

Penghilangan Interferensi Fe dan Mn dengan Ekstraksi Pelarut pada Penentuan Co dan Cu dalam Pirolusit Menggunakan Spektrometri Serapan Atom

Lodowik Landi Pote, Nurul Hidayat Aprilita, Adhitasari Suratman

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Research on the removal of Fe and Mn interference by solvent extraction on the determination of Co and Cu in pyrolusite using atomic absorption spectrometry with an air-acetylene flame have been investigated. Dissolution of pyrolusite sample was done by wet destruction method with solution of aqua regia and HF in the ratio of 3:4 (v/v). Interference studies were carried out for the absorbance of Co and Cu with the addition of iron and manganese in the concentration range 100-1000 ug/mL for iron and 100-5000 ug/mL for manganese measured at the wavelength 240.7 nm and slit width 0.2 nm for Co and wavelength 324.7 nm and slit width 0.7 nm for Cu.

The results showed that Fe at concentrations of 100-1000 ug/mL and Mn at the concentrations of 100-5000 ug/mL could interfere the absorbance of Co and Cu, i.e. increase the absorbance of Co and decrease the absorbance of Cu. The interference of Fe can be overcome by solvent extraction with methyl isobutyl ketone in 7 M HCl medium. The interference of Mn can be overcome by masking with 0.10 M EDTA, then Co and Cu were extracted into chloroform by complexing them with sodium diethyldithiocarbamate at pH 2. The content of Fe and Mn in the pyrolusite measured by AAS were 67.35 ± 0.61 mg/g and 545.00 ± 6.25 mg/g, respectively. The content of Co and Cu before extraction were 773.33 ± 25.17 ug/g and 2166.67 ± 101.04 ug/g, respectively and after extraction were 487.18 ± 11.10 ug/g and 2733.33 ± 80.36 ug/g, respectively. These results have high precision with relative standard deviation (RSD) value of each elements less than 5%.

Key words: *Atomic Absorption Spectrometry, Interferences, Solvent extraction, Co and Cu*

1. PENDAHULUAN

Kobal merupakan unsur yang relatif melimpah sekitar 10 sampai 30 bagian per sejuta dalam kerak bumi dan banyak digunakan dalam berbagai keperluan industri di antaranya 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 (Newton dan Edgar, 2010). Salah satu mineral yang mengandung unsur kobal dan tembaga meskipun dalam jumlah kecil adalah pirolusit. Mineral pirolusit adalah salah satu sumber daya mineral kaya akan unsur mangan dan besi serta unsur-unsur lain yang terkandung di dalamnya (Lykakis dan Kiliyas, 2010).

Salah satu metode untuk ekstraksi logam adalah dengan cara destruksi basah yang 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 (Mester dan Sturgeon, 2003). 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* (Trisunaryanti dkk 2002).

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 dan biaya yang relatif murah. 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 (Harvey, 2000 dan Sommer dkk, 1992). Interferensi juga disebabkan oleh adanya senyawa tambahan yang terbentuk lebih volatil (Ebdon dkk, 1982).

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 (Cantle, 1982). 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 (Marczenko dan Balcerzak, 2000). 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-hidroksiquinolin (oksin), asetil aseton, asam karboksilat dan dietil ditiokarbamat dalam ekstraksi pelarut (Bassett dkk, 1989).

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

2. METODE PENELITIAN

2.1. Pengaruh interferensi Fe dan Mn terhadap absorbansi Co dan Cu

Kajian pengaruh interferensi Fe terhadap absorbansi larutan ion Co (II) 4 ug/mL, dengan menambahkan sejumlah konsentrasi Fe (III) (100-1000 µg/mL) ke dalam setiap larutan Co. Absorbansi larutan ion Co (II) tanpa Fe sebagai pembanding, kemudian dilakukan pengukuran absorbansi setiap larutan Co dengan SSA pada panjang gelombang 240,7 nm. Langkah tersebut diulangi pengukuran absorbansi Co dengan adanya Cu 4 ug/mL dan dengan adanya Mn 100 ug/mL dan Mn (100-5000 µg/mL), dengan adanya Co 4 µg/mL dan dengan adanya Fe 100 µg/mL. Dari langkah prosedur di

atas diulang untuk Cu dengan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 324,7 nm.

2.2. Penentuan hasil temu balik (*Recovery*) Co, Cu dan Mn sebelum dan sesudah penopengan EDTA

Larutan Co 8 µg/mL masing-masing sebanyak 25 mL, ditambahkan 5 mL larutan DDC 0,1 M. pH larutan diatur dengan penambahan buffer kalium hidrogen ftalat pH 2, 3, 4, 5, 6, kalium dihidrogen fosfat pada pH 7, dan campuran asam borat dan kalium klorida pada pH 8, 9 dan pH 10. Larutan dimasukkan ke dalam corong pisah dan diekstrak dua kali dengan 10 mL dan 5 mL kloroform, 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 dengan penambahan 10 mL EDTA 0,1 M dan dengan langkah sama diulangi untuk Cu (8 µg/mL) dan Mn (10 µg/mL).

2.3. 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. Prosedur di atas diulangi untuk HCl 5 M, 6 M, 7 M dan 8 M.

2.4. Karakterisasi Bijih Mangan

Sampel penelitian adalah bijih mangan yang diambil dari Desa Bokong Kecamatan Taebenu Kabupaten Kupang Propinsi Nusa Tenggara Timur. Identifikasi mineral yang terdapat dalam bijih mangan menggunakan metode difraksi sinar X bubuk (XRD) dengan radiasi Cu Ka ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) tegangan 40,0 kV, kuat arus 30,0 mA dan pengukuran $2\theta = 3^\circ - 90^\circ$ (suhu kamar).

2.5. Destruksi sampel pirolusit

Sampel serbuk batuan pirolusit ukuran 250 mesh ditimbang 1,00 g dimasukkan ke dalam 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.

2.6. 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 10 mL, dikocok dan didiamkan. Selanjutnya dipisahkan lapisan organik dari lapisan air. Lapisan air dipisahkan sampai volume ± 10 mL dan ditambahkan 10 mL EDTA 0,1 M dan 5 mL DDC 0,1M. pH larutan diatur dengan menambahkan buffer kalium hidrogen ftalat sampai pada pH 2. Larutan dimasukkan ke dalam corong pisah dan diekstrak tiga kali dengan kloroform masing-masing 10 mL, dikocok dan didiamkan. Selanjutnya dipisahkan lapisan organik dari lapisan air, lapisan

organik disatukan dan ditambahkan 20 mL HNO₃ 1 M, kemudian dipanaskan untuk menguapkan kloroform. Larutan dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas, kemudian dilakukan analisis kobal dan tembaga dengan SSA.

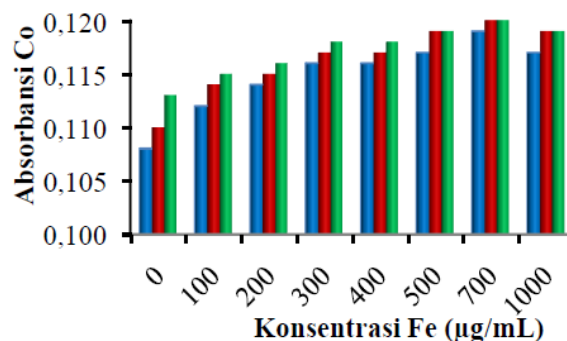
3. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

3.1. Pengaruh Fe terhadap absorbansi Co

Keberadaan unsur Fe dalam larutan Co ternyata meningkatkan absorbansi Co sebesar 3,7% hingga 10,18%, pada kisaran konsentrasi 25-175 kali konsentrasi Co, sedangkan pada konsentrasi 250 kali konsentrasi Co terjadi penurunan absorbansi 1,85% menjadi 8,33%. Peningkatan absorbansi Co disebabkan adanya Fe dengan konsentrasi tinggi dapat menyebabkan kenaikan absorbansi Co karena adanya atom Fe dan atom Co berkeseimbangan dengan oksigen di dalam nyala. Oleh karena itu, peningkatan absorbansi Co disebabkan oleh adanya atom Fe yang lebih mudah terdisosiasi pada suhu nyala, karena adanya oksida besi yang menyerap energi radiasi sehingga terjadi peningkatan absorbansi Co. Hal ini dijelaskan bahwa terjadinya peningkatan absorbansi Co disebabkan oleh adanya interferensi kimia, karena adanya atom yang terlibat reaksi keseimbangan dengan spesies lain dalam nyala selama proses atomisasi berlangsung dan disebabkan oleh adanya senyawa tambahan yang terbentuk lebih volatil [7].

Kecenderungan pengaruh Fe terhadap absorbansi Co dengan adanya Cu 4 µg/mL dan Mn 100 µg/mL dapat dilihat pada gambar 2. Absorbansi Co meningkat karena adanya oksida tembaga dan oksida mangan dengan energi bebas pembentukan yang lebih negatif daripada oksida kobal. Hal ini dijelaskan bahwa adanya oksida-oksida besi, tembaga dan mangan yang lebih volatil daripada oksida kobal. Interferensi yang terjadi adalah interferensi kimia bukan interferensi spektral karena garis resonansi masing-masing adalah 240,7 nm untuk Co; 248,7 nm untuk Fe dan 279,6 nm untuk Mn serta 324,7 nm untuk Cu. Hal dijelaskan oleh Skoog [12] dan Harris [13] bahwa interferensi spektral terjadi apabila garis resonansi unsur pengganggu hanya terpisah kurang dari 0,01 nm.

Pengaruh Fe, Cu 4 µg/mL dan Mn 100 µg/mL terhadap absorbansi Co yang disajikan pada gambar 1, sebagai berikut:



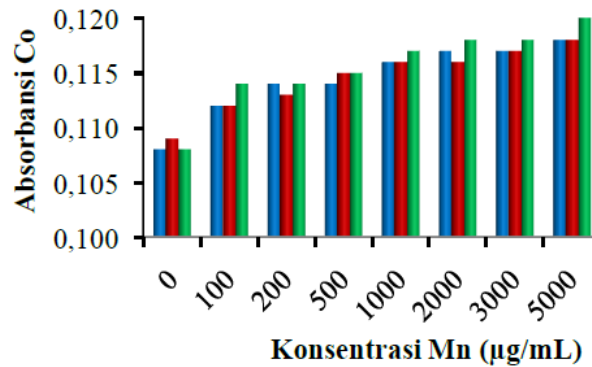
Gambar 1. Pengaruh Fe terhadap absorbansi Co dengan adanya Cu 4 µg/mL dan Mn 100 µg/mL. Keterangan: ■ tanpa Cu dan Mn, ■ dengan Cu 4 µg/mL, ■ dengan Mn 100 µg/mL

3.2. Pengaruh Mn terhadap absorbansi Co 4 µg/mL

Pengaruh Mn dengan variasi konsentrasi 100 µg/mL hingga 5000 µg/mL

terhadap absorbansi Co ditunjukkan pada gambar 3. Data tersebut dijelaskan bahwa pada konsentrasi 100 $\mu\text{g/mL}$ hingga 5000 $\mu\text{g/mL}$ kenaikan absorbansi Co sebesar 3,7% - 9,26%. 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. Mn berkesetimbangan dengan oksigen di dalam nyala dan membentuk oksida mangan. Energi bebas pembentukan oksida mangan mempunyai nilai lebih negatif daripada oksida kobal, oleh sebab itu spesies Mn akan mengabsorpsi energi radiasi sehingga absorbansi Co menjadi lebih besar dari yang seharusnya. Hal ini dijelaskan oleh Hannaker dan Hughes [14] bahwa keberadaan unsur mangan dengan konsentrasi relatif tinggi dapat menginterferensi dalam analisis unsur-unsur runtu menggunakan SSA dengan sistem nyala udara-asetilen.

Kecenderungan pengaruh Mn terhadap absorbansi Co dengan adanya Cu 4 $\mu\text{g/mL}$ dan Fe 100 $\mu\text{g/mL}$ dapat dilihat pada gambar 2. Absorbansi Co meningkat karena adanya oksida-oksida mangan, tembaga dan besi. Hal ini disebabkan adanya oksida mangan, tembaga dan besi yang berada di dalam nyala sehingga spesies mangan, tembaga dan besi dapat mengadsorpsi energi radiasi, sehingga absorbansi Co menjadi lebih besar dari nilai yang seharusnya

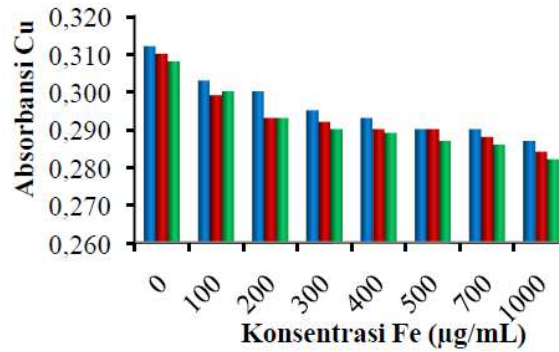


Gambar 2. Pengaruh Mn terhadap absorbansi Co dengan adanya Cu 4 $\mu\text{g/mL}$ dan Fe 100 $\mu\text{g/mL}$. Keterangan: ■ tanpa Cu dan Fe, ■ dengan Cu 4 $\mu\text{g/mL}$, ■ dengan Fe 100 $\mu\text{g/mL}$

3.3. Pengaruh Fe terhadap absorbansi Cu 4 $\mu\text{g/mL}$

Hasil pengamatan pengaruh unsur Fe pada rentang konsentrasi 100 $\mu\text{g/mL}$ hingga 1000 $\mu\text{g/mL}$ terhadap absorbansi Cu, ditunjukkan pada gambar 3. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada kisaran konsentrasi Fe 100 $\mu\text{g/mL}$ hingga 1000 $\mu\text{g/mL}$ terjadi penurunan sinyal absorbansi Cu. Hal ini dijelaskan bahwa pada konsentrasi Fe 100 $\mu\text{g/mL}$ atau 25 kali lebih besar dari konsentrasi Cu sudah terjadi penurunan absorbansi Cu sebesar 2,88%. Adanya efek penurunan sinyal absorbansi Cu disebabkan berkurangnya atom Cu pada keadaan tingkat dasar. Hal ini disebabkan adanya oksida tembaga dan oksida besi yang dapat membentuk senyawa $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ yang sedikit teratomisasi di dalam nyala udara-asetilen. Senyawa tersebut sifatnya identik dengan senyawa *spinell* yaitu oksida logam yang stabil secara termal. Hal ini dibuktikan oleh Dean [15] bahwa energi bebas pembentukan oksida besi mempunyai nilai lebih negatif daripada oksida tembaga, akibatnya oksigen lebih banyak dibutuhkan oleh Fe untuk membentuk oksida-oksida besi (Fe_2O_3) yang berkesetimbangan dengan oksida tembaga (CuO) di dalam nyala dan membentuk oksida logam yang stabil secara termal.

Keberadaan unsur Fe, Co dan Mn di dalam larutan Cu 4 $\mu\text{g/mL}$ menunjukkan peningkatan absorbansi Cu, karena adanya oksida-oksida besi, kobal dan mangan dalam larutan Cu yang dapat mengadsorpsi energi radiasi sehingga absorbansi Cu menjadi turun. Interferensi yang terjadi adalah interferensi kimia karena terjadinya disosiasi yang tidak sempurna sehingga jumlah atom Cu yang mencapai nyala menjadi lebih sedikit dari konsentrasi yang seharusnya.

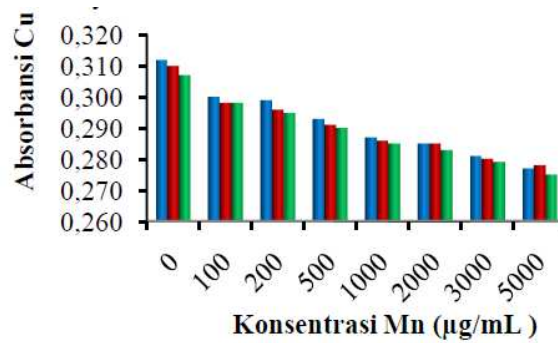


Gambar 3. Pengaruh Fe terhadap Absorbansi Cu dengan adanya Co 4 $\mu\text{g/mL}$ dan Mn 100 $\mu\text{g/mL}$. Keterangan: ■ tanpa Co dan Mn, ■ dengan Co 4 $\mu\text{g/mL}$, ■ dengan Mn 100 $\mu\text{g/mL}$

3.4. Pengaruh Mn terhadap absorbansi Cu 4 $\mu\text{g/mL}$

Pengaruh Mn 100 $\mu\text{g/mL}$ hingga 5000 $\mu\text{g/mL}$ terhadap absorbansi Cu 4 $\mu\text{g/mL}$ menunjukkan terjadinya penurunan absorbansi Cu seperti yang disajikan pada gambar 4. Adanya Mn dapat berpengaruh terhadap absorbansi Cu dengan penurunan absorbansi Cu sebesar 3,85% hingga 11,22% , pada kisaran konsentrasi 25-1250 kali konsentrasi Cu. Kecenderungan penurunan absorbansi Cu disebabkan adanya oksida-oksida mangan yang lebih mudah terbentuk daripada oksida-oksida tembaga. Hal ini dijelaskan dalam Dean [15] bahwa energi bebas pembentukan oksida mangan mempunyai nilai lebih negatif daripada oksida tembaga. Energi disosiasi oksida-oksida logam lebih besar dari 6,3 eV atau setara dengan 607,86 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sukar terdisosiasi pada suhu nyala udara-asetilen dan apabila energi bebas pembentukan oksida logam ($\Delta G_f > -480 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) lebih mudah terdisosiasi dan ($\Delta G_f < -600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sukar terdisosiasi dalam nyala [16]. Interferensi yang terjadi adalah interferensi kimia bukan interferensi spektral karena Cu mempunyai garis resonansi 324,7 nm dan Mn dengan garis resonansi 279,5 nm.

Pengaruh Mn terhadap absorbansi Cu dengan adanya Co 4 $\mu\text{g/mL}$ dan Fe 100 $\mu\text{g/mL}$ terjadi penurunan absorbansi. Penurunan absorbansi Cu disebabkan adanya oksida-oksida mangan, kobal dan besi yang berada di dalam nyala yang dapat mengadsorpsi energi radiasi, sehingga atom Cu yang mencapai nyala menjadi lebih sedikit dari seharusnya.

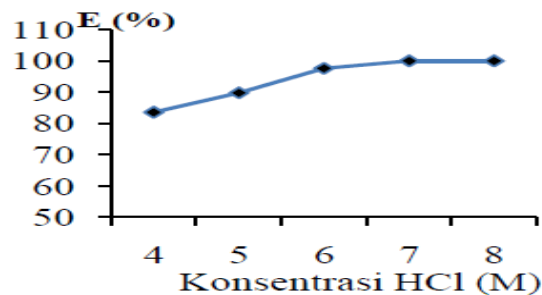


Gambar 4. Pengaruh Mn terhadap absorbansi Cu dengan adanya Co 4 µg/mL dan Fe 100 µg/mL Keterangan: ■ tanpa Co dan Fe, ■ dengan Co 4 µg/mL, ■ dengan Fe 100 µg/mL

3.5. Cara mengatasi interferensi Fe dengan metode 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 (H_3O^+ , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$) 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 $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OH}^+$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_2\text{Cl}_4^-]$. Kompleks ini merupakan asosiasi ion-ion dari spesies yang muatannya berlawanan dan terbentuk karena adanya tarik-menarik antar ion secara elektrostatis [17]. Hal ini dapat dijelaskan bahwa asam klorida bereaksi dengan ion besi (III) membentuk kompleks bermuatan yang sangat larut dalam pelarut organik dan sebagian besar kompleks logam bermuatan hampir tidak larut dalam air sedangkan kation divalen seperti kobalt, timah, mangan, dan nikel tidak terekstrak dalam pelarut organik [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)

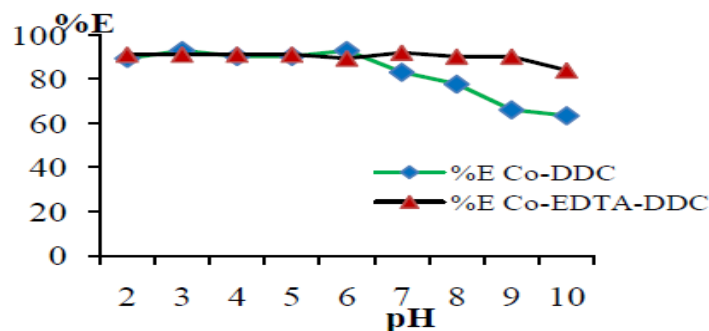
Dari gambar 5 dapat dijelaskan pembentukan kompleks besi(III) dengan asam klorida bahwa semakin tinggi konsentrasi asam klorida, maka semakin tinggi persentase kompleks besi(III) yang terekstrak ke dalam MIBK dan pada konsentrasi HCl 7 M merupakan konsentrasi asam klorida dengan persentase perolehan kembali besi 100%. Konsentrasi HCl 7 M dapat diaplikasikan untuk meminimalkan interferensi besi pada analisis kobalt dan tembaga menggunakan SSA dengan nyala udara-asetilen dalam sampel bijih mangan.

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

Penggunaan natrium dietil ditiokarbamat (DDC) sebagai pengompleks unsur logam pada konsentrasi yang relatif rendah yaitu kobal membentuk kompleks $\text{Co}(\text{DDC})_2$ dengan variasi pH dan penopengan EDTA. Hal ini dapat dijelaskan bahwa kompleks $\text{Co}(\text{DDC})_2$ lebih stabil daripada kelat logam kobal dengan EDTA dan persentase hasil ekstraksi kobal dengan DDC efektif meningkat dengan penambahan zat penopeng dengan mengontrol pH larutan [10]. Persentase hasil ekstraksi kobal dengan DDC dapat digambarkan hubungan persentase ekstraksi dengan variasi pH disajikan pada gambar 6.

3.7. 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. Hasil perhitungan persentase ekstraksi tembaga dengan DDC dalam kloroform sebelum dan sesudah penopengan EDTA dengan variasi pH seperti pada gambar 7.

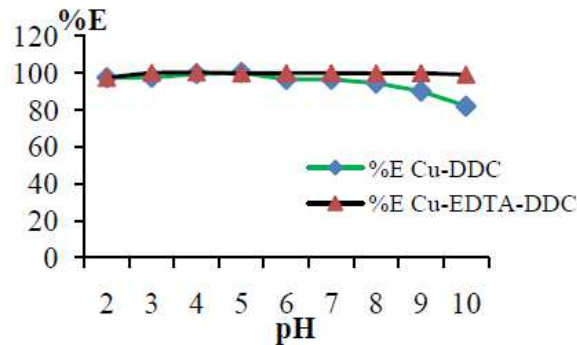


Gambar 6. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi $\text{Co}(\text{DDC})_2$ dan penopengan dengan EDTA

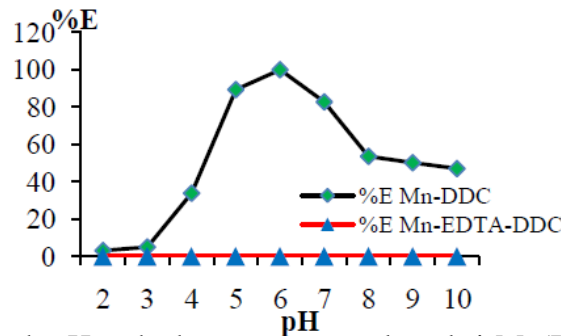
3.8. Hasil temu balik Mn sebelum dan sesudah penopengan EDTA dengan variasi pH

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 dikatakan bahwa untuk menghilangkan interferensi mangan dengan penopengan EDTA sehingga kobal dan tembaga dapat bebas dari interferensi mangan dalam analisis dengan SSA nyala udara-asetilen. 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 dapat digambarkan hubungan antara persentase hasil ekstraksi dengan variasi pH seperti pada gambar 8.



Gambar 7. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi Cu(DDC)₂ dan penopengan dengan EDTA



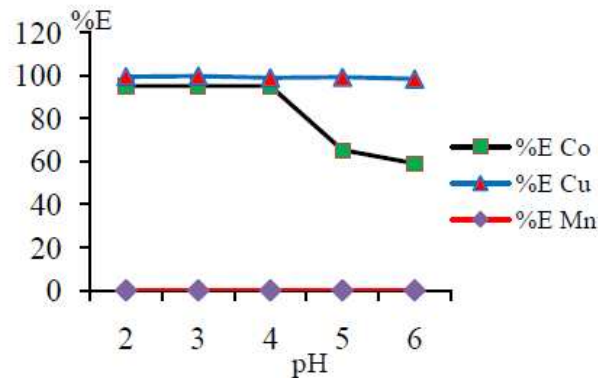
Gambar 8. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi Mn(DDC)₂ dan penopengan dengan EDTA

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

Hasil perolehan kembali kobal, tembaga dan mangan ekstraksi dengan DDC dalam kloroform dengan penopengan EDTA. Hasil perolehan kembali pada pH 2 hingga 4 merupakan produk pembentukan kompleks logam kobal dan tembaga dengan DDC seperti yang dijelaskan dalam Khopkar (1990) bahwa pembentukan kelat logam Co-EDTA minimum pada pH 4,1 dengan konstanta kestabilan ($p_{1(\text{Co})} = 10^{16,31}$) dan kelat logam Cu-EDTA minimum pada pH 3,2 dengan konstanta kestabilan ($p_{1(\text{Cu})} = 10^{18,8}$).

Hal ini juga didukung oleh Hannaker dan Hughes (1977) pada kompleks logam kobal dan tembaga dengan DDC pada pH 2 dalam pelarut MIBK. 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 Cu(DDC)₂ dalam kloroform. Hal ini dapat dijelaskan oleh Touati dan Meniai (2011) bahwa natrium dietilditiokarbamat (DDC) dapat digunakan secara efisien untuk mengekstraksi tembaga dari medium asam sulfat dengan pelarut kloroform pada kisaran pH 0,45–1,66. Mangan membentuk kelat MnY^{2-} dengan konstanta kestabilan ($P_{1(\text{Mn})} = 10^{13,8}$) dan sangat stabil dalam larutan air sehingga

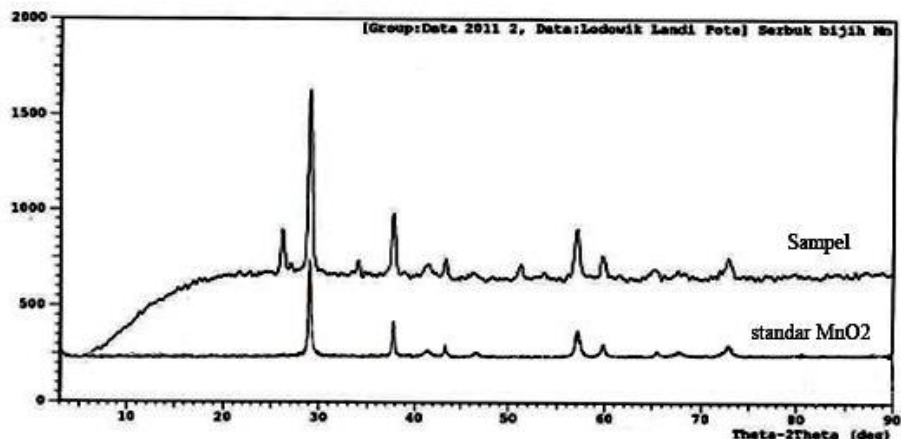
menghambat pembentukan kompleks $Mn(DDC)_2$ dalam kloroform. Marzenko dan Balcerzak [9] mengemukakan bahwa pada penentuan tembaga interferensi dari mangan dapat dihilangkan dengan penopengan EDTA sehingga tembaga membentuk kompleks dengan DDC yang stabil. Hal ini dapat dijelaskan bahwa adanya Mn dapat dihilangkan dengan penopengan EDTA sehingga kobal dan tembaga bebas dari Mn yang dapat menginterferensi kobal dan tembaga dalam analisis menggunakan SSA dengan nyala udara-asetilen serta dapat diaplikasi dalam analisis kobal dan tembaga dalam pirolusit. Persentase perolehan kembali ekstraksi kobal, tembaga dan mangan dengan pengompleks DDC dalam kloroform dengan penopengan EDTA ditunjukkan pada gambar 9.



Gambar 9. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi $Co(DDC)_2$, $Cu(DDC)_2$ dan $Mn(DDC)_2$ pada penopengan EDTA.

3.10. Hasil karakterisasi mineral dalam bijih mangan

Pola difraktogram hasil identifikasi XRD serbuk bijih mangan asal Desa Bokong Kecamatan Taebenu Kabupaten Kupang-NTT dan standar MnO_2 disajikan pada Gambar 10.



Gambar 10. Difraktogram standar MnO_2 dan serbuk bijih mangan

Data difraktogram (gambar 10) dan nilai $dhkl$ sampel (tabel 1) tersebut menyerupai dan bersesuaian dengan nilai $dhkl$ dari standar MnO_2 . Dari data tersebut nilai $dhkl$ sampel dan nilai $dhkl$ dari standar dengan puncak-puncak 2θ yang muncul dibandingkan dengan data JCPDS *International Centre for Diffraction Data* (Bayliss *et al*, 1980) diperoleh puncak-puncak 2θ yang karakteristik dominan untuk pirolusit.

Tabel 1 Nilai d_{hkl} standar MnO_2 dan serbuk bijih mangan

No	d_{hkl} standar MnO_2	Intensitas	d_{hkl} serbuk bijih mangan	Intensitas
1	3,092	100	3,075	100
2	2,385	25	2,382	34
3	2,218	11	2,177	7
4	2,100	13	2,094	11
5	1,605	27	1,615	27
6	1,546	13	1,547	12
7	1,431	4	1,436	6
8	1,367	3	1,369	3
9	1,314	8	1,312	6
10	1,299	6	1,299	13

3.11. Kandungan Fe dan Mn dalam pirolusit

Penentuan kandungan Fe dan Mn dalam pirolusit menggunakan metode standar adisi untuk Fe dan metode kurva kalibrasi untuk Mn. 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.

3.12. 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 $773,33 \pm 25,17$ μ g/g dan $2166,67 \pm 101,04$ μ 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 dan diperoleh hasil kandungan rata-rata $487,18 \pm 11,10$ μ g/g untuk kobal dan $2733,33 \pm 80,36$ μ g/g untuk tembaga.

Hasil analisis menggunakan SSA pada saat yang sama dengan tiga kali ulangan pembacaan 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%.

Berdasarkan hasil analisis Co dan Cu dalam pirolusit sebelum dan sesudah ekstraksi adanya hasil yang 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. Hal ini sesuai dengan kajian interferensi dari besi dan mangan yang dapat meningkatkan absorbansi Co dan menurunkan absorbansi Cu.

4. KESIMPULAN

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

1. Fe pada konsentrasi 100 ppm sampai 1000 ppm dan Mn pada konsentrasi 100 ppm sampai 5000 ppm menginterferensi pada absorbansi Co dan Cu, yakni terjadi peningkatan absorbansi Co dan penurunan absorbansi Cu.
2. Interferensi Fe pada penentuan Co dan Cu dapat dihilangkan melalui ekstraksi ke dalam MIBK dari medium HCl 7 M.
3. Interferensi Mn pada penentuan 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. Kandungan Fe dan Mn dalam sampel pirolusit adalah $67,35 \pm 0,61$ mg/g dan $545,00 \pm 6,25$ mg/g memberikan interferensi terhadap penentuan Co dan Cu dalam sampel pirolusit, sehingga hasil analisis kandungan Co dan Cu dalam sampel sebelum dan sesudah ekstraksi adalah berbeda yakni sebelum ekstraksi kandungan Co dan Cu masing-masing adalah $773,33 \pm 25,17$ $\mu\text{g/g}$ dan $2166,67 \pm 101,04$ $\mu\text{g/g}$ dan sesudah ekstraksi kandungan Co dan Cu masing-masing adalah $487,18 \pm 11,10$ $\mu\text{g/g}$ dan kandungan Cu adalah $2733,33 \pm 80,36$ $\mu\text{g/g}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Newton, E. D. and Edgar, J. K., 2010, *Chemical Elements*, 2nd Edition, Gale, Cengage Learning, New York.
- Lykakis, N. and Kiliass, 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*.
- Mester Z. and Sturgeon R., 2003, *Sample Preparation for Trace Element Analysis, volume XLI*, Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier B. V., Amsterdam.
- 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.
- Harvey, D., 2000, *Modern Analytical Chemistry*. Mc Graw Hill. New York.
- 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.
- Ebdon, L., Evans, E. H., Fisher, A. S. and Hill, S. J., 1982, *An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy*, John Wilay & Sons, New York.
- Cantle, J. E., 1982, *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Marczenko, Z. and Balcerzak M., 2000, *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganique Analysis 10*, Analytical Spectroscopy Library. Elsevier, Netherlands.
- Khopkar S. M., 1990, *Basic Concepts of Analytical Chemistry*, (Terjemahan. A. Sastrorahardjo), UI-Press, Jakarta.
- Hannaker P. and Hughes T. C., 1977, Multielement Trace Analysis of Geological Materials with Solvent Extraction and Flame AAS. *Anal. Chem*, 49, 47-48.

- Touati, S. and Meniai, A. H., 2011, Experimental Study of the Extraction of Copper(II) from Sulphuric Acid by Means of Sodium Diethyldithiocarbamate (SDDT), *World Academy of Science, Engineering and Technology* 76
- Bayliss, P., Berry, L. G., Mrose, M. E., Smith, D. K., 1980, *Mineral Powder Diffraction file, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A.*