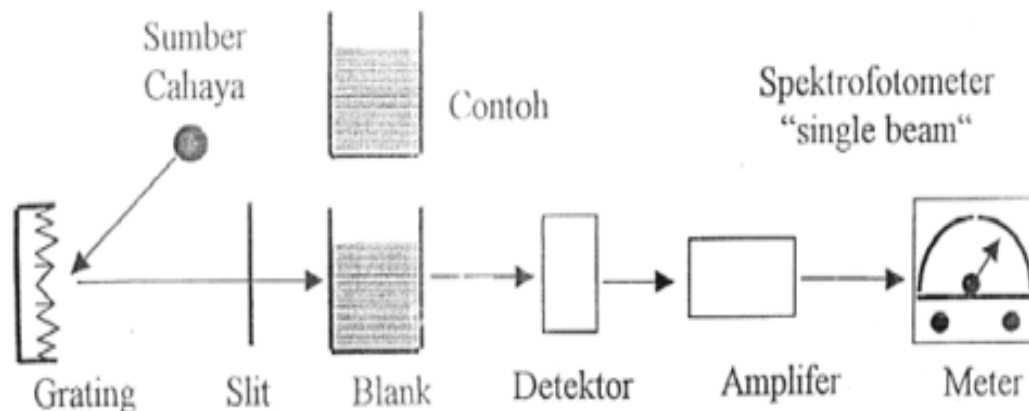
c = konsentrasi sampel (g/ L)

C = konsentrasi sampel (mol/ L)

ϵ = koefisien ekstingsi molar ($mol^{-1}dm^3cm^{-1}$)

b = tebal larutan/ lebar kuvet (cm)

Karena harga ϵ tetap untuk zat yang sama (pada panjang gelombang sama) dan b tetap, maka hubungan antara A dan c adalah linier. Spektrofotometer adalah alat yang digunakan untuk mengukur besarnya transmitansi/ absorbansi suatu sampel sebagai fungsi dari panjang gelombang. Spektrofotometer ada yang menggunakan berkas rangkap (*double beam*), tetapi prinsip peralatannya sama seperti sistem berkas tunggal (*single beam*).



Gambar 2. Spektrofotometer UV-Vis

1. Suatu sumber energi cahaya yang berkesinambungan yang meliputi daerah spektrum dalam mana instrumen itu dirancang untuk beroperasi.

2. Suatu monokromator, yakni suatu piranti untuk mengecilkan pita sempit panjang-panjang gelombang dari spektrum lebar yang dipancarkan oleh sumber cahaya.
3. Suatu wadah untuk sampel yaitu sel untuk menaruh cairan ke dalam berkas cahaya spektrofotometri.
4. Suatu detektor, yang berupa transduser yang mengubah energi cahaya menjadi suatu isyarat listrik.
5. Suatu pengganda (amplifier) berfungsi sebagai penguat sinyal listrik yang dihasilkan oleh detektor.
6. Suatu sistem baca (recorder) untuk menampilkan bentuk sinyal listrik menjadi tampilan yang dapat dibaca.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Panjang gelombang maksimum yang diperoleh pada ekstraksi 10 ppm ion besi (III) dengan ekstrak APDC adalah 261 nm dan pH optimum yang dicapai adalah pH 2. Konsentrasi optimum ligan diperoleh pada konsentrasi 0,04 mM dan waktu ekstraksi optimum dicapai pada waktu yang relatif singkat yakni 15 menit.
2. Konsentrasi Ion Besi (III) yang tertinggal dalam fasa air adalah 2,444 ppm sehingga persentase ekstraksi Ion Besi (III) dengan ekstrak APDC yang telah diperoleh pada kondisi optimum adalah 75 %.

B. SARAN

Dari penelitian ini maka disarankan

1. Mengaplikasikan kondisi optimum ekstraksi ion logam dalam batuan maupun dalam perairan.
2. Menyelidiki pengaruh logam lain dalam ekstraksi Ion Besi (III) dengan APDC dalam pelarut kloroform.
3. Melakukan penelitian lebih lanjut pada ekstraksi logam dengan menggunakan pelarut lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Ariani, Fitri. 2004. *Ekstraksi Nikel (II) dengan Ekstraktan Ammonium Pirolidin Dithiokarbamat (APDC) dan Aplikasinya pada Analisis Kandungan Ni dalam Air Sungai Kaligarang Semarang*. Skripsi, Semarang : Jurusan Kimia FMIPA UNNES
- Cotton, Albert. F. 1989. *Kimia Anorganik Dasar*. Universitas Indonesia Press: Jakarta
- Christian, G.D. 1986. *Analytical Chemistry*. New york: John Willey and Sons.
- Dasna, Wayan.dkk. 2008. *Sintesis dan Karakteristisasi Senyawa Kompleks Dari Garam Tembaga(II)Nitrat dengan Ligan N-Heterosiklik (Kuinolin dan 8-Hidroksikuinolin) sebagai Prekursor Sintesis Material Magnetik*. Skripsi, Malang : Jurusan Kimia FMIPA UNM.
- Day, R.A dan Underwood, A.L. 1989. *Analisis Kimia Kuantitatif* edisi kelima. Jakarta: Erlangga
- Hidayat,Samsul.2007. *Pengaruh Penambahan KOH sebagai Zat Penopeng (Masking Agent) Pada Ekstraktan Timbal-Ditizon dalam Kloroform*. Skripsi, Semarang : Jurusan Kimia FMIPA : Universitas Negeri Semarang.
- Khopkar, S.M. 2008. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta : Universitas Indonesia.
- Kim, Young Sam.dkk.1997. *Organic Precipitate Flotation of Trace Metallic Elements with Amonium Pyrrolidithiocarbamate (II). Aplication of Solvent Sublation for Determination of Trace Cd, Co, Cu and Ni in Water Samples*, Journal Korean Chemistry, Vol.19,1:50-56.