

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pengertian Air

Air merupakan sumber daya alam yang diperlukan untuk hajat hidup orang banyak, bahkan oleh semua makhluk hidup. Oleh karena itu, sumber daya air harus dilindungi agar tetap dapat dimanfaatkan dengan baik oleh manusia serta makhluk hidup yang lain. Pemanfaatan air untuk berbagai kepentingan generasi sekarang maupun generasi mendatang. Saat ini, masalah utama yang dihadapi oleh sumber daya air meliputi kuantitas air yang sudah tidak mampu memenuhi kebutuhan yang terus meningkat dan kualitas air untuk keperluan domestik yang semakin menurun. Kegiatan industri, domestik, dan kegiatan lain berdampak negatif terhadap sumber daya air, antara lain menyebabkan penurunan kualitas air. Kondisi ini dapat menimbulkan gangguan, kerusakan, dan bahaya bagi semua makhluk hidup yang bergantung pada sumber daya air. Oleh karena itu, diperlukan pengolahan dan perlindungan sumber daya air secara seksama.

2.1.1 Jenis- Jenis Air

Air berdasarkan sumbernya dapat dibedakan menjadi dua bagian:

1. Air Permukaan (*Surface water*)

Air permukaan adalah air yang berada di sungai, danau, waduk, rawa, dan badan air lain, yang tidak mengalami infiltrasi ke bawah tanah. Air hujan yang jatuh ke bumi dan menjadi air permukaan memiliki kadar bahan-bahan terlarut atau unsur hara yang sangat sedikit. Air hujan biasanya bersifat asam, dengan pH sekitar 4,2. Hal ini disebabkan air hujan melarutkan gas-gas yang terdapat di atmosfer, misalnya gas karbondioksida (CO₂), sulfur (S), dan nitrogen oksida (NO₂) yang dapat membentuk asam lemah. Setelah jatuh ke permukaan bumi, air hujan mengalami kontak dengan tanah dan melarutkan bahan-bahan yang terkandung di dalam tanah.

2. Air Tanah (*Ground water*)

Air tanah (*Ground water*) merupakan air yang berada di bawah permukaan tanah. Air tanah ditemukan pada akifer. Pergerakan air tanah sangat lambat; kecepatan arus sekitar antara 10^{-10} – 10^{-3} m/detik dan dipengaruhi oleh porositas,

permeabilitas dari lapisan tanah, dan pengisian kembali air. Seperti ditunjukkan pada gambar 2.1 Permukaan tanah Daerah Unsaturated (tak jenuh) Water table Air tanah / Ground water (daerah saturasi).

2.1.2 Penggolongan Air

Peraturan Pemerintah No. 82 tahun 2001 mengelompokkan kualitas air menjadi beberapa kelas menurut peruntukannya. Adapun penggolongan air menurut peruntukannya adalah sebagai berikut :

1. Kelas satu

Air yang peruntukannya dapat digunakan untuk air baku air minum, dan atau peruntukan lain yang mempersyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan tersebut.

2. Kelas dua

Air yang peruntukannya dapat digunakan untuk prasarana/sarana rekreasi air, pembudidayaan ikan air tawar, peternakan, air untuk mengairi pertanian, dan atau peruntukan lain yang mempersyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan tersebut.

3. Kelas tiga

Air yang diperuntukannya dapat digunakan untuk pembudidayaan ikan air tawar, peternakan, air untuk mengairi pertanian, dan atau peruntukan lain yang mempersyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan.

4. Kelas empat

Air yang diperuntukannya dapat digunakan untuk mengairi pertanian dan atau peruntukan lain yang mempersyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan tersebut. (Anonim, 2002)

2.2 Boiler Feed Water

Boiler Feed Water merupakan proses penjernihan (pembersihan) air dan juga proses penghilangan mineral-mineral agar air dapat digunakan pada proses pemasakan, dimana air tersebut dipergunakan untuk air pengisian ke boiler.

1. Tahapan filtrasi

Pada tahap filtrasi ini, kotoran-kotoran yang terbawa oleh air disaring dan air yang keluar menjadi lebih jernih dan mempunyai kekeruhan yang rendah serta residual klorinnya max 1 ppm.

2. Tahap penukar/penghilangan ion

Air yang sudah disaring dengan karbon filter akan dihilangkan ionnya (terutama ion-ion zat anorganik) dengan resin penukar ion, agar air yang dihasilkan tidak menyebabkan kerak (oleh ion-ion Ca, Mg, SiO₂ dan sebagainya) dan yang menyebabkan korosi (ion-ion Cl, SO₄ dan sebagainya). Lalu air tersebut dikirim ketahapan pengolahan untuk penghilangan / penukar ion agar dihasilkan air yang bebas mineral (*demin water*).

3. Metode Regenerasi

Metode ini juga mempengaruhi kapasitas resin, karena jika regenerasi tidak sempurna, maka otomatis kapasitas resin menurun. Secara umum proses regenerasi meliputi tahapan sebagai berikut :

- a) *Backwash*, tujuan utama adalah mengeluarkan kotoran/endapan yang terdapat dalam resin,
- b) Tahap regenerasi, bertujuan mengisi/mengaktifkan kembali resin yang sudah terpakai,
- c) Pembilasan, bertujuan untuk mencuci/mengeluarkan mineral garam yang telah ditukar dari resin, pada umumnya pembilasan memerlukan waktu 30-60 menit,

Adapun kesulitan yang dijumpai didalam air pada saat pengoperasian boiler dan turbin adalah sebagai berikut :

- a) Pengendapan, disebabkan oleh deposit dari endapan yang mengkristal pada dinding ketel uap. Ini mengganggu jalannya panas dan mungkin karena adanya noda panas, akan mempercepat suatu ruangan akan kelebihan panas. Pengendapan berarti adanya kalsium karbonat dan sulfat dalam air, dimana larutannya lebih panas dari pada dingin, atau hubungan konsentrasi silika yang terlalu tinggi dengan alkalinitas di dalam air pada ketel uap.

- b) Cat Dasar, dimana sejumlah macam droplet dalam air berpindah pada saat pengubahan air menjadi uap. Efisiensi energi yang sangat rendah dari uap ini dan kecepatan suatu deposit dari kristal garam pada superheater dan pada turbin. Cat dasar biasanya bergantung pada viscositas dari air dan kemampuannya menghasilkan buih.
- c) Pemindahan, dalam uap panas dari mineral yang volatile pada saat mendidih, yang paling berbahaya adalah silika. Mineral ini terdeposit pada turbin dan menyebabkan kesalahan yang sangat serius. Meningkatnya pemindahan dengan tekanan, kemudian dengan temperatur. Jumlahnya tentu saja, tergantung pada jumlah zat seperti silika dalam suatu wadah kaca.
- d) Korosi, biasanya terjadi diatas permukaan logam yang berbeda atau pada besi yang secara langsung diserang oleh air. Korosi dapat dicegah dengan : - eliminiasi dari semua oksigen - dilindungi oleh lapisan bawah logam, dengan adanya magnet atau fosfat - dengan menaikkan pH (Anonim, 1979).

Adapun proses yang terjadi dalam Multi Fuel Boiler ini adalah:

1. Steam Superheater Superheater merupakan suatu peralatan yang berfungsi untuk mengubah uap jenuh menjadi uap kering yang nantinya dapat digunakan untuk pembangkit tenaga steam yang berasal dari drum yang akan mengalami pemanasan lagi dan ditampung di header superheater yang selanjutnya akan dialirkan keturbin dengan temperatur steam yang dihasilkan 480°C.
2. Steam Saturated Steam Saturated merupakan proses yang berfungsi mengubah boiler water yang berasal dari steam drum akan diubah menjadi uap basah yang nantinya akan diteruskan ke *desuperheater*. Biasanya suhu di *Boiler Steam Saturated* mencapai 285°C hingga akan naik nantinya sampai 310°C sebelum ke Steam Superheater. (PT. Toba Pulp Lestari, 2004).

2.3 Kemurnian Air Pengisi Ketel Uap

Komposisi air ketel harus mempunyai komposisi spesifikasi standar sehingga jika dipekatkan karena penguapan untuk waktu tertentu di dalam ketel uap tidak melampaui batas toleransi desain ketel uap. Kemurnian air pengisi ketel menyangkut masalah jumlah dan keadaan daripada kotoran, kotoran yang

mengandung kesadahan, besi dan silika lebih berbahaya dari garam-garam natrium. Persyaratan kemurnian air pengisi ketel juga ditentukan dengan : jumlah pemakaian, desain dari ketel yang disesuaikan dengan tekanan, panas dan kecepatan perpindahan panasnya. Pengaruh tekanan untuk persyaratan air ketel yang harus dipertimbangkan adalah : kualitas uap yang baik, kecenderungan pembentukan endapan dan terjadinya korosi.

Kotoran Dalam Air, Kotoran air akan menyebabkan kerak dan endapan, air masuk kedalam ketel dan karena panas maka kesadahan air (garam Ca dan Mg) keluar dari larutan dan kemudian mengendap, untuk air yang tidak diolah kesadahan akan mengendap pada logam panas dan membentuk kerak. Karena adanya penguapan air di dalam ketel uap maka kotoran menjadi pekat. Kotoran lain seperti besi (Fe^{3+}), tembaga (Cu^{2+}) dan silika (Si) dapat berakumulasi didalam air ketel uap yang menimbulkan masalah endapan pada ketel uap bertekanan tinggi. Kerak dapat menyebabkan panas yang berlebihan (overheating) dan kerusakan pada logam ketel uap, untuk itu pengolahan air pengisi ketel uap sangat diperlukan.

Air kotor dapat menyebabkan karatan pada logam ketel uap, karatan terutama disebabkan oleh gas-gas terlarut dalam air (terutama O_2) dan keasaman air, dan dapat menimbulkan bermacam-macam karatan : 1) Menyerang bagian mana saja yang kontak dengan air 2) Lubang-lubang setempat/bintik-bintik setempat 3) Macam-macam keretakan pada logam yang tegangan (stress).

2.4 Permasalahan yang Timbul Jika Air Ketel Uap Tidak Diolah.

Pembentukan kerak dan endapan Pembentukan kerak ketel uap terjadi karena kotoran yang mengendap pada permukaan pemindahan panas, ataupun bahan padatan yang terlarut dan melayang dalam air (suspended) mengendap pada logam, menempel dan mengeras. Penguapan yang terjadi di dalam ketel uap menyebabkan kotoran semakin pekat. Terbentuknya kerak dan endapan pada ketel uap merupakan hal yang serius dalam produksi uap. Sebab terbentuknya kerak adalah menurunnya daya larut garam-garam yang membentuk kerak-kerak pada temperatur tinggi. Makin tinggi temperatur ketel uap, makin rendah daya larut garam-garam tersebut, yang menyebabkan pembentukan kerak yang lebih cepat

pada dinding pipa. Hal ini berlaku untuk bahan-bahan seperti : $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCO_3 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, MgCO_3 dan $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$

Kotoran-kotoran yang terbawa oleh air kalau dipanaskan maka mineral yang terlarut akan mengendap, endapannya yaitu : kerak (*scale*) yang menempel pada permukaan tabung bagian yang terkena air dan endapan lumpur (*sludge*) yang tidak menempel di tabung ketel uap. Kerak (*scale*) banyak menimbulkan masalah karena bila kerak (*scale*) tersebut menempel sukar untuk dibersihkan dan hanya dapat dibersihkan dengan bahan kimia, sedangkan endapan lumpur didasar ketel uap dapat dikeluarkan melalui katup pembuang air ketel uap (*blow down valve*).

Kelarutan dari suatu garam tergantung dari keadaan garam itu sendiri secara alamiah, temperatur larutan, adanya zat padat lain dan gas yang terlarut, dan tekanan yang diberikan kepada larutan tersebut. Kebanyakan garam lebih larut pada temperatur tinggi daripada temperatur rendah, tetapi ada garam yang kelarutannya akan menurun pada kenaikan temperatur.

Pada saat penguapan berjalan dalam ketel, maka air akan menjadi uap tetapi garam-garam yang terlarut akan tetap dalam larutan sehingga konsentrasinya akan naik. Keadaan ini dimana jumlah garam yang terlarut lebih besar daripada kelarutannya menyebabkan garam akan "terlempar" dari larutannya dan membentuk kerak yang padat dan menempel pada permukaan ketel.

Analisa kimia menunjukkan bahwa zat utama dari kerak yang keras adalah kalsium sulfat dan kalsium silikat serta magnesium silikat. Akibat pembentukan kerak terutama menyebabkan, efisiensi ketel menurun dan kerak mencegah konveksi panas dari dinding metal kepada air.

2.5 Jenis - Jenis Pengotor Dalam Boiler Steam

2.5.1 Besi (Fe)

Besi (Fe) merupakan logam transisi yang sangat berguna dan logam yang sangat reaktif. Dalam keadaan murni, besi tidak terlalu keras, tetapi jika ditambahkan dengan sedikit karbon dan logam lainnya maka akan terbentuk alloy baja yang kuat. Besi adalah elemen kimiawi yang dapat ditemukan hampir

disetiap tempat dibumi pada semua lapisan-lapisan geologis dan badan air. Besi dalam air tanah dapat berbentuk Fe (II) dan Fe (III) terlarut. Fe (II) terlarut dapat bergabung dengan zat organik membentuk suatu senyawa kompleks.

Pada kadar 1-2 ppm besi dapat menyebabkan air berwarna kuning, terasa pahit, meninggalkan noda pada pakaian dan porselin. (Peni *et al*, 2009). Besi secara farmakologi digunakan sebagai zat penambah darah bagi penderita anemia. Salah satu bentuk garam besi yang digunakan sebagai komponen zat aktif dalam sediaan penambah darah adalah besi (II) sulfat, yaitu besi bervalensi dua atau fero. Hal ini berkaitan dengan kondisi tubuh manusia yang lebih mudah menyerap besi dua daripada besi bervalensi tiga. Sifat kimia besi yang sangat dikenal adalah mudah teroksidasi oleh oksigen dari udara dan oksidator lainnya, sehingga besi umumnya dijumpai sebagai besi bervalensi tiga. Pada kondisi tertentu dimana kurang kontak dengan udara, besi berada sebagai besi bervalensi dua (Vogel, 1961).

Besi dengan nomor atom 26 dan massa atom 55,85, dalam SPU terletak pada periode 4 golongan VIII B. Besi melebur pada suhu 1535°C, titik didihnya 3000°C, dan mempunyai densitas 7,87 g/cm³. Besi yang murni adalah logam berwarna putih perak yang kukuh dan liat (Vogel 1994). Keberadaan besi pada kerak bumi menempati posisi keempat terbesar. Besi ditemukan dalam bentuk kation ferro (Fe²⁺) dan ferri (Fe³⁺). Pada perairan alami dengan pH sekitar 7 dan kadar oksigen terlarut yang cukup, ion ferro yang bersifat mudah larut dioksidasi menjadi ion ferri. Pada oksidasi ini terjadi pelepasan elektron. Sebaliknya, pada reduksi ferri menjadi ferro terjadi penangkapan elektron. Proses Universitas Sumatera Utara oksidasi dan reduksi besi tidak melibatkan oksigen dan hidrogen. Proses oksidasi dan reduksi besi biasanya melibatkan bakteri sebagai mediator. Pada pH sekitar 7,5 – 7,7 ion ferri mengalami oksidasi dan berikatan dengan hidroksida membentuk Fe(OH)₃ yang bersifat tidak larut dan mengendap (presipitasi) di dasar perairan, membentuk warna kemerahan pada substrat dasar. Pada perairan alami, besi berikatan dengan anion membentuk senyawa FeCl₂, Fe(HCO₃), dan Fe(SO₄). Pada perairan yang diperuntukkan bagi keperluan domestik, pengendapan ion ferri dapat mengakibatkan warna kemerahan pada

porselin, bak mandi, pipa air, dan pakaian. Kelarutan besi meningkat dengan menurunnya pH.

Besi termasuk unsur esensial bagi makhluk hidup. Pada tumbuhan termasuk algae, besi berperan sebagai penyusun sitokrom dan klorofil. Kadar besi yang berlebihan selain dapat mengakibatkan timbulnya warna merah juga mengakibatkan karat pada peralatan yang terbuat dari logam. Pada tumbuhan, besi berperan dalam sistem enzim dan transfer elektron pada proses fotosintesis. Besi banyak digunakan dalam kegiatan pertambangan, industri kimia, bahan celupan, tekstil, penyulingan, minyak, dan sebagainya (Effendi, 2003).

2.5.2 Silika (Si)

Silikon dioksida atau silika adalah salah satu senyawa kimia yang paling umum. Silika murni terdapat dalam dua bentuk yaitu kuarsa dan kristobalit. Silikon selalu terikat secara tetrahedral kepada empat atom oksigen, namun ikatan-ikatannya mempunyai sifat yang cukup ionik. Dalam kristobalit, atom-atom silikon ditempatkan seperti halnya atom-atom karbon dalam intan dengan atom-atom oksigen berada ditengah darisetiap pasangan. Dalam kuarsa terdapat heliks sehingga terbentuk kristal enansiomorf. Kuarsa dan kristobolit dapat saling dipertukarkan apabila dipanaskan. Proses ini lambat karena dibutuhkan pemutusan dan pembentukan kembali ikatan-ikatan dan energi pengaktifannya tinggi. Silika relatif tidak reaktif terhadap Cl_2 , H_2 , asam-asam dan sebagian besar logam pada suhu 25°C atau pada suhu yang lebih tinggi, tetapi diserang oleh F_2 , HF aqua, hidroksida alkali dan leburan-leburan karbonat (Cotton, 1989).

Silika yang diperoleh dari alam umumnya mempunyai kelebihan dan kekurangan. Silika (Si) atau disebut juga silox merupakan senyawa kimia yang berwujud bubuk putih dalam keadaan murninya pada suhu kamar (Bokau, 2013: 14 15). Silika memiliki ikatan koordinasi tetrahedral dengan satu atom silika (Si) ditengah dan empat atom oksigen (O) di sekelilingnya. Sifat dari silika bergantung perilaku struktur selama reaksi sintesis. Silika dapat berupa kristal, amorf atau berwujud acak. Silika amorf adalah material yang dihasilkan dari reaksi alkali-silika. Boinski menunjukkan bahwa reaksi alkali-silika dimulai dengan pecahnya

ikatan SiO-Si dan hasilnya membentuk fasa amorf dan nanokristal (Riska, 2014:01).

Bentuk umum silika (Si) yaitu quartz (kwarsa), yang terdapat pada sebagian besar batu-batuan sedimen alam dari batuan-batuan metapirik. Pada temperatur tinggi (kira-kira 1600°C untuk kwarsa), silika meleleh membentuk cairan viscous yang cenderung mendingin terlambat membentuk gelas atau kaca. Pada temperatur kamar silika, terdapat dalam 3 macam bentuk kristalin, kwarsa (stabil hingga 870°C), tridimit (stabil 870-1470°C), dan kristobalit (stabil 1470-1710°C). ketiganya tidak dapat saling terbentuk. Setiap bentuk berada dalam modifikasi temperatur rendah (α) dan temperatur tinggi (β) dengan temperatur transisi kira-kira 573°C untuk kwarsa, 120-160°C untuk tridimit dan 200-275°C untuk kristobalit (Sugiyarto, 2010: 03).

Bentuk-bentuk silika merupakan beberapa struktur kristal yang penting bukan saja karena silika merupakan zat yang melimpah dan berguna, tetapi karena strukturnya (Si) adalah unit yang mendasar dalam kebanyakan mineral. Kristal silika memiliki dua ciri utama yaitu :

- a. Setiap atom silikon berada pada pusat suatu tetrahedron yang terdiri dari empat atom oksigen
- b. Setiap atom oksigen berada ditengah-tengah antara dua atom silikon (Keenan, 1992).

Silika terdiri dari sifat fisika dan sifat kimia yaitu :

a) Sifat Fisika

Silika dalam bentuk amorf memiliki densitas sebesar 2,21 g/cm³ dengan modulus elastisitas sebesar 10×10⁶ psi. Kandungan unsur silikon (Si) dan oksigen (O) pada silika jenis ini adalah 46,7% dan 53,3%. Nilai kekerasan material ini pada pembebanan tegak lurus dengan menggunakan indenter intan (metode Vickers atau Knoop) sebesar 710 Kg/mm² sedangkan pada arah pembebanan dengan sudut elevasi diketahui nilai kekerasannya mencapai 790 Kg/mm² (Mantell, 1958).

Nama IUPAC : Silikon dioksida

Nama lain : Kuarsa, Silika, Silikat oksida, Silikon (IV) oksida

Rumus molekul :SiO₂

Massa molar : 60,08 g/mol

Penampilan	: Kristal Transparan
Kepadatan	: 2,648 g/cm ³
Titik Lebur	: 1600-1725°C
Titik didih	: 2230°C (Masramdhani, 2011)

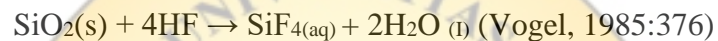
b) Sifat Kimia

Silika cenderung tidak reaktif terhadap Cl₂, H₂, asam, dan kebanyakan logam pada kondisi normal atau suhu normal, tetapi mudah bereaksi dengan flourin, HF encer, alkil hidroksida, dan karbonat (Cotton et al., 1976).

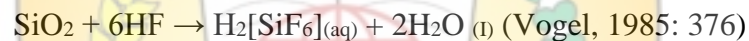
Mineral silika mempunyai berbagai sifat kimia antara lain:

1) Reaksi Asam

Silika tidak relatif terhadap asam kecuali terhadap asam hidroflorida dan asam posfat.

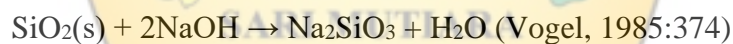


Dalam asam berlebih reaksinya adalah :



2) Reaksi Basa

Silika dapat beraksi dengan basa terutama dengan basa kuat seperti dengan hidroksida alkali.



Pengambilan silika dapat dilakukan dengan beberapa cara, antara lain:

a. Reduksi silikon dioksida (pasir) dengan karbon dalam dapur listrik



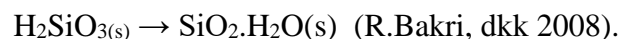
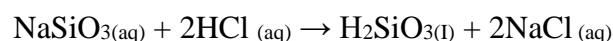
b. Reduksi silikon tetrahalida seperti SiCl₄ dengan hidrogen pada suhu tinggi:



Kelimpahan silika rata-rata berbeda dalam berbagai tipe batuan yaitu 780%, dalam tanah 50-80% dan dalam air tanah dan permukaan: 14 mg/L.

Secara komersil, silika dibuat dengan mencampur larutan natrium silikat dengan suatu asam mineral. Reaksi ini menghasilkan suatu dispersi pekat yang akhirnya memisahkan partikel dari silika terhidrat, yang dikenal sebagai silika

hidrosol atau asam silikat yang kemudian dikeringkan pada suhu 110oC agar terbentuknya silika gel. Reaksi yang terjadi :



2.6 Spektrofotometer

2.6.1 Pengertian Spektrofotometer

Spektrofotometer adalah alat yang terdiri dari spektrofotometer dan fotometer. Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorbansi. Jadi spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan, atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Kelebihan spektrofotometer dibandingkan fotometer adalah panjang gelombang dari sinar putih dapat lebih terseleksi dan diperoleh seperti prisma, grating atau pun celah optis (Khopkar, 2003).

Berdasarkan sistem optiknya spektrofotometer dapat digolongkan dalam tiga macam yaitu :

1. Sistem optik radiasi berkas tunggal (*single beam*)
2. Sistem optik radiasi berkas ganda (*double beam*)
3. Sistem optik radiasi berkas terpisah (*splitter beam*)

Pada umumnya spektrofotometer UV-Vis berupa susunan peralatan optik yang terkonstruksi diantaranya *Light Source*, *Monochromator*, *Sample Compariment*, *Detector*, *Amplifier*, dan *Display*.

Setiap bagian peralatan optik dari spektrofotometer UV-Vis memegang fungsi peranan tersendiri yang saling terkait fungsi dan peranannya. Setiap fungsi dan peranan setiap bagian dituntut ketelitian dan ketepatan optimal. Sehingga diperoleh hasil pengukuran yang tinggi tingkat ketelitian dan ketepatannya.

- a. *Light Source* (sumber radiasi) Sumber radiasi yang digunakan pada spektrofotometer UV-Vis adalah lampu deuterium, lampu tungsten-iodine, lampu merkuri. Sumber radiasi deuterium dapat dipakai pada daerah panjang gelombang 190 nm sampai 380 nm. Sumber radiasi tungsten

merupakan campuran dari filamen tungsten dan gas iodin, oleh sebab itu disebut sebagai sumber radiasi “tungsten-iodine”. Sumber radiasi tungsten-iodine ini digunakan pada panjang gelombang 380-900 nm. Sumber radiasi merkuri, adalah suatu sumber radiasi mengandung uap merkuri dan biasanya sumber radiasi merkuri ini digunakan pada panjang gelombang 365 nm.

- b. Monokromator berfungsi untuk mendapatkan radiasi monokromatis dari sumber radiasi yang memancarkan radiasi polikromatis. Monokromator pada spektrofotometer UV-Vis biasanya terdiri dari susunan : celah (slit) masuk-filter prisma-kisi(grating)-celah keluar.
- c. Sample compartment Harus diusahakan dalam keadaan bersih dan tertutup rapat untuk spektrofotometer UV-Vis dengan detektor tabung penggandaan foton. Kuvet atau sel merupakan wadah sampel yang akan dianalisis, ditinjau dari bahan yang dipakai membuat kuvet, ada dua macam yaitu : kuvet dari leburan silika (kuarsa) yang dapat dipakai untuk analisis kualitatif dan kuantitatif pada daerah pengukuran 190 – 1100 nm dan kuvet dari bahan gelas dipakai pada daerah pengukuran (380 – 1100 nm) karena bahan dari gelas mengabsorpsi radiasi UV.
- d. Detektor merupakan salah satu bagian spektrofotometer UV-Vis yang penting. Fungsi detektor didalam spektrofotometer adalah mengubah sinyal radiasi yang diterima menjadi sinyal elektronik. Universitas Sumatera Utara
- e. Amplifier digunakan untuk menguatkan sinyal yang dikeluarkan oleh detektor.
- f. *Visual display* atau meter Digunakan untuk mencatat sinyal yang diberikan oleh amplifier (Mulia,1995).

2.6.2 Spektrofotometer Visibel (UV-Vis)

Spektrofotometer visibel adalah salah satu teknik analisis fisika-kimia yang mengamati tentang interaksi atom dan molekul dengan radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang 380-780 nm. Spektrofotometer lebih banyak digunakan untuk analisis kuantitatif daripada kualitatif karena melibatkan

energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis (Mulja dan Suharman,1995).

Fungsi spektrofotometer UV adalah untuk mengukur jumlah ikatan rangkap atau konjugasi aromatik dalam suatu molekul. Spektrofotometri ini secara umum membedakan diena terkonjugasi dari diena tidak terkonjugasi, diena terkonjugasi dari triena dan sebagainya (Fessenden dan Fessenden, 1995).

Spektrofotometer yang sesuai dengan pengukuran di daerah spektrum ultraviolet dan cahaya tampak terdiri dari suatu sistem optik dengan kemampuan menghasilkan cahaya monokromatik dengan rentang panjang gelombang 200-800 nm dan suatu alat yang sesuai untuk menetapkan serapan (Anonim,1995).

a. Sumber tenaga radiasi

Sumber radiasi yang ideal untuk pengukuran serapan harus menghasilkan spektrum kontinyu dengan intensitas yang seragam pada keseluruhan kisaran panjang gelombang. Sumber radiasi cahaya tampak biasa menggunakan lampu filamen tungsten yang menghasilkan radiasi kontinyu pada daerah panjang gelombang 350-2500 nm. Sumber radiasi ultraviolet banyak menggunakan lampu hydrogen dan lampu deuterium, kedua lampu ini menghasilkan radiasi kontinyu pada panjang gelombang 180-350 nm (Sastrohamidjodjo,2001).

b. Monokromatur

Ada dua alat untuk mengubah radiasi yang polikromatik menjadi monokromatik yaitu penyaring dan monokromatur. Penyaring dibuat dari benda khusus yang hanya meneruskan radiasi pada daerah panjang gelombang tertentu dan menyerap radiasi dari panjang gelombang lain. Monokromatur merupakan serangkaian alat optik yang menguraikan radiasi polikromatik menjadi panjang gelombang tunggalnya dan memisahkan panjang gelombang tersebut menjadi jalur yang sangat sempit (Sastrohanidjodjo, 2001).

c. Tempat cuplikan

Tempat cuplikan biasa disebut sel atau kuvet. Untuk daerah ultraviolet biasanya menggunakan *Quartz* atau *kuvet* dari silika yang dilebur

(Sastrohamidjodjo, 2001), sedangkan untuk daerah cahaya tampak biasanya menggunakan *Quartz* atau gelas silikat (Skog *et al*, 1998).

d. Detektor

Fungsi detektor adalah untuk mengubah sinyal radiasi yang diterima menjadi sinyal elektronik. Persyaratan-persyaratan penting untuk detektor adalah sensitivitas tinggi, waktu respon pendek, stabilitas panjang dan sinyal elektronik yang muda diperjelas. Detektor yang digunakan untuk ultraviolet disebut detektor fotolistrik (Sastrohamidjodjo, 2001).

Absorpsi cahaya ultraviolet atau cahaya tampak mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan tereksitasi berenergi lebih tinggi (Fessenden dan Fessenden, 1995). Absorbansi sampel tergantung pada konsentrasi larutan (c dalam mg/L), panjang sel pada sampel (b dalam cm) dan karakteristik konstanta fisika dari sampel yang menyerap (absorptivitas, a dalam $L\ mg^{-1}\ cm^{-1}$).

Absorbansi cahaya oleh suatu molekul merupakan suatu bentuk interaksi antara gelombang cahaya (foton) dan atom/molekul. Proses absorbansi cahaya UV-Vis berkaitan dengan promosi elektron dari satu orbital molekul dengan tingkat energi elektronik tertentu ke orbital molekul lain dengan tingkat energi elektronik yang lebih tinggi. Menurut Skoog (1998), ada tiga tipe transisi elektronik yaitu :

a. Transisi yang melibatkan elektron π , η , dan σ

Secara umum, ada tiga macam distribusi elektron dalam senyawa organik yaitu orbital pi (π), sigma (σ), dan elektron tidak berpasangan (η). Apabila radiasi elektromagnetik mengenai molekul, maka akan terjadi eksitasi elektron ke tingkat energi yang lebih tinggi yang dikenal sebagai orbital elektron antibonding (Mulja dan Suharman, 1995). Macam – macam transisi elektronik yang sering terjadi adalah $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\eta \rightarrow \sigma^*$, $\eta \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi$. Semakin besar energi yang berpindah maka panjang gelombang yang daerah serapan semakin rendah (Clark, 1997). Hal ini dapat terlihat pada transisi $\eta \rightarrow \sigma^*$ yang mempunyai energi lebih rendah, berada pada daerah panjang

gelombang 150-250 nm, sedangkan $\sigma \rightarrow \sigma^*$ berada pada panjang gelombang serapan maksimum 125 nm (Skog *et al*, 1998).

b. Transisi yang melibatkan elektron d dan f

Transisi ini kebanyakan terjadi pada logam transisi golongan *lanthanide* dan *actinide*. Pada logam transisi, proses absorpsi dihasilkan dari transisi elektron 3d dan 4d, sedangkan pada logam *lanthanide* dan *actinide* dihasilkan dari transisi elektron 4f dan 5f (Skog *et al*, 1998). Ion logam dapat membentuk kompleks dengan agen pengompleks (ligan), karena logam transisi mempunyai orbital d yang belum penuh (Skog *et al*, 1998) sehingga elektron yang tersedia untuk membentuk ikatan lebih banyak. Berikut ini merupakan urutan ligan berdasarkan kekuatan medan yang ditimbulkannya $I^- < Br^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O < SCN^- < NH_3 < ethylenediamine < o\text{-}fenantrolin < NO_2^- < CN^-$ (Skoog *et al*, 1998).

c. Transisi yang melibatkan *charge transfer electron*

Transisi ini sangat penting dalam suatu analisis, karena mempunyai absorpsi molar yang sangat besar (lebih dari 10.000). Oleh karena itu, kompleks ini mempunyai sensitivitas yang tinggi. Kompleks-kompleks anorganik yang terbentuk melalui transisi *charge transfer electron* biasanya disebut kompleks *charge transfer*. Contoh dari kompleks ini antara lain adalah kompleks tiosianat dan fenol dengan besi (III), kompleks o-fenantrolin dengan besi (III), kompleks heksasianoferat (II) / heksasioferat (III) yang bertanggung jawab atas warna *Prussian blue* (Skoog *et al*, 1998).

Pada sebagian besar kompleks *charge transfer* yang melibatkan logam, logam bertindak sebagai penerima elektron (*acceptor*) dan ligan sebagai donor elektron (Skoog *et al*, 1998). Analisis dengan spektrofotometer UV-Vis melibatkan pembacaan absorbansi radiasi elektromagnetik oleh molekul atau radiasi elektromagnetik yang diteruskan. Keduanya dikenal dengan absorbansi (A) tanpa satuan dan transmitansi dengan satuan persen. Hubungan antara intensitas radiasi elektromagnetik yang diserap oleh sistem (I_0) dengan intensitas radiasi yang ditransmisikan (I_t) dapat dijelaskan dalam hukum Lambert-Beer.

2.6.3 Prinsip Kerja Spektrofotometer UV-Vis

Prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis adalah interaksi yang terjadi antara energi yang berupa sinar monokromatis dari sumber sinar dengan materi yang berupa molekul. Besar energi yang diserap tertentu dan menyebabkan electron tereksitasi dari *ground state* keadaan tereksitasi yang memiliki energi lebih tinggi. Serapan tidak terjadi seketika pada daerah ultraviolet-visible untuk semua struktur elektronik tetapi hanya pada system-sistem terkonjugasi, struktur elektronik dengan adanya ikatan *p dannon bonding* electron.

Dari 4 jenis spektrofotometer (UV, Vis, UV-Vis dan Ir) memiliki prinsip kerja yang sama yaitu “adanya interaksi antara materi dengan cahaya yang memiliki panjang gelombang tertentu”. Perbedaanya terletak pada panjang gelombang yang digunakan. Prinsip kerja spektrofotometri berdasarkan hukum Lambert Beer, bila cahaya monokromatik (I_0) melalui suatu media (larutan), maka sebagian cahaya tersebut diserap (I_a), sebagian dipantulkan (I_r), dan sebagian lagi dipancarkan (I_t).

Hukum lambert-beer menyatakan hubungan linear antara absorban dengan konsentrasi larutan analit dan berbanding terbalik dengan transmittan. Dalam hokum Lambert-Beer tersebut ada beberapa pembatasan, yaitu :

- a. Sinar yang digunakan dianggap monokromatis
- b. Penyerapan terjadi dalam suatu volume yang mempunyai penampang yang sama
- c. Senyawa yang menyerap dalam larutan tersebut tidak tergantung terhadap yang lain dalam larutan tersebut
- d. Tidak terjadi flourensensi atau fosforisensi
- e. Indeks bias tidak bergantung pada konsentrasi larutan.

2.7 Hukum yang mendasari spektrofotometer

2.7.1 Hukum Lambert

Bila cahaya (monokromatik maupun campuran) jatuh pada suatu medium homogen, sebagian sinar masuk akan dipantulkan, sebagian diserap dalam medium itu, dan sisanya diteruskan. Jika intensitas sinar masuk dinyatakan oleh I_0

, I_a , intensitas sinar terserap, I_t intensitas diteruskan, I_r intensitas sinat terpantulkan maka: $I_o = I_a + I_t + I_r$.

Untuk antar muka udara- kaca sebagai akibat penggunaan sel kaca, dapatlah dinyatakan bahwa sekitar 4 persen cahaya masuk dipantulkan. I_r biasanya terhapus dengan penggunaan suatu kontrol, seperti misalnya sel pembanding, jadi : $I_o = I_a + I_t$ Hukum ini menyatakan bahwa “bila cahaya monokromatik melewati medium tembus cahaya ,laju berkurangnya intensitas oleh bertambahnya ketebalan, berbanding lurus dengan intensitas cahaya. Ini setara denan menyatakan bahwa intensitas cahaya yang dipancarkan berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya ketebalan medium yang menyerap. Atau dengan menyatakan bahwa lapisan mana pun dari medium itu yang tebalnya sama akan menyerap cahaya masuk kepadanya dengan fraksi yang sama. Hukum ini dapat dinyatakan oleh persamaan berikut: $I = I_o e^{-kl}$ (1) dengan I adalah intensitas cahaya yang masuk dengan panjang gelombang λ , l ialah tebalnya medium dan k faktor kesebandingan.

Jika $I = I_o$ untuk $l = 0$ akan memperoleh kl (2) Atau dinyatakan dalam bentuk lain: $I_t = I_o e^{-kl}$ (3) Dengan I_o ialah intensitas cahaya masuk yang jatuh pada suatu medium penyerap dengan tebalnya l . I_t ialah intensita cahaya yang diteruskan, dan k suatu tetapan untuk panjang gelombang dan medium yang digunakan. Dengan mengubah dasar logaritma diperoleh sebagai berikut :

$I_t = I_o \cdot 10^{-4343kl} = I_o \cdot 10^{-kl}$ (4) Dengan $k = k/2,3026$, dan biasa disebut koefisien absorpsi. Koefisien absorpsi umumnya didefenisikan sebagai kebalikan dari ketebalan (l cm) yang diperlukan untuk mengurangi cahaya menjadi $1/10$ intensitasnya. Ini diturunkan dari (4) karena : $I_t / I_o = 0,1 = 10^{-kl}$ atau $Kl = 1$ dan $K = 1/l$ Angka banding I_t / I_o adalah bagian dari cahaya masuk yang diteruskan oleh medium setebal l dan disebut transmittas T . Kebalikan I_o / I_t adalah keburaman (opasitas), dan absorbans A medium (dulu disebut rapat optis D atau ekstingsi E) di berikan oleh : $A = \text{Log } I_o / I_t$.

2.7.2 Hukum Beer

Sejauh ini telah dibahas absorpsi cahaya dan transmisi cahaya untuk cahaya monokromatik sebagai fungsi ketebalan lapisan penyerap saja. Tetapi

dalam analisis kuantitatif orang terutama berurusan dengan larutan. Bert mengkaji efek konsentrasi penyusun yang berwarna dalam larutan, terhadap transmisi maupun absorpsi cahaya.

Pada hukum ini dijumpai hubungan yang sama antara transmisi dan ketebalan lapisan seperti yang ditemukan oleh Lambert antara transmisi dan ketebalan lapisan (persamaan 2) yakni , “intensitas berkas cahaya monokromatik berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi zat penyerap secara linear. Ini dapat dalam bentuk: $I_t = I_0 \cdot e^{-k'c}$ (1) = $I_0 \cdot 10^{-0,4343k'c}$ = $I_0 \cdot 10^{-K'c}$.

Dengan c adalah konsentrasi, dan k' dan K' tetapan. Penggabungan persamaan (3) dan (4) akan menghasilkan $I_t = I_0 \cdot 10^{-acl}$ (2) Atau $\log I_0/I_t = acl$ (3) Inilah persamaan fundamental dari spektrofotometri, dan sering disebut sebagai hukum Lambert-Bert. Nilai a akan jelas bergantung pada cara menyatakan konsentrasi. Jika c dinyatakan mol dm^{-3} dan l dalam sentimeter, maka a di beri lambang ϵ dan disebut absorpsi molar atau absorptivitas molar. Nampak ada hubungan antara Absorbans A , transmitans T , dan koefisien absorpsi molar. Koefisien absorpsi (atau ekstingsi) spesifik E_s (kadang-kadang disebut indeks absorbansi) dapat didefinisikan sebagai absorpsi per satuan ketebalan (panjang jalan) dan satuan konsentrasi.

Dalam hal bobot berat molekul zat itu tidak diketahui dengan pasti, jelas tak mungkin menuliskan koefisien absorpsi molekuler, dan dalam hal- hal semacam itu lazim menulis satuan konsentrasi sebagai suatu superskrip, dan satuan panjang sebagai subskrip. $E_{1\text{cm } 1\% \text{ } 325 \text{ nm}} = 30$. Nampak ada hubungan antara Absorbans A , transmitans T , dan koefisien absorpsi molar, karena : $A = \epsilon cl = \log I_0/I_t = \log 1/T = \log T$ (Vogel, 1994).

2.8 Faktor Penyebab Kesalahan Analisis UV-Vis

Faktor yang sering menyebabkan kesalahan dalam menggunakan spektrofotometer dalam mengukur konsentrasi suatu analit :

1. Adanya serapan oleh pelarut. Hal ini dapat diatasi dengan penggunaan blangko, yaitu larutan yang berisi selain komponen yang akan dianalisis termasuk zat pembentuk warna.

2. Serapan oleh kuvet. Kuvet yang biasanya dari bahan gelas atau kuarsa, namun kuvet dari kuarsa memiliki kualitas yang lebih baik.
3. Kesalahan fotometrik normal pada pengukuran dengan absorpsi sangat rendah atau sangat tinggi, hal ini dapat diatur dengan pengaturan konsentrasi, sesuai dengan kisaran sensitivitas dari alat yang digunakan (melalui pengenceran atau pemekata).

2.9 Kelebihan dan kekurangan Spektrofotometer UV-VIS

Kelebihan Spektrofotometri UV-Vis

1. Panjang gelombang dari sinar putih dapat lebih terseleksi
2. Caranya sederhana
3. Dapat menganalisa larutan dengan konsentrasi yang sangat kecil

Kekurangan Spektrofotometri UV-Vis

1. Absorpsi dipengaruhi oleh pH larutan, suhu dan adanya zat pengganggu dan kebersihan dari kuvet
2. Hanya dapat dipakai pada daerah ultra violet yang panjang gelombang >185 nm
3. Pemakaian hanya pada gugus fungsional yang mengandung elektron valensi dengan energy eksitasi rendah
4. Sinar yang dipakai harus monokromatis