



MODUL KIMIA DASAR ANORGANIK
NUT 252 (KJ101)

Materi Pertemuan 14
Ragam Dan Teknik Pemisahan

Disusun Oleh:
Reza Fadhillah, S.TP., M.Si

UNIVERSITAS ESA UNGGUL
2019

A. PENDAHULUAN

Analisis kimia merupakan suatu kegiatan pengadaan informasi yang diperlukan untuk suatu penalaran, pengambilan keputusan serta penetapan kebijakan. Untuk dapat memperoleh ketiga aspek tersebut, diperlukan data pendukung dan hasil analisis kimia yang tepat dan akurat. Hasil analisis hanya akan akurat jika prosedurnya baik dan dilaksanakan dengan baik pula. Validasi metode analisis ditentukan melalui kriteria yang dapat dijadikan pedoman, yaitu: akurasi, presisi, sensitivitas, selektivitas, limit deteksi, linieritas, batas pengukuran (rentang ukur) dan robustness.

1. Teori Pemisahan

Jika suatu metode mempunyai selektivitas yang tinggi terhadap analit maka kinerja dari analisis menjadi sederhana, tetapi sebaliknya bila terdapat zat pengganggu maka selektivitas dari metode akan sulit untuk dicapai. Bila tidak ada zat pengganggu, hubungan antara sinyal sampel (S_{samp}) dan konsentrasi (C_A) adalah:

$$S_{\text{samp}} = k_A C_A \quad \dots\dots\dots 1)$$

di mana k_A adalah sensitivitas. Sedangkan bila ada zat pengganggu persamaan 1) menjadi:

$$S_{\text{samp}} = k_A C_A + k_i C_i \dots\dots\dots 2)$$

dimana k_i dan C_i adalah sensitivitas dan konsentrasi zat pengganggu. Jadi dengan adanya zat pengganggu selektivitas metode ditentukan oleh perbedaan relatif sensitivitas analit dan zat pengganggu. Sekalipun metode lebih selektif terhadap zat pengganggu, S_{samp} bisa digunakan untuk menentukan konsentrasi analit jika sumbangan zat pengganggu terhadap S_{samp} signifikan. Koefisien selektivitas $K_{A,I}$ merupakan ciri dari selektivitas metode.

$$K_{A,I} = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots\dots\dots 3)$$

Bila k_1 pada persamaan 3) disubstitusikan ke persamaan 2) maka setelah disederhanakan menjadi

$$S_{\text{samp}} = k_A [C_A + K_{A,I} C_i] \quad \dots\dots\dots 4)$$

Oleh karena itu zat pengganggu tidak akan menjadi masalah sepanjang konsentrasi produk dan koefisien selektivitas secara signifikan lebih kecil dari konsentrasi analit.

$$K_{A,i} C_i \ll C_A \quad \dots\dots\dots 5)$$

Bila zat pengganggu tidak dapat diabaikan maka akurasi analisis harus dimulai dengan pemisahan analit dan zat pengganggu.

2. Efisiensi Pemisahan

Tujuan akhir dari analisis pemisahan adalah mengeluarkan salah satu analit atau pengganggu dari matriks sampel. Efisiensi pemisahan dipengaruhi oleh gangguan untuk mendapatkan semua analit, dan gangguan untuk menghilangkan semua pengganggu. Bila *recovery* (perolehan kembali) analit diberi notasi R_A , adalah:

$$R_A = \frac{C_A}{(C_A)_o} \quad \dots\dots\dots 6)$$

di mana C_A adalah konsentrasi analit hasil setelah pemisahan dan $(C_A)_o$ konsentrasi analit awal. Nilai *recovery* 1 berarti tidak ada analit yang hilang pada waktu pemisahan. *Recovery* pengganggu R_i adalah:

$$R_i = \frac{C_i}{(C_i)_o} \quad \dots\dots\dots 7)$$

di mana C_i adalah konsentrasi pengganggu setelah pemisahan dan $(C_i)_o$ adalah konsentrasi pengganggu awal.

Keefektifan pemisahan disebut dengan faktor pemisahan ($S_{i,a}$) adalah perubahan perbandingan pengganggu dan analit yang disebabkan pemisahan.

$$S_{i,a} = \frac{C_i / C_A}{(C_i)_o / (C_A)_o} \quad \dots\dots\dots 8)$$

Dalam pemisahan yang sempurna nilai $R_A = 1$, $R_i = 0$ dan $S_{i,A} = 0$, Pada umumnya faktor pemisahan kira-kira 10^{-7} untuk analisis kuantitatif analit runutan dalam adanya makro pengganggu dan 10^{-3} untuk analit dan pengganggu yang sebanding.

Recovery dan faktor pemisahan merupakan cara yang digunakan untuk mengevaluasi keefektifan pemisahan.

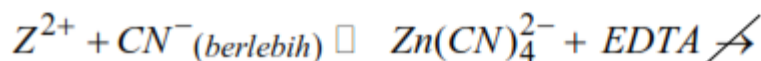
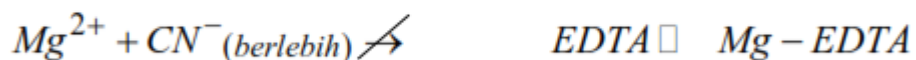
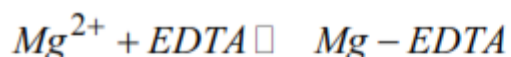
3. Eliminasi Gangguan (Interference) pada Analisis Kimia

Dalam hal memilih metode analisis, yang harus diperhatikan adalah bahwa metode tersebut harus dapat mengukur kuantitas zat yang diinginkan dengan tepat dan harus selektif. Namun sering kali hal ini sulit dicapai karena hadirnya zat-zat pengganggu.

Gangguan dalam analisis kimia dapat timbul kapan saja dalam matrik yang menghasilkan sinyal yang tak dapat dibedakan dari sinyal analit, atau dengan kata lain gangguan dapat melemahkan sinyal analit. Sebagai konsekuensinya dalam metode analisis diperlukan satu atau lebih tahap awal untuk menghilangkan gangguan. Untuk mengeliminasi gangguan matrik, dapat dilakukan sebelum pengukuran dengan dua cara yaitu: tanpa pemisahan (penopengan = masking) dan dengan pemisahan.

a. Eliminasi Gangguan (interference) tanpa Pemisahan (Penopengan = Masking).

Eliminasi pengganggu dengan cara penopengan dapat dilakukan dengan cara spesi pengganggu yang potensial ditutup untuk mencegah ikut sertanya dalam pengukuran; misalnya melalui kompleksasi atau pengaturan kondisi. Cara kompleksasi, yaitu dengan memasukkan zat pengkompleks (masking agent) yang bereaksi selektif dengan pengganggu. Contoh penopengan dengan pembentukan kompleks (kompleksasi): Penopengan Zn^{2+} dalam penentuan Mg^{2+} pada kompleksometri dengan EDTA. Bila Zn^{2+} dan Mg^{2+} direaksikan dengan EDTA berlebih maka keduanya akan membentuk kompleks dengan EDTA dan bila kelebihan EDTA dititrasi kembali akan didapat jumlah akivalen Zn^{2+} dan Mg^{2+} . Sedangkan bila ke dalam larutan sampel ditambahkan CN^- berlebih maka gangguan dapat dicegah dengan menopeng Zn^{2+} yang membentuk kompleks dengan CN^- sedangkan Mg^{2+} tidak, Mg^{2+} dapat dititrasi dengan EDTA.



Penggunaan ion fluorida untuk melindungi gangguan Fe(III) dalam penentuan Cu(II) secara iodometri. Penentuan Cu(II) dalam suatu sampel dilakukan dengan menambahkan kalium iodida dan mentitrasi iod yang dibebaskan dengan natriumtiosulfat. Jika dalam larutan sampel terdapat pula ion Fe(III) maka ion ini akan mengganggu karena dapat pula mengoksidasi iodida menjadi iod. Untuk menghilangkan gangguan ion Fe(III) ini maka

kedalam larutan ditambahkan natrium fluorida. Ion fluorida cenderung lebih kuat membentuk kompleks dengan Fe(III) FeF_6^{3-} karena terjadi penurunan potensial elektroda sistem Fe(III) hingga hanya ion Cu(II) dari sampel mengoksidasi iodida menjadi iod.

b. Eliminasi Gangguan (interference) dengan Pemisahan.

Pada eliminasi gangguan dengan pemisahan, spesi yang akan ditetapkan diisolasi dipisahkan dari spesi pengganggu. Pemisahan dapat dilakukan dengan berbagai cara. Teknik yang dipilih tergantung dari kebutuhan asalkan memenuhi kriteria yang disyaratkan.

Ragam Pemisahan

Terdapat berbagai macam Teknik pemisahan baik dalam analisis maupun preparatif diantaranya: filtrasi, dialisis, kromatografi, sentrifugasi, destilasi, sublimasi, rekristalisasi, pengendapan, elektrokimia, dan ekstraksi. Dalam pemilihan metode analisis ada beberapa hal yang harus diperhatikan, yaitu:

1. ukuran sampel yang tersedia;
2. keterbatasan/kelebihan suatu metode;
3. tingkat pemisahan yang diinginkan;
4. kegunaan metode secara umum;
5. kesederhanaan dan selektivitas metode;
6. kompleksitas campuran;
7. penggunaan satu atau gabungan metode;
8. penggunaan metode kimia atau metode fisika.

Klasifikasi Teknik Pemisahan

Teknik pemisahan dapat diklasifikasikan berdasarkan ukuran, massa dan densitas, pembentukan kompleks, perubahan fisika, perubahan kimia, pembagian antar fasa, seperti diperlihatkan pada Tabel 1.1.

Tabel 1.1. Klasifikasi Teknik Pemisahan

Dasar Pemisahan	Teknik Pemisahan
Ukuran	Filtrasi Dialisis Kromatografi size-eksklusi
Massa dan densitas	Centrifugasi
Pembentukan Kompleks	Penopengan
Perubahan fisika	Destilasi Sublimasi Rekristalisasi
Perubahan kimia	Pengendapan Pertukaran ion Elektrodeposisi
Pembagian antar fasa	Ekstraksi

a. Klasifikasi Berdasarkan Ukuran

Sifat fisika yang dapat dimanfaatkan dalam pemisahan adalah ukuran. Pada teknik ini, pemisahan dilakukan melalui media berpori, di mana hanya analit atau pengganggu yang dapat lewat. Klasifikasi yang termasuk ke dalam kelas ini, yaitu filtrasi, dialisis dan kromatografi sizeeksklusi.

1) Filtrasi

Pada teknik ini digunakan saringan berpori melalui saringan gravitasi, saringan hisap atau saringan pompa. Teknik ini sangat penting digunakan dalam analisis air alam dimana suspensi padat yang dapat mengganggu analisis dapat dipisahkan. Filtrasi sering pula digunakan dalam metode gravimetri.

2) Dialisis

Dialisis adalah teknik pemisahan berdasarkan pada perbedaan kecepatan difusi melalui membran semipermeable. Membran dialisis biasanya terbuat dari selulosa yang mempunyai ukuran pori 1-5 nm. Sampel ditempatkan pada kantong membran kemudian ditempatkan pada kontainer yang diisi dengan larutan yang berbeda dengan sampel sehingga partikel-partikel kecil akan keluar sedangkan partikel yang besar tinggal di dalam kantong.

Dialisis seringkali digunakan pada pemurnian protein, hormon dan enzim. Digunakan pula pada dialisis darah (cuci darah) pada penderita gagal ginjal; sisa-sisa metabolit seperti urea, asam urat dan kreatinin pada penderita gagal ginjal akan dikeluarkan dari darah melalui membran dialisis.

3) Kromatografi size-eksklusi (kromatografi permeasi gel atau kromatografi eksklusi molekular).

Metode pemisahan ini dilakukan bila campuran melalui mutiara partikel berpori, partikel-partikel analit yang kecil akan masuk ke dalam partikel mutiara dan partikel yang besar akan keluar melalui kolom. Pada teknik ini kolom dikemas dengan partikel berukuran kecil (10 μm) berpori yang diikat silang dari dekstrin atau poliakrilamid. Banyaknya ikatan silang dapat menghasilkan ukuran pori yang kecil. Kromatografi size-eksklusi secara luas digunakan pada analisis polimer dan biokimia untuk pemisahan protein.

b. Klasifikasi Berdasarkan Massa atau Densitas

Bila analit dan pengganggu mempunyai massa atau densitas yang berbeda maka pemisahan dapat dilakukan dengan sentrifugasi. Teknik pemisahan secara sentrifugasi dilakukan berdasarkan gaya sentrifugal (g). Partikel yang akan dipisahkan disuspensikan dalam medium cair. Suspensi analit ditempatkan pada tabung sentrifugal yang ditempatkan dalam rotor dan diputar pada kecepatan tinggi (revolution per menit, rpm). Kecepatan pengendapan tergantung dari gaya sentrifugal (g) yang mengenai partikel

searah jari-jari (r) Partikel yang mendapatkan gaya sentrifugal yang lebih besar mempunyai kecepatan sedimentasi lebih cepat dan berada di dasar tabung Teknik sentrifugasi banyak digunakan dalam bidang biokimia, seperti diperlihatkan pada Tabel 1.2.

Tabel.1.2.
Kondisi pemisahan komponen sel dengan sentrifugal

Komponen	Gaya sentrifugal (x g)	Waktu (menit)
Sel ekariot	1.000	5
Membran inti sel	4.000	10
Mitokondria (sel bakteri)	15.000	20
Lysosom, membran bakteri	30.000	30
Ribosom	100.000	180

c. Klasifikasi berdasarkan pembentukan kompleks

Salah satu teknik yang secara luas sering digunakan untuk melindungi pengganggu adalah dengan mengikatkan pengganggu sebagai kompleks yang larut. Teknik ini dikenal dengan penopengan (masking). Teknik ini sebetulnya bukan merupakan teknik pemisahan karena pengganggu dan analit satu sama lain tidak dipisahkan secara fisik. Jenis ion dan molekul yang dapat digunakan sebagai zat penopeng dapat dilihat pada Tabel 1.3.

Tabel 1.3.
Zat Penopeng terseleksi

Zat Penopeng	Spesi yang dapat ditopeng
CN ⁻	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pd, Pt, Zn
SCN ⁻	Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Zn
NH ₃	Ag, Co, Cu, Fe, Pd, Pt
F ⁻	Al, Co, Cr, Mg, Mn, Sn, Zn.
S ₂ O ₃ ²⁻	Au, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Pd, Pt, Sb
Tartrat	Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Zn.
Oksalat	Al, Fe, Mg, Mn, Sn.
Asam tioglikolat	Cu, Fe, Sn.

d. Klasifikasi Berdasarkan Perubahan Keadaan

Bila analit dan pengganggu berada dalam fasa yang sama maka pemisahan sering dapat dipengaruhi oleh perubahan keadaan fisika atau kimia.

1) Perubahan Fisika

Bila analit dan pengganggu dapat campur maka dilakukan pemisahan dengan teknik destilasi; di mana analit dan pengganggu yang mempunyai titik didih berbeda dapat dipisahkan berdasarkan titik didihnya. Bila sampel berbentuk padat, pemisahan analit dan pengganggu dapat dilakukan dengan sublimasi. Pendekatan yang lain untuk pemurnian zat padat adalah dengan rekristalisasi.

2) Perubahan Kimia

Kereaktifan kimia dapat digunakan dalam pemisahan oleh pengaruh perubahan kimia analit atau pengganggu.

Contoh

a) SiO₂ dapat dipisahkan dari sampel dengan cara mereaksikannya dengan HF sehingga SiF₄ yang terbentuk dapat dipisahkan dengan cara diuapkan karena SiF₄ mudah menguap. Dalam hal ini destilasi dapat dilakukan untuk menghilangkan ion-ion anorganik nonvolatil setelah dilakukan perubahan kimia menjadi bentuk yang lebih volatil.

b) NH₄⁺ dapat dipisahkan dari sampel setelah larutan dijadikan basa, dan dihasilkan NH₃. Amonia (NH₃) yang dihasilkan dapat dihilangkan dengan cara destilasi.

e. Klasifikasi Berdasarkan Partisi Antarfasa

Teknik pemisahan ini merupakan teknik yang paling penting. Teknik ini berdasarkan partisi selektif analit atau pengganggu antara dua fasa yang tidak dapat campur. Bila fasa yang mengandung solut (S) dikontakkan dengan fasa kedua maka solut akan terdistribusi ke dalam dua fasa.

$$S_{fasa1} \square S_{fasa2} \dots\dots\dots 1)$$

Konstanta kesetimbangan untuk reaksi di atas adalah :

$$K_D = \frac{S_{fasa1}}{S_{fasa2}}$$

K_D disebut konstanta distribusi atau disebut pula koefisien partisi.

Pemisahan dengan Pengendapan

Pengendapan adalah suatu metode klasik untuk pemisahan logam, biomolekul seperti protein, polisakarida, dan enzim. Jika dikombinasikan dengan pengukuran massa endapan, metode analisis kuantitatif ini disebut dengan gravimetri (lihat kembali Kimia Analitik 1). Zat pengendap (presipitan) ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung logam yang akan dipisahkan sehingga bereaksi dengan logam tersebut membentuk padatan yang tidak larut.

Pemisahan dengan pengendapan diperlukan adanya perbedaan kelarutan yang tinggi antara analit dan pengganggu. Pemisahan dengan cara pengendapan dapat dilakukan berdasarkan:

1. pengaturan pH;
2. penambahan pereaksi sulfida;
3. penambahan pereaksi anorganik;
4. penambahan pereaksi organik;
5. pengendapan secara elektrolisis.

1. Pemisahan Berdasarkan Pengaturan pH

Kelarutan hidoksida-hidroksida, oksida-oksida basa dan oksida-oksida asam berbagai macam unsur mempunyai perbedaan kelarutan yang cukup besar. Selain itu konsentrasi ion hidrogen atau ion hidroksida dapat divariasikan dengan faktor 10^{15} atau lebih dan dapat dengan mudah dikontrol dengan penambahan buffer. Pemisahan berdasarkan pengaturan pH pada praktiknya dikelompokkan dalam tiga kategori, yaitu:

- a. larutan dibuat dalam asam kuat yang relatif pekat;
- b. larutan dibuffer pada pH pertengahan;
- c. larutan dibuffer pada pH tinggi.

Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 1.4

Tabel 1.4
Pemisahan berdasarkan pengaturan pH

Pereaksi	Spesi mengendap	Spesi tidak mengendap
HNO ₃ pekat panas	Oksida-oksida : W(IV), Ta(V), Nb(V), Si(IV), Sn(IV), Sb(III)	Kebanyakan ion-ion logam
Buffer NH ₃ /NH ₄ Cl	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Logam-logam alkali dan alkali tanah Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)
Buffer HOAc/NH ₄ Oac	Fe(III), Cr(III), Al(III)	Biasanya ion-ion bermuatan dua positif
NaOH/Na ₂ O ₂	Fe(III), kebanyakan ion-ion bermuatan dua positif, logam tanah jarang.	Zn(II), Al(III), Cr(IV), V(V), U(VI)

2. Pemisahan Berdasarkan Penambahan Pereaksi Sulfida

Kebanyakan ion-ion logam membentuk senyawa sulfida yang tak larut kecuali logam-logam alkali dan alkali tanah. Karena konsentrasi ion sulfida dalam larutan mudah dikontrol dengan pengaturan pH maka pemisahan berdasarkan pengendapan sulfida banyak dilakukan. Pemisahan ion-ion logam dengan hidrogen sulfida pada pengontrolan pH dapat dilihat pada Tabel 1.5

Tabel 1.5
Pengendapan sulfida-sulfida pada pengontrolan pH

Unsur	Kondisi pengendapan*	Kondisi untuk tidak mengendap
Hg(II), Cu(II), Ag(II)	1,2,3,4	4
As(V), As(III), Sb(V), Sb(III)	1,2,3	1
Bi(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II)	2,3,4	1, 4
Sn(IV)	2,3	1, 2
Zn(II), Co(II), Ni(II)	3,4	1, 2, 3

- 1 : HCl 3M;
 2 : HCl 0,3M
 3 : dibuffer hingga pH 6
 4 : dibuffer hingga pH 9.

3. Pemisahan Berdasarkan Penambahan Pereaksi Anorganik

Ion-ion posfat, karbonat dan oksalat sering digunakan sebagai presipitan untuk kation tetapi tidak selektif, oleh karena itu pemisahan biasanya dipakai sebagai tahap pendahuluan.

Klorida dan sulfat digunakan karena selektivitasnya tinggi. Ion-ion ini dapat digunakan untuk memisahkan ion perak dari ion-ion logam lainnya, sedangkan ion sulfat dapat digunakan untuk isolasi kation timbal, barium, dan stronsium.

4. Pemisahan Berdasarkan Penambahan Pereaksi Organik

Pereaksi organik terseleksi untuk isolasi berbagai ion anorganik telah dibicarakan pada gravimetri (Kimia Analitik 1) seperti dimetilglioksima selektivitasnya sangat baik dalam pembentukan endapan dengan sedikit ion. Lainnya 8-hidroksikuinolin, dan Na-tetrafenilboron.

5. Pemisahan Berdasarkan Pengendapan Secara Elektrolisis.

Pengendapan secara elektrolisis (secara mendalam dibahas pada elektrokimia) disebut juga dengan elektrodeposisi secara luas digunakan untuk menyempurnakan pemisahan. Pada proses ini digunakan elektroda merkuri sebagai katoda; di mana logam-logam yang mudah tereduksi dari seng akan menempel pada katoda; sedangkan ion-ion logam seperti aluminium, berilium, alkali tanah dan alkali akan tinggal dalam larutan. Metode ini akan menjadi efektif bila potensial elektroda kerja dikontrol sebelumnya.

Pemisahan dengan pengendapan berdasarkan perbedaan kelarutan antara analit dan pengganggu. Pemisahan dengan cara pengendapan dapat dilakukan berdasarkan : Pengaturan pH, penambahan pereaksi sulfida, penambahan pereaksi anorganik, penambahan pereaksi organik, dan pengendapan secara elektrolisis. Pengendapan dengan cara pengaturan pH berdasarkan perbedaan kelarutan hiroksida-hidroksida, oksida-oksida basa dan oksida-oksida asam berbagai unsur yang cukup besar. Pengendapan dilakukan dengan mengatur pH larutan dari pH rendah sampai pH tinggi.

Pengendapan dengan senyawa sulfida dilakukan dengan pengaturan pH larutan. Pengendapan dengan senyawa anorganik biasanya menggunakan ion-ion posfat, karbonat dan oksalat sebagai tahap pendahuluan. Klorida dan sulfat memberikan endapan dengan selektivitas yang tinggi. Pengendapan dengan senyawa organik selektivitasnya tinggi dan dapat mengendap dengan logam yang konsentrasi kecil. Elektrodeposisi merupakan cara pemisahan berdasarkan elektrolisis, di mana logam-logam yang tereduksi akan menempel di katoda.