

STUDI PEMISAHAN Co(II), Cu(II), Fe(III) DAN Ni(II) SECARA EKSTRAKSI PELARUT DENGAN ZAT PENGKOMPLEKS NATRIUM DIETILDITIOKARBAMAT

Soefjan Tsauri *, K. Anom W. ** dan Buchari ***

* Puslitbang Kimia Terapan - LIPI, Jalan Cisitu, Bandung

** FKIP Universitas Sriwijaya Palembang

*** Departemen Kimia - ITB, Jalan Ganesha 10, Bandung

INTISARI

Natrium dietilditiokarbamat (NaDDC) merupakan zat pengkompleks sepit, beraaksi tidak selektif dengan kobal(II), tembaga(II), besi(III) dan nikel(II). Panjang gelombang maksimum masing-masing senyawa kompleks tersebut tidak jauh berbeda dalam pelarut karbon tetraklorida sehingga senyawa kompleks tersebut sukar diidentifikasi dengan spektrofotometer ultraviolet dan sinar tampak, tanpa kation-kationnya dipisahkan terlebih dahulu.

Skema analisis pemisahan kobal(II), tembaga(II), besi(III) dan nikel(II) secara kualitatif dapat dilakukan dengan mengatur kondisi pH dan molaritas zat penopeng tertentu. Dari hasil penelitian ini, ternyata besi(III) dapat tertopeng pada larutan pH 9, sedangkan kobal(II), tembaga(II) dan nikel(II) tidak tertopeng. Bila kompleks kobal(II), tembaga(II) dan nikel(II) direaksikan dengan 10 mL asam klorida 12 N maka hanya kation-kation tembaga(II) dan nikel(II) yang dapat beraaksi (stripping) dari fasa karbon tetraklorida ke fasa air/asam, sedangkan kompleks kobal(II) tetap berada pada fasa karbon tetraklorida. Jika kation-kation yang berada dalam fasa air tersebut direaksikan dengan 10 mL larutan Titriplex I $8.66 \cdot 10^{-5}$ mol pada pH 9 maka nikel(II) dapat tertopeng dan tetap tinggal dalam fasa air, sedangkan tembaga(II) tidak tertopeng.

ABSTRACT

Sodium diethyldithiocarbamate (NaDDC) as a chelating agent reacts unselectively with cobalt(II), copper(II), iron(III) and nickel(II). Their maximum wavelengths are very similar in carbon tetrachloride solution and hence these complexes could not be determined by UV/VIS spectrophotometer without prior separation. A scheme of separation has been found for qualitative analysis of cobalt(II), copper(II), iron(III) and nickel(II) at a certain pH using a specific masking agent. It was found that pH 9 turned out to be the best condition for iron(III) masking but neither for cobalt(II), nor for copper(II) and nickel(II). The addition of 10 mL HCl 12 N to the complex solutions of Co(II), Cu(II) and Ni(II) would remove Cu(II) and Ni(II) complexes from CCl_4 to water phase whereas Co(II) complex was still in the CCl_4 phase. Cu(II) and Ni(II) ions in the water phase were then treated with 10 mL Titriplex 8.66×10^{-5} mole at pH 9 in which Ni(II) was masked but not Cu(II).

PENDAHULUAN

Skema analisis kualitatif kation-kation yang selama ini dikenal adalah metode H_2S , pemakaiannya minimal dalam jumlah semimikro⁽¹⁾ yaitu kurang lebih 60 ppm untuk kation Co(II),

Cu(II), Fe(III) atau Ni(II). Pilihan cara analisis perlu dikembangkan untuk kation-kation dengan konsentrasi lebih kecil dari 60 ppm. Metode ekstraksi pelarut merupakan salah satu metode alternatif untuk analisis kation-kation dalam konsentrasi kecil tersebut.

Natrium dietilditiokarbamat (NaDDC) merupakan zat pengkompleks sepit, larut dalam air, tidak selektif beraaksi dengan kation Co(II), Cu(II), Fe(III) dan Ni(II) dalam daerah konsentrasi kerja 1 sampai 5 ppm membentuk kompleks sepit $\text{Co}(\text{DDC})_2$, $\text{Cu}(\text{DDC})_2$, $\text{Fe}(\text{DDC})_3$ dan $\text{Ni}(\text{DDC})_2$ ⁽²⁾ dimana masing-masing kompleksnya berwarna kuning hijau, kuning coklat, coklat kuning dan kuning. Koefisien ekstensi molar masing-masing kompleks tersebut dalam pelarut CCl_4 adalah :

$$\begin{array}{lll} \text{323 nm} & \text{436 nm} & \text{340 nm} \\ \varepsilon_{\text{Co}} = 23.300; & \varepsilon_{\text{Cu}} = 13.000; & \varepsilon_{\text{Fe}} = 12.700 \text{ dan} \end{array}$$

$$\varepsilon_{\text{Ni}} = 34.200 \text{ dengan satuan Liter mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Dengan mengatur pH dan zat penopeng (masking), NaDDC akan selektif beraaksi dengan kation-kation itu sehingga skema analisis dapat dibuat.

Permasalahannya adalah mencari kondisi reaksi antara NaDDC dengan kation-kation tersebut di atas yang semula tidak selektif akhirnya menjadi selektif dan submasalahnya adalah sejauhmana pH, mol zat penopeng dan jenis zat penopeng dapat mempengaruhi jumlah masing-masing kompleks terekstraksi ke fasa CCl_4 .

Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan skema analisis pemisahan Co(II), Cu(II), Fe(III) dan Ni(II) secara kualitatif dengan menggunakan spektrofotometer ultraviolet dan tampak sebagai alat ukur utama dan spektrofotometer serapan atom sebagai alat ukur pembantu.

Keempat macam kation itu, disamping beraaksi dengan NaDDC juga dapat mengalami reaksi hidrolisis membentuk $\text{M(OH)}^{n-1} \dots n-n$ dan dapat mengalami reaksi kompleks koordinasi dengan anion X yang ada dalam sistem larutan untuk membentuk $\text{MX}^{n-1} \dots n-n$ (3).

Persamaan yang penting dalam sistem ekstraksi pelarut adalah Angka Banding Distribusi D yang didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi total unsur-unsur/senyawa kation dalam pelarut organik terhadap konsentrasi total unsur-unsur/senyawa itu dalam pelarut air (8).

Secara matematis dituliskan sebagai berikut (3, 4, 5, 6, 9).

$$D = \frac{\Sigma (M)_o}{\Sigma (M)} = \frac{(MR_n)_o}{(M^{n+}) + (MR_n) + \Sigma \{M(OH)\}_i^{n-i} + \Sigma (MX)_j^{n-j} + (MY)^{n-m}} \quad (1)$$

$$D = K_{ekstr} \frac{(HR)_o^n \cdot \alpha}{(H^+)^n} \quad (2)$$

$$\text{Didefinisikan } \alpha = \frac{\text{konsentrasi ion logam dalam air}}{\text{konsentrasi total senyawa logam dalam air}}$$

$$\alpha = \frac{(M^{n+})}{(M^{n+}) + (MR_n) + \Sigma \{M(OH)\}_i^{n-i} + \Sigma (MX)_j^{n-j} + (MY)^{n-m}} \quad (3)$$

$(MY)^{n-m}$ = konsentrasi senyawa kompleks logam dengan zat penopeng.

Bila suatu logam pada kondisi tertentu memiliki nilai $D_1 < 10^{-2}$ dan logam lain memiliki nilai $D_2 > 10^2$ maka faktor pemisahan:

$$\beta = \frac{D_2}{D_1} \geq 10^4 \text{ artinya kedua logam itu dapat terpisah secara kuantitatif pada kondisi tersebut dengan sekali proses ekstraksi.}$$

Cu(II) dan Fe(III) secara kuantitatif dapat terekstraksi ke fasa CCl_4 pada pH 4 - 11, sedangkan Ni(II) dapat terekstraksi pada pH 5 - 11 dengan menggunakan larutan NaDDC pada konsentrasi tertentu. EDTA dan KCN pada konsentrasi tertentu dapat menopeng dengan kuat kation-kation itu (7).

PERCOBAAN

Bahan kimia

Penelitian ini menggunakan larutan cuplikan buatan yang berasal dari garam murni dan campurannya yaitu $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ dan $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Garam-garam tersebut dibuat sebagai larutan induk masing-masing dengan konsentrasi 1.000 ppm. Selanjutnya diencerkan sampai menjadi 10 ppm, 15 ppm, 15 ppm dan 5 ppm masing-masing untuk Co, Cu, Fe dan Ni. Larutan buffer pH 3 dibuat dari campuran larutan Na_2HPO_4 dan asam sitrat. Sedangkan untuk buffer pH 4 dibuat dari campuran larutan kalium hidrogen ftalat dan larutan NaOH. Begitu juga halnya dengan larutan buffer pH 6, 7 dan 8 masing-masing dibuat dari campuran larutan KH_2PO_4 dan NaOH. Adapun untuk buffer pH 9, 10 dan 11 masing-masing dibuat dari campuran larutan H_3BO_3 dengan larutan NaOH. Semua zat kimia yang digunakan berkualitas "pro analisis" dari E Merck, digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut.

Peralatan

Spectrophotometer Shimadzu UV-120-02.

Spectrophotometer Shimadzu Atomic Absorption AA-630-12.

Neraca analitik Sartorius.

Metoda

Dalam penelitian ini dipelajari beberapa pengaruh terhadap hasil ekstraksi.

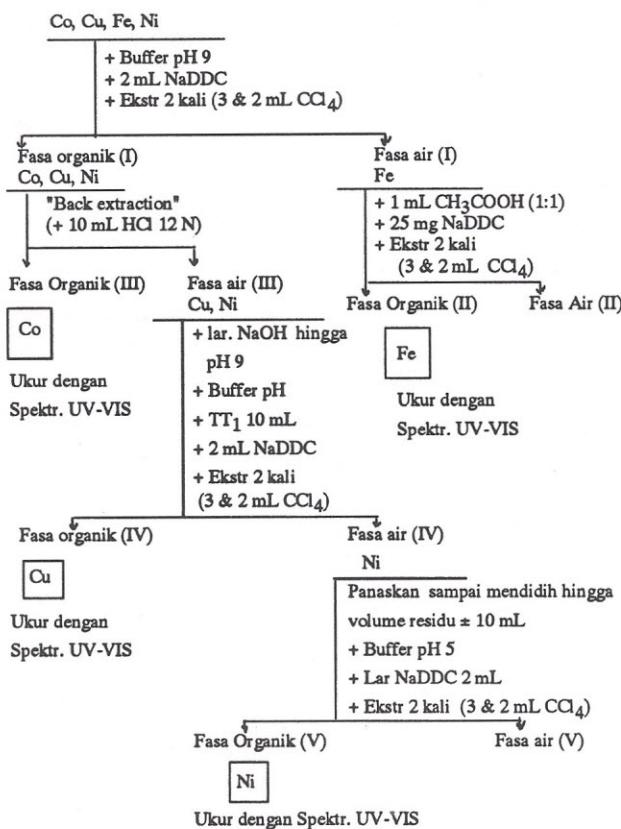
Pengaruh pH terhadap serapan masing-masing senyawa kompleks tanpa penambahan zat penopeng.

Pipet 1 mL masing-masing larutan standar Co(II) 10 ppm, Cu(II) 15 ppm, Fe(III) 15 ppm dan Ni(II) 5 ppm dan masukan ke dalam corong pisah 100 mL ditambahkan 25 mL larutan buffer variasi pH 3 sampai 11 lalu ditambah 1 mL larutan NaDDC yang mengandung $2,67 \times 10^{-5}$ mol lalu diekstraksi 30 menit masing-masing 2 kali dengan 2 dan 3 mL CCl_4 , lalu fasa air dipisahkan dari fasa organik dan fasa organik itu diukur serapannya dengan menggunakan spektrofotometer ultraviolet dan tampak pada panjang gelombang 323 nm, 436 nm, 340 nm dan 326 nm masing-masing untuk kompleks $Co(DDC)_2$, $Cu(DDC)_2$, $Fe(DDC)_3$ dan $Ni(DDC)_2$.

Pengaruh jenis dan konsentrasi asam pada ekstraksi kembali terhadap serapan kompleks $Co(DDC)_2$, $Cu(DDC)_2$ dan $Ni(DDC)_2$ dalam fasa CCl_4 .

Pada fasa CCl_4 yang masing-masing mengandung kompleks $Co(DDC)_2$, $Cu(DDC)_2$ dan $Ni(DDC)_2$ dilakukan ekstraksi kembali (back extraction) dengan berbagai asam.

Dari pengamatan yang telah dilakukan didapat cara kerja pemisahan sebagai berikut : Pipet 1 mL untuk larutan Co(II) 10 ppm, Cu(II) 15 ppm, Fe(III) 15 ppm dan Ni(II) 5 ppm dan campur dalam corong pisah 100 mL, tambahkan 25 mL larutan buffer pH 9 dan reaksikan dengan 2 mL larutan NaDDC $5,34 \times 10^{-6}$ mol. Kemudian diekstraksi (I) 2 kali masing-masing selama 30 menit dengan 2 dan 3 mL CCl_4 dan akan didapatkan fasa organik (I) dan fasa air (I). Fasa air (I) ditambah 1 mL asam asetat (1:1) dan direaksikan dengan 25 mg NaDDC, lalu diekstraksi (II) 2 kali masing-masing selama 30 menit dengan 2 dan 3 mL CCl_4 , dan akan didapat fasa organik (II) dan fasa air (II). Fasa organik (II) diukur serapannya pada panjang gelombang 300 nm sampai 500 nm dengan spektrofotometer ultraviolet dan tampak. Fasa organik (I) dilakukan ekstraksi kembali dengan 10 mL HCl 12 N selama 30 menit, lalu didapat fasa organik (III) dan fasa air (III). Fasa organik (III) itu diukur serapannya pada panjang gelombang 300 nm sampai 500 nm. Kedalam fasa air (III) ditambahkan sedikit demi sedikit larutan NaOH pekat sehingga larutan ini mencapai pH 9, kemudian ditambahkan larutan buffer pH 9, lalu direaksikan dengan 10 mL larutan Titriplex I $7,88 \times 10^{-5}$ mol kocok hingga merata lalu reaksikan dengan 2 mL larutan NaDDC $5,34 \times 10^{-6}$ mol, dan diekstraksi (III) 2 kali masing-masing selama 30 menit dengan 2 dan 3 mL CCl_4 , sehingga diperoleh fasa organik (IV) dan fasa air (IV). Fasa organik (IV) diukur serapannya pada panjang gelombang 300 nm sampai 500 nm. Data serapan fasa organik (II), (III), (IV) dan (V) dapat dilihat pada Grafik 2, 3, 4 dan 5. Dari masing-masing fasa organik dilakukan ekstraksi kembali 2 kali masing-masing dengan 5 mL HNO_3 4 N lalu didapat fasa organik dan fasa air. Fasa air diukur masing-masing serapan atomnya dengan spektrofotometer serapan atom (SSA). Skema pemisahan ke empat ion logam itu disajikan dalam Bagan 1. Langkah-langkah yang sama dengan percobaan pada skema pemisahan itu dikerjakan juga untuk berbagai konsentrasi larutan standar masing-masing ion logam untuk kurva baku. Hal yang sama juga dilakukan terhadap larutan blanko.

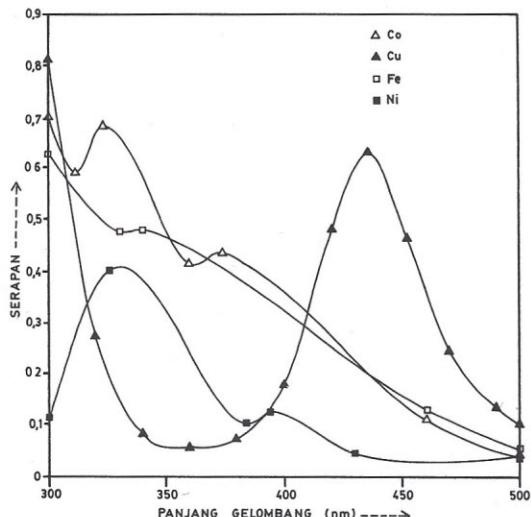


Bagan 1. Skema Pemisahan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

- Kurva serapan kompleks $\text{Co}(\text{DDC})_2$; $\text{Cu}(\text{DDC})_2$; $\text{Fe}(\text{DDC})_3$ dan $\text{Ni}(\text{DDC})_2$ dalam CCl_4 dapat dilihat pada Gambar 1.

Dari Gambar 1 terlihat λ_{maks} yaitu panjang gelombang yang memiliki serapan maksimum dari kompleks $\text{Co}(\text{DDC})_2$; $\text{Cu}(\text{DDC})_2$; $\text{Fe}(\text{DDC})_3$ dan $\text{Ni}(\text{DDC})_2$ masing-masing pada 323 nm, 326 nm, 340 nm dan 436 nm..



Gambar 1. Hubungan serapan beberapa kompleks ion logam dengan DDC terhadap panjang gelombang.

$\lambda_{\text{maks}} \text{Co}(\text{DDC})_2 < \lambda_{\text{maks}} \text{Ni}(\text{DDC})_2 < \lambda_{\text{maks}} \text{Cu}(\text{DDC})_2$ ini disebabkan Nomor Atom Co < Ni < Cu masing-masing adalah 27, 28 dan 29 yang memiliki jari-jari ion $\text{Co}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II})$ sehingga gaya tarik inti terhadap elektron terluar menjadi besar bila jari-jari ion kecil, ini sesuai dengan persamaan sebagai berikut:

$$F = \frac{q^+ \cdot q^-}{4\pi r \epsilon}$$

F = gaya tarik

q^+ dan q^- = muatan proton dan elektron

r = jari-jari

ϵ = tetapan

Jadi jelas dengan r kecil maka F besar sehingga tingkat energi elektron untuk kompleks $\text{Co}(\text{II}) >$ kompleks $\text{Ni}(\text{II}) >$ kompleks $\text{Cu}(\text{II})$. Ini mengakibatkan selisih tingkat energi relatif untuk kompleks $\text{Cu}(\text{II}) <$ kompleks $\text{Ni}(\text{II}) <$ kompleks $\text{Co}(\text{II})$, sehingga energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasikan elektron dari tingkat energi tertentu ke tingkat energi yang lebih tinggi untuk kompleks $\text{Cu}(\text{II}) <$ kompleks $\text{Ni}(\text{II}) <$ kompleks $\text{Co}(\text{II})$, lalu panjang gelombang maksimum untuk kompleks $\text{Cu}(\text{II}) <$ kompleks $\text{Ni}(\text{II}) <$ kompleks $\text{Co}(\text{II})$ sesuai dengan persamaan Planck $E = hc/\lambda$. $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ dan $\text{Cu}(\text{II})$ membentuk kompleks tetrahedral, sedangkan untuk $\text{Fe}(\text{III})$ berbeda muatan dengan ketiga ion logam itu dan $\text{Fe}(\text{III})$ membentuk kompleks oktaedral.

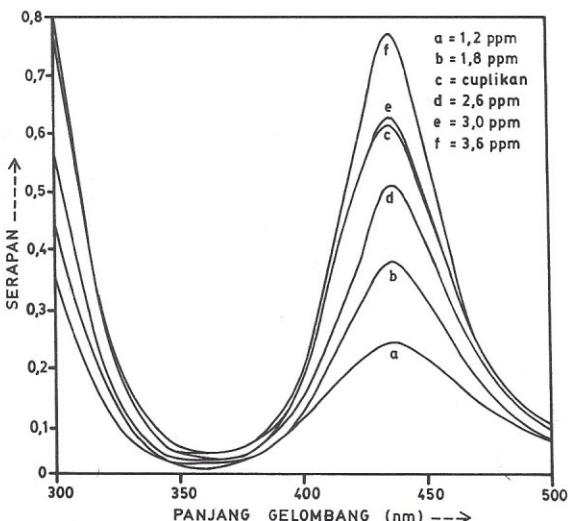
2. Pengaruh pH terhadap serapan kompleks $\text{Co}(\text{DDC})_2$; $\text{Cu}(\text{DDC})_2$; $\text{Fe}(\text{DDC})_3$ dan $\text{Ni}(\text{DDC})_2$

Dari persamaan (2) bila konsentrasi kompleks ion logam dengan DDC dalam fasa organik (M_o) naik, (H^+) turun, (OH^-) turun atau (MY^{n-m}) kecil (khusus sistem larutan yang asa zat penopeng) sehingga nilai α menjadi besar dan kereaktifan ion logam/ K_{ekstr} besar maka nilai D dan A naik/besar. Nilai K_{ekstr} dipengaruhi oleh kereaktifan ion logam dan kereaktifan ion logam dipengaruhi oleh jumlah proton dalam inti/nomor atom. Bila nomor atom naik dalam satu perioda pada sistem periodik unsur-unsur maka jari-jari atom/ion logam r turun/kecil. Bila r turun maka kereaktifan dan K_{ekstr} naik. Bila muatan listrik ion logam naik maka K_{ekstr} naik. Kestabilan ion logam (12) $\text{Fe}(\text{III}) > \text{Fe}(\text{II})$; $\text{Co}(\text{III}) > \text{Co}(\text{II})$; $\text{Fe}(\text{III}) > \text{Co}(\text{II})$; $\text{Ni}(\text{II}) >> \text{Ni}(\text{III})$; $\text{Cu}(\text{II}) >> \text{Cu}(\text{III})$. Sifat golongan dalam sistem periodik unsur-unsur juga mempengaruhi kereaktifan ion logam.

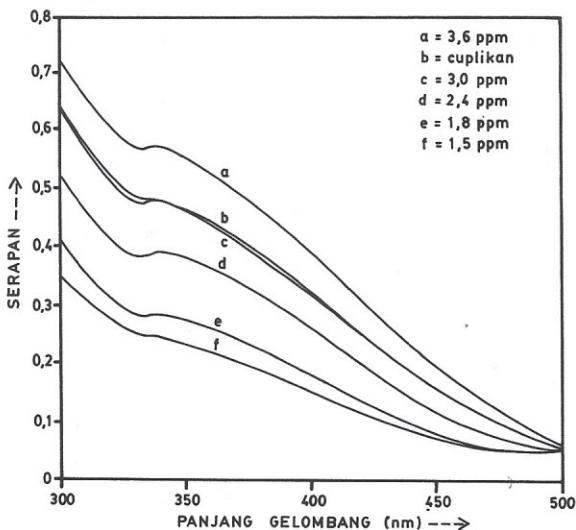
Untuk konsentrasi c , panjang gelombang maksimum λ_{maks} , koefisien ekstensi molar ϵ masing-masing ion logam berbeda maka didapat urutan serapan A pada λ_{maks} perhitungan tercantum pada Tabel 1.

Tabel 1. Serapan, konsentrasi, panjang gelombang dan koefisien eksistensi molar dari $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$ dan $\text{Ni}(\text{II})$.

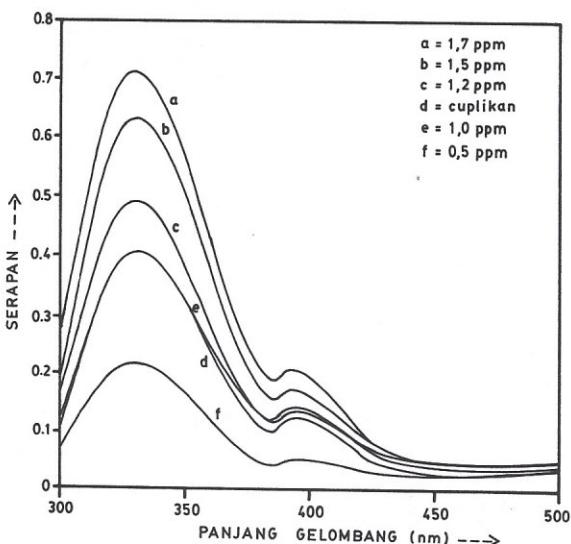
Ion logam	$\text{Co}(\text{II})$	$\text{Fe}(\text{III})$	$\text{Cu}(\text{II})$	$\text{Ni}(\text{II})$	Keterangan
$A \lambda_{\text{maks}}$	0,791	0,681	0,613	0,582	Perhitungan
$c (\text{ppm})$	10	15	15	5	Percobaan
$\lambda_{\text{maks}} (\text{nm})$	323	340	436	326	Literatur
$\epsilon \lambda_{\text{maks}} (\text{nm})$	23.300	12.700	13.000	34.200	Literatur



Gambar 4. Kurva serapan Cu(DDC)₂ pada berbagai konsentrasi Cu.



Gambar 5. Kurva serapan Fe(DDC)₃ pada berbagai konsentrasi Fe.



Gambar 6. Kurva serapan Ni(DDC)₂ pada berbagai konsentrasi Ni.

Tabel 3. Data serapan secara SSA hasil 2 kali "ekstraksi kembali" masing-masing dengan 5 ml HNO₃ 4 N, beberapa larutan cuplikan hasil pemisahan.

Pengulangan ke	A _{Co}	A _{Cu}	A _{Fe}	A _{Ni}
1	0,024	0,052	0,040	0,012
2	0,024	0,053	0,041	0,011
3	0,025	0,051	0,042	0,012
4	0,024	0,052	0,041	0,012
5	0,025	0,051	0,042	0,011

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini maka dapat disimpulkan sebagai berikut :

- 1) Fe(III) dapat dipisahkan dari larutan campuran bersama Co(II), Cu(II) dan Ni(II) pada pH 9 lewat cara ekstraksi dengan zat pengkompleks NaDDC.
- 2) Fe(III) dapat bereaksi kembali dengan NaDDC setelah ditambah asam asetat (1:1).
- 3) Co(DDC)₂ dapat dipisahkan dari campurannya dengan Cu(DDC)₂ dan Ni(DDC)₂ dalam fasa CCl₄ dengan melakukan ekstraksi kembali menggunakan 10 mL HCl 12 N dikocok selama 30 menit.
- 4) Ni(II) dapat dipisahkan dari larutan campuran bersama dengan Cu(II) dalam fasa air dengan cara mereaksikan Ni(II) dengan 10 mL larutan Titriplex I 7,88.10⁻⁵ mol pada pH 9, dimana Cu(II) tidak tertopeng. Pada kondisi ini Cu(II) dapat bereaksi dengan NaDDC sedangkan Ni(II) tidak tertopeng.

PUSTAKA

1. C. H. Sorum, and J. J. Loegowski *Introduction to Semimicro Qualitative Analysis*, Sixth Edition, Prentice Hall Inc., New York, 1983, pp 162.
2. A. Wyttenbach and Sixto Bajo, Investigation of the Sub-Stoichiometric and Perchloric of 14 Metals from Sulfuric, Hydrochloric and Perchloric Acids with Zinc-Diethyldithiocarbamate by Radiometric Extractive Titration, *Anal. Chem.*, 47 : 2-7 (1975).
3. G. H. Morrison, and H. Freiser, Solvent Extraction in *Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Third Printing*, John Wiley & Son, 1965, pp 50-57, 180-187.
4. Ismono, *Ekstraksi Pelarut*, Institut teknologi Bandung (Tidak dipublikasikan).
5. S. M. Khopkar, *Dasar Kimia Analitik*, Cetakan Pertama, Penerbit Universitas Indonesia, 1990, hal 4-5, 10, 13-14, 85-102.
6. R. A. Day, and A.L. Underwood, *Quantitative Analysis*, Four Edition, Prentice Hall of India, New Delhi, 1981, pp. 434-439.
7. J. Stary, *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, Oxford, 1964, pp. 155-161.
8. A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, John Wiley & Son, New York, 1963, pp. 155-263.
9. G. D. Christian, and J. E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, Second Edition, Allyn and Bacon, Boston, 1986, pp. 639-655.