

Kegunaan dan Ragam Pemisahan

Dra. Zackiyah, M.Si.



PENDAHULUAN

Dalam materi Kimia Analitik 1 Anda telah mempelajari dasar-dasar kimia analitik yang sangat menunjang pada perkuliahan Kimia Analitik 2. Oleh sebab itu, konsep-konsep dalam materi perkuliahan analitik 1 harus betul-betul Anda pahami.

Lingkup perkuliahan Kimia Analitik 2 meliputi kegunaan dan ragam pemisahan, termodinamika pemisahan, ekstraksi pelarut, dasar-dasar kromatografi (kertas, lempeng tipis, kolom, penukar ion), dasar-dasar elektrokimia, analisis potensiometri, konduktometri, kolonimetri, elektrogravimetri, polarografi dan elektroforesis.

Dalam Modul 1 ini akan dibahas kegunaan dan ragam pemisahan yang materinya meliputi Kedudukan dan Kegunaan Pemisahan dalam Tahapan Pekerjaan Analisis, Ragam Pemisahan dalam Analisis kimia dan Pengenalan Pemisahan dengan Cara Pengendapan. Setelah mempelajari modul ini Anda diharapkan mampu memahami kegunaan dan ragam pemisahan dalam Analisis kimia. Secara khusus diharapkan Anda dapat:

1. menjelaskan teori pemisahan
2. menjelaskan efisiensi pemisahan
3. menjelaskan eliminasi gangguan (*interference*) pada analisis kimia
4. mendeskripsikan klasifikasi teknik pemisahan.
5. menjelaskan pemisahan berdasarkan pengaturan pH.
6. menjelaskan pemisahan berdasarkan penambahan pereaksi sulfida
7. menjelaskan pemisahan berdasarkan penambahan pereaksi anorganik
8. menjelaskan pemisahan berdasarkan penambahan pereaksi organik.
9. menjelaskan pemisahan berdasarkan pengendapan secara elektrolisis.

Untuk membantu memperoleh kemampuan-kemampuan tersebut, materi dalam modul ini akan disajikan dalam 3 kegiatan belajar, yaitu:

Kegiatan Belajar 1 : Kedudukan dan kegunaan pemisahan dalam tahapan pekerjaan analisis

Kegiatan Belajar 2 : Ragam Pemisahan

Kegiatan Belajar 3 : Pemisahan dengan Pengendapan

Agar Anda memperoleh hasil yang baik dalam mempelajari modul ini maka:

1. Bacalah dengan seksama setiap uraian dan contoh yang diberikan
2. Kerjakanlah setiap soal latihan yang diberikan
3. Bila Anda belum dapat mengerjakan soal-soal latihan tersebut, bacalah rambu-rambu jawabannya, bila perlu ulangi kembali membaca uraiannya.
4. Bacalah rangkuman materi yang diberikan pada akhir uraian setiap kegiatan belajar
5. Mantapkan pemahaman Anda dengan mengerjakan soal-soal tes formatif yang ada pada bagian akhir setiap kegiatan belajar.

Selamat belajar, semoga sukses

KEGIATAN BELAJAR 1

Kedudukan dan Kegunaan Pemisahan dalam Tahapan Pekerjaan Analisis

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*.

Dalam materi Kimia Analitik 1 Anda sudah mempelajari tahapan-tahapan dalam analisis kuantitatif. Tahapan-tahapan tersebut yaitu: seleksi dan persiapan sampel, pengukuran sampel, pelarutan sampel, perlakuan awal sampel (seperti pengaturan pH, potensial elektroda, dan lain-lain), pemisahan konstituen yang diinginkan, pengukuran konstituen yang diinginkan, perhitungan serta interpretasi data yang diperoleh dari hasil pengukuran, dan pelaporan.

Pelaporan hasil pengukuran harus disajikan dengan tepat dan akurat, karena jika salah dapat berakibat fatal, misalnya bagi kesehatan manusia, jaminan hukum hingga ditolaknya komoditi ekspor oleh negara pengimpor karena tidak memenuhi baku mutu internasional.

Mengapa hal di atas dapat terjadi? Hal ini tentu saja disebabkan karena data yang dilaporkan tidak akurat. Bagaimana jika data analisis tersebut tidak akurat? tentunya akurasi dari pada analisis harus diperbaiki.

Masih ingatkah Anda apa yang disebut dengan akurasi? (lihat kembali modul (Kimia Analitik 1).

Bagaimana cara memperbaiki akurasi analisis? Salah satunya adalah dengan cara menghilangkan gangguan (*interference*) matrik. Jadi pemisahan dalam analisis kimia bertujuan untuk memisahkan komponen yang diinginkan dari komponen-komponen lain yang dapat mengganggu. Hal ini mutlak harus dilakukan jika diinginkan data yang betul-betul dapat dipercaya.

Selain untuk menghilangkan gangguan matrik. Prosedur pemisahan dapat dilakukan untuk keperluan isolasi, pemurnian, identifikasi, dan penentuan kuantitatif komponen yang ditentukan dalam suatu sampel.

Contoh beberapa masalah pemisahan, diantaranya.

1. Pemisahan asam-asam amino/protein.
2. Penguapan air laut untuk mendapatkan garam (NaCl).
3. Pemisahan isotop-isotop logam.
4. Pemurnian suatu logam dari bahan tambang.
5. Isolasi parfum dari bunga-bunga.
6. Isolasi zat warna dari tanaman.
7. Isolasi minyak dari tumbuh-tumbuhan.

1. Teori Pemisahan

Jika suatu metode mempunyai selektifitas 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:

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

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

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

di mana 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 $K_{A,1}$ merupakan ciri dari selektivitas metode.

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

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

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

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

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

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:

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

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:

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

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.

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

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.

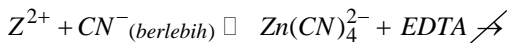
a. Eliminasi Gangguan (*interference*) tanpa Pemisahan (Penopengan = *Masking*).

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 ekuivalen 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 menitrasi 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.



LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Sebutkan tujuan pemisahan dalam analisis kimia?
- 2) Jelaskan mengapa dalam analisis kimia, pekerjaan pemisahan menjadi sangat penting?
- 3) Hitung persen *recovery* Cu dan Zn serta faktor pemisahannya pada penentuan konsentrasi Cu pada industri elektroplating dalam sampel yang mengandung Zn. Jika sampel mengandung 128,6 ppm Cu dipisahkan untuk menghilangkan Zn, konsentrasi Cu turun menjadi 127,2 ppm sedangkan jika 134,9 ppm Zn dipisahkan konsentrasi Zn menjadi 4,3 ppm

Petunjuk Jawaban Latihan

- 1) Pelajari penjelasan mengenai tujuan pemisahan
- 2) Pelajari penjelasan mengenai tahap-tahap pekerjaan analisis pada Kimia Analitik 1 dan penjelasan pada pendahuluan Kegiatan Belajar 1.
- 3) Untuk menghitung % *recovery* Cu dan Zn gunakan persamaan 6). Dari masing-masing % *recovery* tersebut masukkan ke persamaan 8) hingga diperoleh faktor pemisahan Zn terhadap Cu.



RANGKUMAN

Pemisahan merupakan suatu usaha yang diperlukan dalam analisis kimia untuk isolasi, pemurnian dan menghindari gangguan matrik. Pemisahan dapat dilakukan untuk pekerjaan kualitatif dan kuantitatif.

Dengan teknik pemisahan isolasi suatu senyawa yang diinginkan menjadi lebih mudah sehingga didapatkan senyawa yang relatif lebih murni.

Dalam hal gangguan matrik, pemisahan diperlukan untuk mendapatkan data analisis yang akurat sehingga pelaporan akan tepat akibatnya penalaran, pengambilan keputusan serta penetapan kebijakan akan tepat pula.

Untuk menghilangkan gangguan matrik pada umumnya dapat dilakukan dengan cara pemisahan atau cara pemisahan (penopengan).



TES FORMATIF 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Prosedur pemisahan dapat digunakan untuk
 - A. analisis kualitatif
 - B. analisis kuantitatif
 - C. A dan B salah
 - D. A dan B benar

- 2) Berikut ini adalah teknik pemisahan yang sekaligus dapat mengukur kadar analit, *kecuali*
 - A. ekstraksi pelarut
 - B. kromatografi
 - C. elektrolisis
 - D. elektroforesis kapiler

- 3) Setiap metode analisis harus tervalidasi, yang meliputi parameter-parameter
 - A. akurasi dan presisi
 - B. sensitivitas dan selektivitas
 - C. batas deteksi dan batas konsentrasi
 - D. Semuanya benar

- 4) Suatu metode pemisahan memiliki selektivitas yang tinggi, artinya metode tersebut
 - A. dapat dilakukan dalam waktu yang cepat
 - B. mampu memisahkan analit dari komponen lain dengan memadai
 - C. memberikan hasil dengan ketelitian tinggi
 - D. sangat akurat dengan keberulangan yang tinggi

- 5) Pada dasarnya, langkah pemisahan dalam pekerjaan analisis bertujuan untuk memisahkan analit
- berdasarkan ukurannya
 - dari pereaksi yang digunakan
 - dari komponen pengganggu
 - dari campurannya.
- 6) Selain dengan metode pemisahan, metode lain yang dapat digunakan untuk menghilangkan pengaruh ion pengganggu dalam analisis adalah dengan menambahkan pereaksi
- pengemulsi (emulgator)
 - pengendap
 - untuk memflokulasi
 - pengkompleks (zat penopeng)
- 7) Suatu sampel mengandung 128,6 ppm Cu dipisahkan untuk menghilangkan Zn, konsentrasi Cu turun menjadi 127,2 ppm. % recovery metode pemisahan tersebut adalah
- 0,1 %
 - 98,9 %
 - 0,989 %
 - 0,001 %
- 8) Dua campuran zat A dan B dipisahkan dengan cara menambahkan sejumlah basa ke dalam larutan campuran A dan B. zat A tetap dalam larutan sedangkan zat B mengendap. Teknik pemisahan semacam ini menggunakan prinsip
- pembentukan kompleks
 - perbedaan distribusi zat
 - perbedaan kelarutan dalam pH tertentu
 - perbedaan titik didih.
- 9) Pemisahan berdasarkan pengendapan secara elektrolisis dapat diterapkan pada pemurnian
- logam
 - senyawa organik
 - air
 - garam

- 10) Pemurnian garam dapur dari kotoran berupa pasir dapat dilakukan dengan cara
- A. mereaksikannya dengan pereaksi yang cocok
 - B. mengayaknya dengan ayakan yang ukurannya tertentu
 - C. memilah-milah dengan cara ditampi
 - D. melarutkannya dengan air, garam larut sedangkan pasir tidak.

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 1 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 1.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali
80 - 89% = baik
70 - 79% = cukup
< 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan Kegiatan Belajar 2. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 1, terutama bagian yang belum dikuasai.

KEGIATAN BELAJAR 2

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

Kromatografi

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 size-eksklusi.

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 ekskluksi 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 ($10 \mu\text{m}$) 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 ($\times g$)	Waktu (menit)
Sel eukariot	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 SiF_4 mudah menguap. Dalam hal ini destilasi dapat dilakukan untuk menghilangkan ion-ion anorganik *nonvolatil* setelah dilakukan perubahan kimia menjadi bentuk yang lebih *volatil*.

- b) NH_4^+ dapat dipisahkan dari sampel setelah larutan dijadikan basa, dan dihasilkan NH_3 . Amonia (NH_3) 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.

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

Konstanta kesetimbangan untuk reaksi di atas adalah :

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

K_D disebut konstanta distribusi atau disebut pula koefisien partisi.

Contoh teknik ini adalah ekstraksi (cair-cair, cair-padat, padat-cair, dan gas-padat) yang secara mendalam akan dibahas pada modul 3.



LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Bagaimana prinsip kerja cuci darah?
- 2) Apa yang dimaksud dengan *masking agent*? Bagaimana fungsinya?

- 3) Tentukan penopeng untuk penentuan Al dalam adanya Fe dan untuk penentuan Fe dalam adanya Al, mengapa dipilih penopeng tersebut.
- 4) Tunjukkan bahwa CN^- efektif digunakan sebagai *masking agent* ion logam bila suasana larutan basa.

Petunjuk Jawaban Latihan

- 1) Pelajari klasifikasi pemisahan berdasarkan ukuran.
- 2) Pelajari klasifikasi pemisahan berdasarkan pengkompleksan
- 3) Lihat Tabel 1.3, Untuk mendapatkan zat penopeng, cari spesi yang berikatan dengan pengganggu tetapi tidak berikatan dengan analit.
- 4) Tuliskan reaksi CN^- dalam suasana asam.



RANGKUMAN

Terdapat berbagai macam teknik pemisahan, seperti filtrasi, dialisis, kromatografi, sentrifugasi, destilasi, sublimasi, rekristalisasi, pengendapan, elektrokimia, dan ekstraksi yang diklasifikasikan menurut ukuran, massa, dan densitas, pembentukan kompleks, perubahan fisika, perubahan kimia, dan pembagian antar fasa. dapat digunakan (sesuai kebutuhan) dalam analisis kimia.

Teknik filtrasi menggunakan saringan berpori dapat dilakukan melalui saringan gravitasi, saringan hisap atau saringan pompa. Teknik dialisis dilakukan melalui membran semipermeabel berdasarkan perbedaan kecepatan difusi. Teknik kromatografi size-eksklusi dilakukan melalui partikel berpori di mana partikel kecil akan masuk ke dalam pori sedangkan partikel besar akan keluar dari kolom.

Teknik pemisahan dengan cara sentrifugasi dapat dilakukan dengan mengatur gaya sentrifugasi; di mana partikel yang mendapat gaya sentrifugasi besar mempunyai kecepatan sedimentasi lebih cepat.

Pemisahan berdasarkan perubahan fisika dapat digunakan bila analit dan pengganggu berada dalam fasa yang sama. Bila berada dalam fasa cair dapat dilakukan dengan destilasi dan bila fasa padat dapat dilakukan sublimasi atau rekristalisasi. Berdasarkan perubahan kimia

dapat dilakukan dengan mereaksikan analit atau pengganggu dengan pereaksi tertentu sehingga dapat dipisahkan.

Teknik pemisahan yang lain dapat pula dilakukan dengan teknik ekstraksi yaitu berdasarkan partisi selektif analit atau pengganggu antara dua fasa yang tidak dapat campur sehingga spesi yang akan dipisahkan akan terdistribusi kedalam masing-masing fasa.



TES FORMATIF 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Beberapa hal yang harus diperhatikan dalam memilih metode analisis, yaitu
 - A. ukuran sampel yang tersedia
 - B. efektivitas dan efisiensi metode
 - C. jumlah sampel yang tersedia
 - D. semuanya benar

- 2) Metode pemisahan dengan cara ekstraksi didasarkan pada
 - A. distribusi antar fasa
 - B. perubahan kimia
 - C. perbedaan titik didih
 - D. perbedaan massa dan densitas

- 3) Berikut ini adalah metode pemisahan yang bekerja berdasarkan perbedaan sifat fisika, *kecuali*
 - A. destilasi
 - B. rekristalisasi
 - C. sublimasi
 - D. kromatografi

- 4) Seorang analis akan melakukan seleksi suatu contoh murni berdasarkan ukurannya sehingga diperoleh sampel yang homogen. Cara yang dapat dilakukan adalah
 - A. dialisis
 - B. sentrifugasi
 - C. filtrasi
 - D. ekstraksi

- 5) Penggunaan zat penopeng (*masking agent*) bertujuan untuk
 - A. mengikat zat pengganggu agar tidak turut terukur
 - B. mengikat analit agar tidak bereaksi dengan pengganggu
 - C. mengikat zat penopeng agar mudah terkontrol
 - D. mengganti pereaksi bila tidak tersedia

- 6) Bila suatu contoh mengandung pengotor zat terdispersi selain zat terlarut maka hal yang sebaiknya dilakukan adalah
 - A. melarutkan zat terdispersi kemudian dipisahkan bersama-sama pengotor lain dari analit
 - B. mensentrifugasi larutan contoh, kemudian memisahkan pengotor dari larutannya
 - C. menguapkan larutannya, kemudian melarutkan kembali sehingga semuanya larut.
 - D. memisahkan langsung dengan teknik ekstraksi atau teknik lainnya yang sesuai.

- 7) Darah pengidap gagal ginjal umumnya ditreatment secara berkala dengan cara dialisis yang bertujuan untuk
 - A. menyegarkan kembali darahnya
 - B. mengurangi kekentalan darah
 - C. memisahkan/membersihkan darah dari pengotornya
 - D. membuat agar darahnya menjadi merah kembali

- 8) Teknik Filtrasi digunakan sebagai metode pemisahan untuk memisahkan analit
 - A. dari suspensi padat
 - B. berdasarkan perbedaan kelarutan
 - C. berdasarkan perbedaan sifat kimia
 - D. berdasarkan perbedaan titik didih

- 9) Kamper dalam campuran padatnya dapat dipisahkan dengan teknik
 - A. filtrasi
 - B. sentrifugasi
 - C. destilasi
 - D. sublimasi

- 10) Berikut ini teknik pemisahan yang didasarkan pada perbedaan distribusi fasa adalah
 - A. elektrolisis

- B. dialisis
- C. kromatografi
- D. sublimasi

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 2 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 2.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali

80 - 89% = baik

70 - 79% = cukup

< 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan Kegiatan Belajar 3. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 2, terutama bagian yang belum dikuasai.

KEGIATAN BELAJAR 3**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

Fe(II), Mn(II)	4	
----------------	---	--

- 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.



LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Syarat apa yang harus dipenuhi agar pemisahan dengan cara pengendapan dapat dilaksanakan.
- 2) Sebutkan lima cara pemisahan dengan cara pengendapan?
- 3) Jika dalam sampel mengandung Ag^+ , Cu^{2+} , dan Mn^{2+} , jelaskan secara singkat bagaimana memisahkan masing-masing ion tersebut !

Petunjuk Jawaban Latihan

- 1) Lihat dan pelajari penjelasan pemisahan dengan pengendapan.
- 2) Lihat dan pelajari penjelasan pemisahan dengan pengendapan.
- 3) Lihat dan gunakan Tabel 1.5



RANGKUMAN

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. Khlorida 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.



TES FORMATIF 3

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Pemisahan dengan cara pengendapan dapat didasarkan pada prinsip
 - A. pengaturan pH
 - B. perbedaan kelarutan garam sulfidanya
 - C. perbedaan kemampuan bereaksi dengan pereaksi organik
 - D. semuanya benar
- 2) Berikut ini ion-ion logam yang mengendap pada penambahan bufer $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ adalah
 - A. Fe(III), Cr(III), Al(III)
 - B. Mn(II), Zn(II), Cu(II)
 - C. W(IV), Ta(V), Sn(IV)
 - D. Co(II), Ni(II), Na(I)
- 3) Ion logam yang mengendap dengan pereaksi asam sulfida pada kondisi pH 9 adalah
 - A. As(V), As(III), Sb(V)
 - B. Sb(III), Sn(II), Sb (V)
 - C. Na(I), K(I), Rb(I)
 - D. Fe(II), Mn(II), Cd(II)
- 4) Ion-ion Bi(III), Cd(II), dan Sn(II) tidak mengendap pada kondisi larutan....
 - A. HCl 0,3 M
 - B. HCl 3 M
 - C. bufer pH 6
 - D. Bufer pH 9

- 5) Ion Pb(II) dapat diendapkan dengan menggunakan pereaksi
- klorida
 - fosfat
 - karbonat
 - sulfat
- 6) Ion klorida dapat digunakan sebagai pereaksi pengendap untuk ion logam
- Na(I), K(I), Ca(II)
 - Ba(II), Mg(II), Fe(II)
 - Ag(I), Hg(II), Pb(II)
 - Co(II), Mn(II), Sn(II)
- 7) Suatu sampel diketahui mengandung ion-ion Fe(II), As(V), Sn(IV) dan Sb(IV). Bila akan digunakan pereaksi pengendap sulfida pada pH bufer 9 maka akan terpisah
- Sn(IV) dari Sb(IV), As(V), dan Fe(II)
 - Sb(IV) dari Sn(IV), As(V) dan Fe(II)
 - As(V) dari Sb(IV), Sn(IV), dan Fe(II)
 - Fe(II) dari As(V), Sb(IV), dan Sn(IV)
- 8) Pemurnian emas dari campurannya dalam batuan terlarut dapat dilakukan dengan metode pengendapan dengan
- sulfida
 - pereaksi organik
 - elektrolisis
 - pereaksi oksalat
- 9) Pada dasarnya pemisahan dengan cara pengendapan didasarkan atas perbedaan
- titik didih
 - kelarutan
 - ukuran
 - titik beku
- 10) Pemisahan dengan pengendapan hanya dapat dilakukan bila
- perbedaan kelarutan antara analit dengan zat yang dipisahkan kecil
 - digunakan pereaksi pengendap yang dapat mengendapkan semua spesi dalam contoh
 - reaksi antara analit/pengganggu dengan pengendap tidak kuantitatif

D. digunakan pereaksi pengendap yang selektif terhadap analit/pengganggu

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 3 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 3.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali

80 - 89% = baik

70 - 79% = cukup

< 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan modul selanjutnya. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 3, terutama bagian yang belum dikuasai.

Kunci Jawaban Tes Formatif

Tes Formatif 1

- 1) D (A dan B benar)
- 2) A (kromatografi, elektrolisis dan elektroforesis kapiler adalah teknik pemisahan yang langsung dapat mengukur kadar analit.
- 3) D Semua benar (parameter lain: linieritas, robustness)
- 4) B mampu memisahkan analit dari komponen lain dengan memadai
- 5) C memisahkan analit dari pengganggu
- 6) D zat penopeng
- 7) B $\text{Recovery} = [\text{akhir}]/[\text{awal}] \times 100\% = 98,9\%$
- 8) C Perbedaan kelarutan dalam pH tertentu
- 9) A logam
- 10) D Melarutkan campuran dalam air (NaCl larut, sedangkan pasir tidak)

Tes Formatif 2

- 1) D Semua benar
- 2) A Distribusi antar fasa
- 3) D kromatografi
- 4) C filtrasi
- 5) A mengikat zat pengganggu agar tidak turut terukur
- 6) B mensentrifugasi larutan, kemudian memisahkan pengotor dari larutan
- 7) C membersihkan darah dari pengotornya
- 8) A memisahkan analit dari suspensi padat
- 9) D sublimasi (diuapkan kemudian dipadatkan kembali)
- 10) C kromatografi

Tes Formatif 32

- 1) D semuanya benar
- 2) A Fe(III), Cr(III), Al(III)
- 3) D Fe(II), Mn(II), Cd(II)
- 4) B HCl 3 M
- 5) D sulfat
- 6) C Ag(I), Hg(II), Pb(II)

- 7) D Fe(II) dari As(V), Sb(IV) , dan Sn(IV)
- 8) C pengendapan dengan elektrolisis
- 9) B perbedaan kelarutan
- 10) D digunakan pereaksi pengendap yang selektif terhadap analit/pengganggu

Glosarium

- Koefisien partisi** : Konstanta keseimbangan yang menggambarkan distribusi solut antar dua fasa.
- Matrik** : Medium yang mengandung analit.
- Masking agent** : Adalah pereaksi pengkomplek yang bereaksi selektif dengan satu atau beberapa komponen dalam larutan untuk melindunginya dari gangguan dalam analisis kimia.
- Presipitan** : Pereaksi yang menyebabkan spesi terlarut mengendap.
- Recovery (perolehan kembali)** : Fraksi analit atau pengganggu setelah pemisahan.

Daftar Pustaka

- Basset, J. Denney, R.C, Jeffery, G.H & Mendham, J. (1994). Buku Ajar Vogel : *Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik*. Alih bahasa : A.H Pudjaatmaka. Jakarta: EGC..
- Christian, Garry, D. (1980). *Analytical chemistry*, 3rd Ed. New York: John Willey & Sons Publisher.
- Day, R.A & Underwood, A.L. (1986). *Dasar-dasar kimia analitik kuantitatif*, edisi 5. Alih bahasa : A.H. Pudjaatmaka Jakarta: Erlangga.
- Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*, Mc Graw-Hill, North America.
- Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J & Denney, R.C. (1989). *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*, 5th ed. Longman Scientific & Technical, UK Limited.
- Miller, J.M. (1975). *Separation methodes in chemical analysis*. New York: John Willey & Sons.
- Skoog, D.A & D.M. West. (1996). *Analytical chemistry*, 7th Ed. New York: Sounders College Publisher.