

Fotometri Nyala
(Flame Photometry)
dan
Spektrofotometri Serapan Atom
(Atomic Absorption Spectrophotometry)

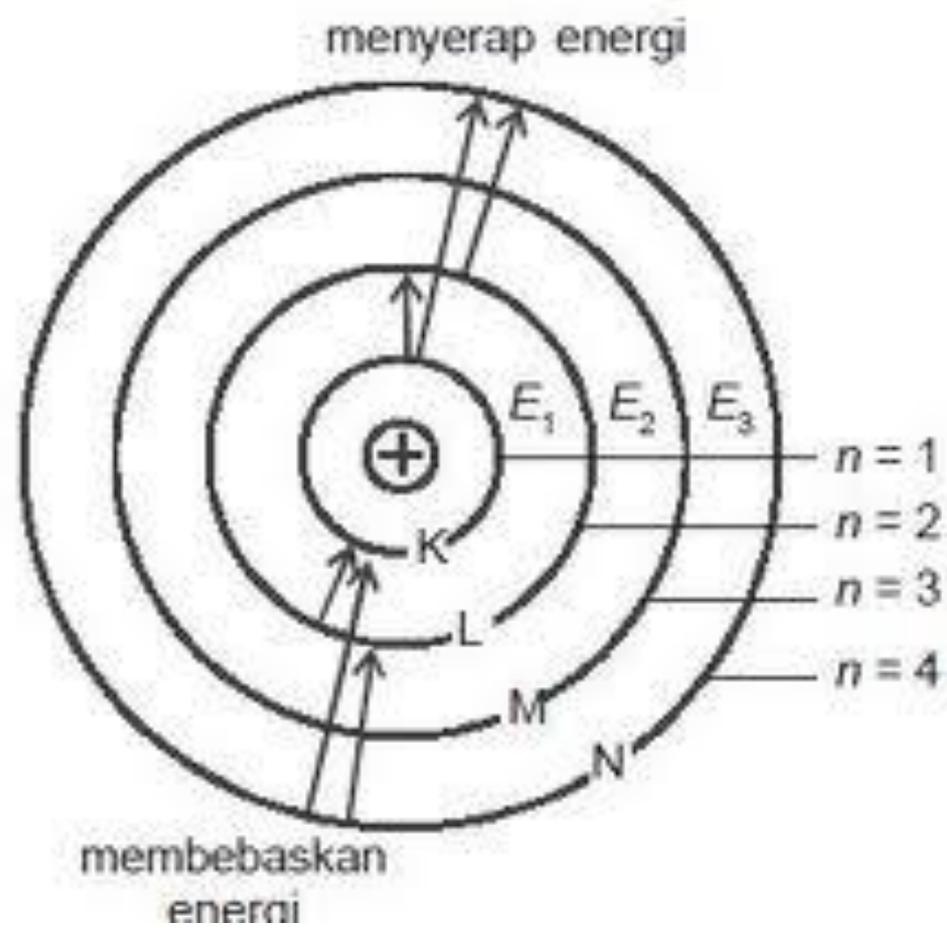
Disampaikan pada Kuliah
Kimia Analisis Instrumen Pertemuan Ke 3

Konsep-konsep Dasar

- Suatu larutan yang mengandung garam-garam logam jika dibakar pada pembakar udara asetilen atau yang sejenisnya akan terbentuk uap yang mengandung atom-atom logam.
- Uap atom-atom logam ini dapat memancarkan atau menyerap energi dengan mengalami transisi elektronik (melepas atau menangkap elektron)
- Besarnya energi yang diserap atau dipancarkan sangat tertentu dan karakteristik pada masing-masing unsur.

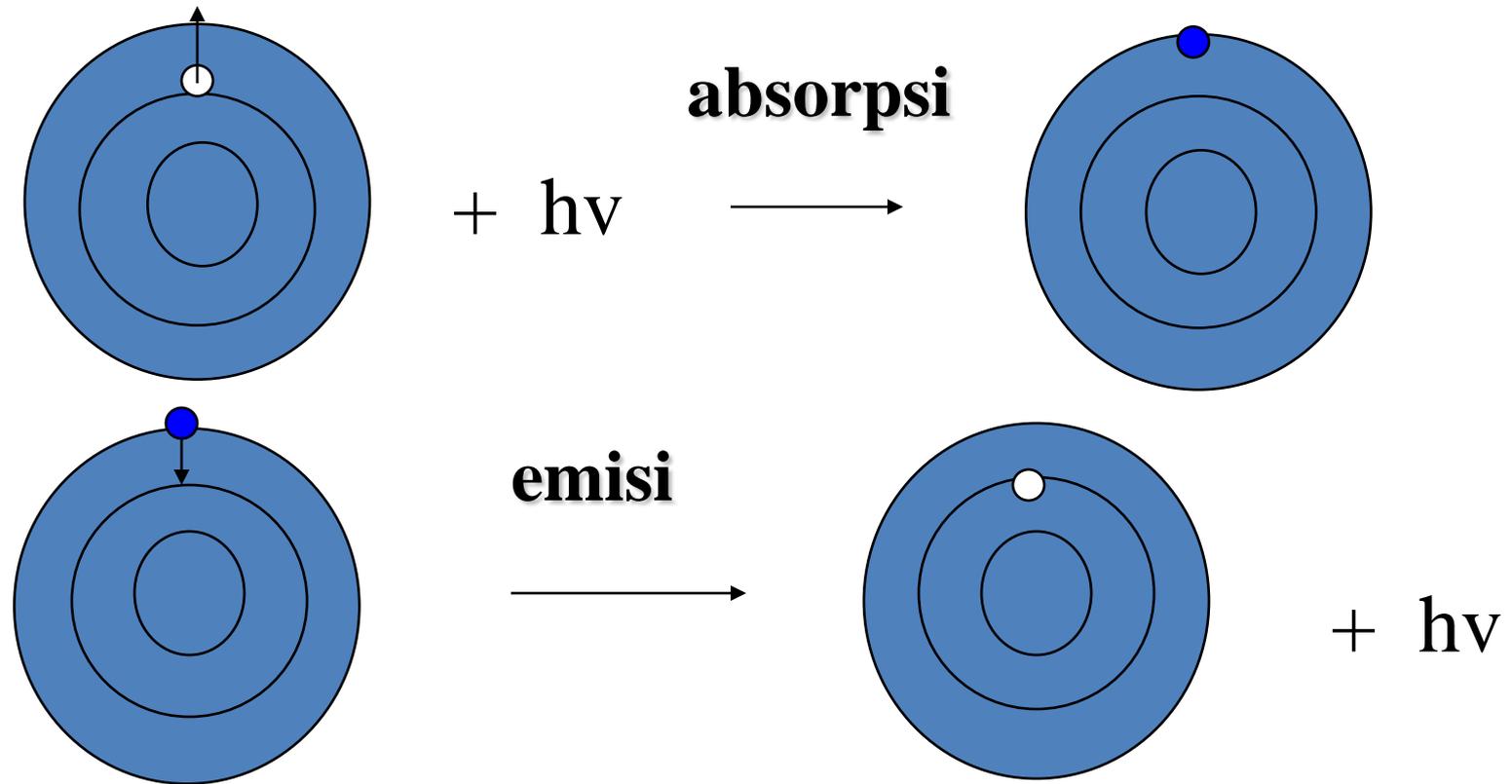
Pada spektroskopi emisi radiasi dipancarkan oleh atom-atom yang terdapat dalam **keadaan tereksitasi**.

Pada spektroskopi serapan atom, atom-atom dalam **keadaan dasar (groundstate)** dapat menyerap radiasi



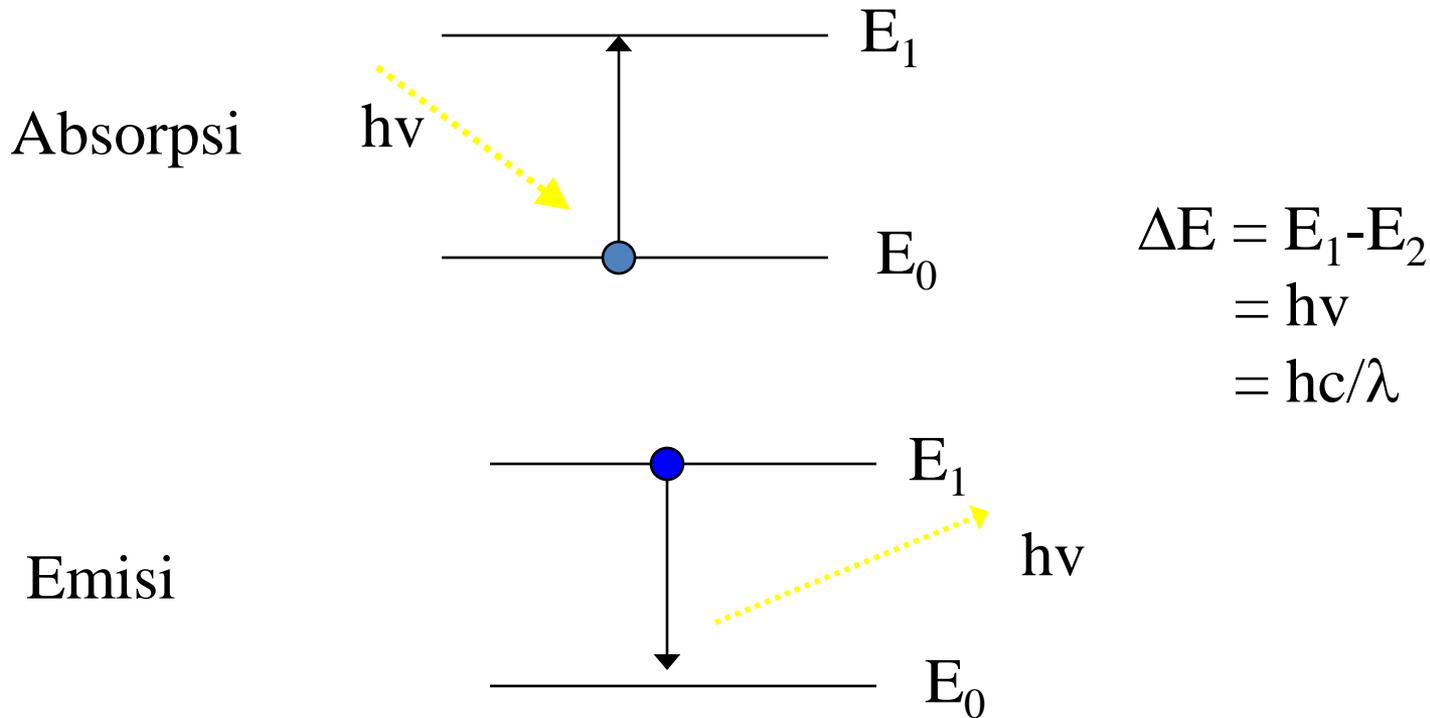
PROSES SERAPAN ATOM

Spektroskopi atom berkaitan dengan pembahasan mengenai serapan dan emisi cahaya oleh atom.



ASPEK KUALITATIF

Radiasi elektromagnetik/foton/cahaya/sinar yang terlibat dalam transisi elektronik (absorpsi maupun emisi) adalah spesifik untuk setiap jenis transisi dan karenanya unik untuk setiap atom.

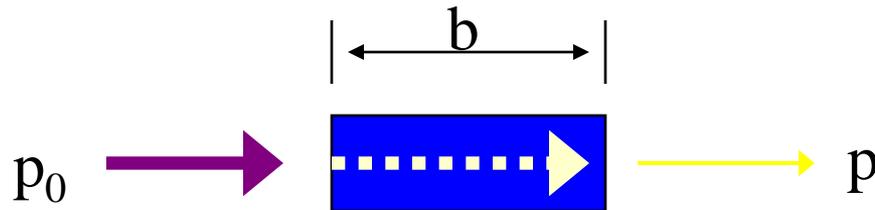


Contoh beberapa unsur dan panjang gelombang spesifiknya

Elemen	Panjang Gelombang (nm)
Ag (perak)	328,1
Cd (kadmium)	228,8
Cr (kromium)	357,9
Cu (tembaga)	324,8
Fe (besi)	248,3

ASPEK KUANTITATIF

Jumlah unit sinar (λ tertentu) yang diabsorpsi (A) berbanding lurus dengan koefisien absorptifitas (ϵ), jarak tempuh sinar di dalam daerah populasi atom (b), dan jumlah atom (konsentrasi, C).



$$\text{Transmitan (T)} = P/P_0 \times 100\%$$

$$A = \log 1/T = -\log T$$

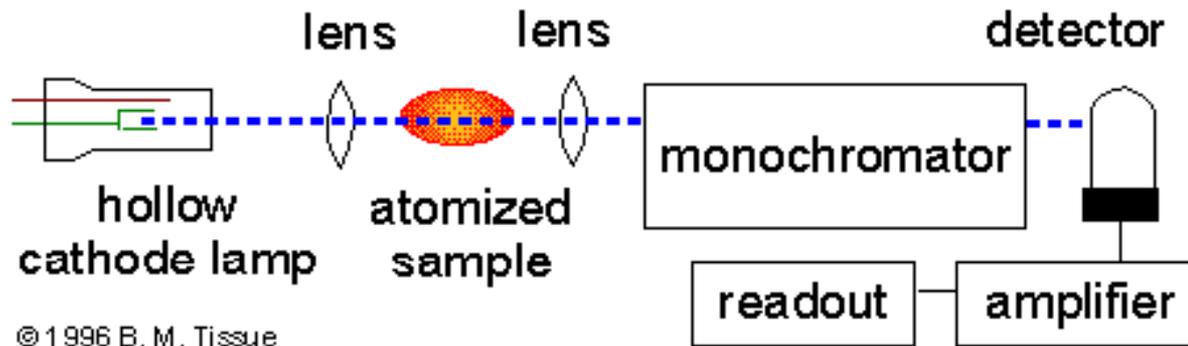
$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \text{ (Lambert-Beer)}$$

Instrumentasi

- Pengukuran pada fotometri nyala dan serapan atom pada umumnya dilakukan di bawah $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ agar sebagian atom-atom terdapat dalam keadaan groundstate.
- Jumlah atom-atom yang terjadi pada serapan tidak tergantung oleh temperatur tetapi pada emisi tergantung oleh temperatur.
- Pada prinsipnya alat yang sama dapat digunakan untuk fotometri nyala maupun serapan atom tetapi untuk pengukuran serapan diperlukan sumber radiasi terpisah.

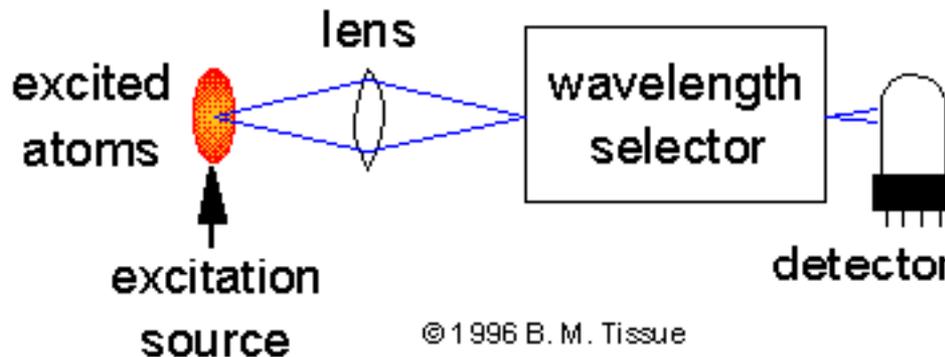
SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM

Instrumentasi dalam Metoda Spetrometri Nyala



Skema alat instrumen atomic-absorption

© 1996 B. M. Tissue



Skema alat instrument Atomic Emission

© 1996 B. M. Tissue



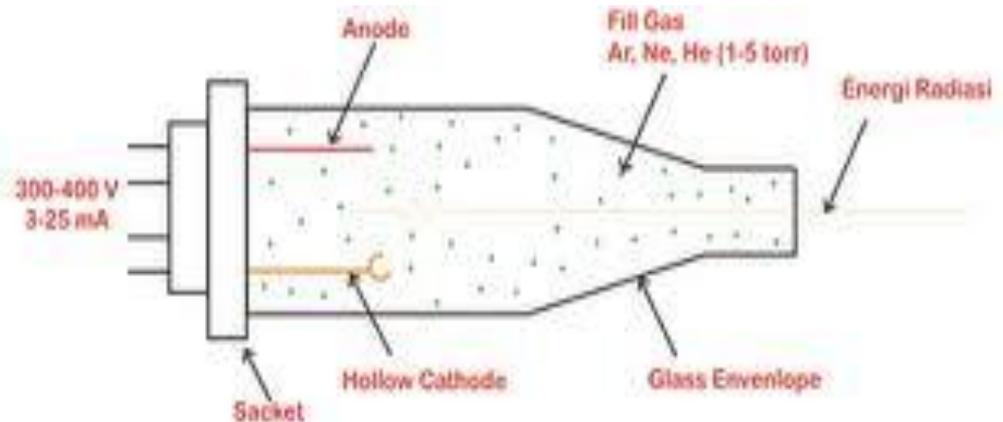
Picture of a flame atomic-absorption spectrometer

Sumber sinar:

- Digunakan sebagai sumber energi
- Sumber sinar yang dipakai adalah (HCL) Hollow Cathode lamp (tabung katoda berongga) yang dipakai pada serapan atom.
- Sumber sinar yang lain adalah Electrode Discharge Lamp.

Hollow Cathode Lamp (HCL)

- Sebuah tabung dari gelas yang tertutup yang di dalamnya berisi katoda, anoda dan gas mulia dengan tekanan rendah (gas argon).
- Anodanya biasanya berupa kawat wolfram, katodanya dilapis dengan logam tertentu.



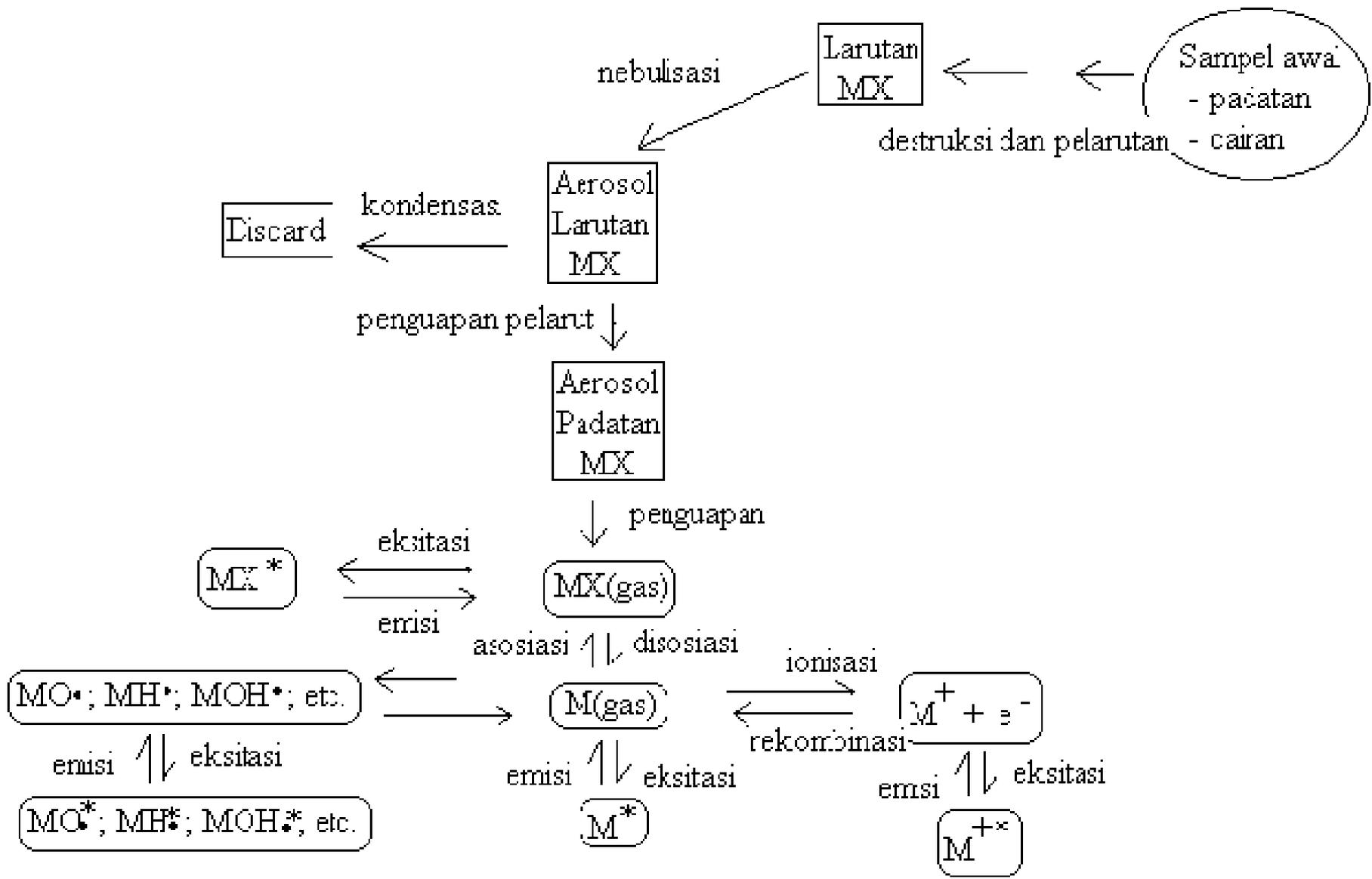
Hollow Cathode Lamp

Mekanisme HCL

- Apabila pada HCL diberi aliran listrik dengan kuat arus tertentu (5-20 mA) maka akan terjadi perbedaan tegangan.
- Perbedaan tegangan mengakibatkan loncatan bunga api listrik antara katoda dan anoda
- Loncatan bunga api listrik akan mengionkan gas pengisi.
- Karena terionkan maka mempunyai energi yang cukup untuk eksitasi.
- Adanya energi maka akan terbentuk lapisan metal katoda yang berada pada keadaan ground state (M_0)

Lanjutan...

- Energi yang dihasilkan cukup untuk eksitasi dan atom pada katoda berubah menjadi M^* .
 $M^0 \rightarrow M^*$
- Atom yang tereksitasi tidak stabil maka akan segera kembali ke kondisi ground state dengan melepas energi berupa sinar



Proses pengatoman

- Nebulization: pembentukan kabut halus menjadi aerosol
- Desolvation: penghilangan solvent menjadi garam padat (MX)
- Liquifaction: pencairan kembali dari garam padat menjadi garam cair.
- Vaporization: penguapan dari garam cair menjadi garam berbentuk gas.
- Atomization: garam berbentuk gas terkena energi sampai terlepas dari senyawanya membentuk atom pada ground state. Jika energi berlebihan sehingga cukup dan sesuai maka terjadi eksitasi.

Instrumentasi Pengatoman

- Untuk mengubah sampel dalam bentuk teratomkan.
- Ada 2 cara sistem pengatoman: Sistem pengatoman dengan nyala api dan sistem pengatoman tanpa nyala api.
- Sistem pengatoman dengan nyala api:
 - a. Total Consumption Burner
 - b. Premix Burner (sistem pembakar yang menggunakan pencampuran awal)
- Sistem Pengatoman tanpa nyala api:
 - a. Tanur grafit (GF-AAS)
 - b. Pembentukan hidrida

Nyala Api

- Nyala api dihasilkan oleh alat burner
- Untuk memperoleh nyala api diperlukan bahan bakar dan oksidan dan oksidator tertentu
- Pemilihan bahan bakar tergantung pada temperatur nyala api yang diperlukan untuk atomisasi.
- Nyala api asetilen nitrous oksida biasanya dipakai untuk emisi nyala
- Untuk serapan atom biasanya menggunakan asetilen udara dan asetilen nitrous oksida

ATOMISASI NYALA

- **Total consumption burner**: Sejumlah saluran berbeda membawa sampel, bahan bakar, dan oksidan ke area pembakaran. Semua sampel yang dibawa ke daerah pembakaran ini dibakar;
- Sensitifitas lebih tinggi pada daerah dalam nyala dibanding daerah dimana sampel tidak terbakar sempurna.
- Terdapat gangguan (turbulence) di dalam nyala dari variasi ukuran droplet dapat meningkatkan noise.

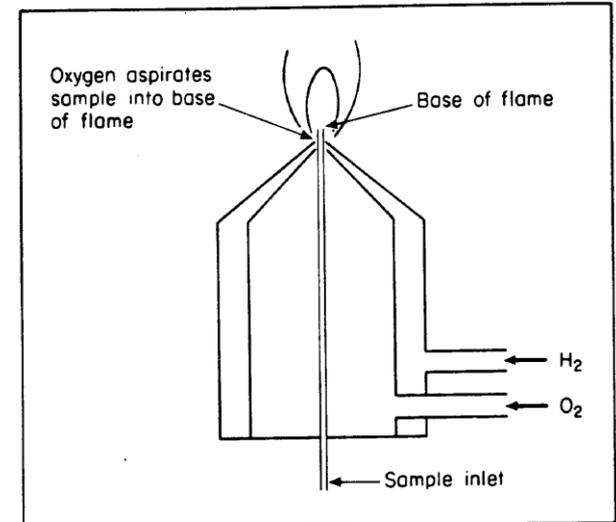
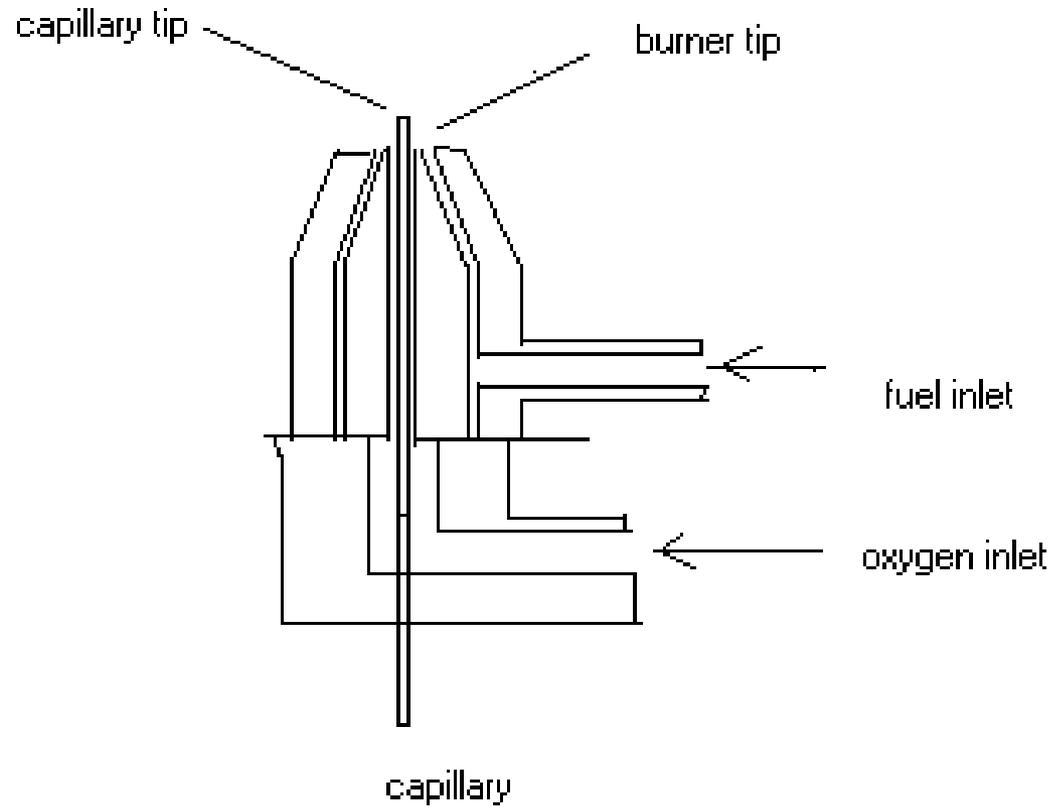


Figure 9.3 Beckman total consumption burner.

Undergraduate Instrumental Analysis, Robinson, p. 267.

Total consumption nebulizer burner



Premix (laminar Flow) burner

- Sampel, bahan bakar, dan oksidan dicampur sebelum memasuki nyala
- Turbulence secara signifikan dapat dikurangi dengan menghilangkan ukuran droplet yang lebih besar.
- *Mixing baffles* dapat menjamin hanya kabut yang halus saja yang dilewatkan masuk ke daerah pembakar.

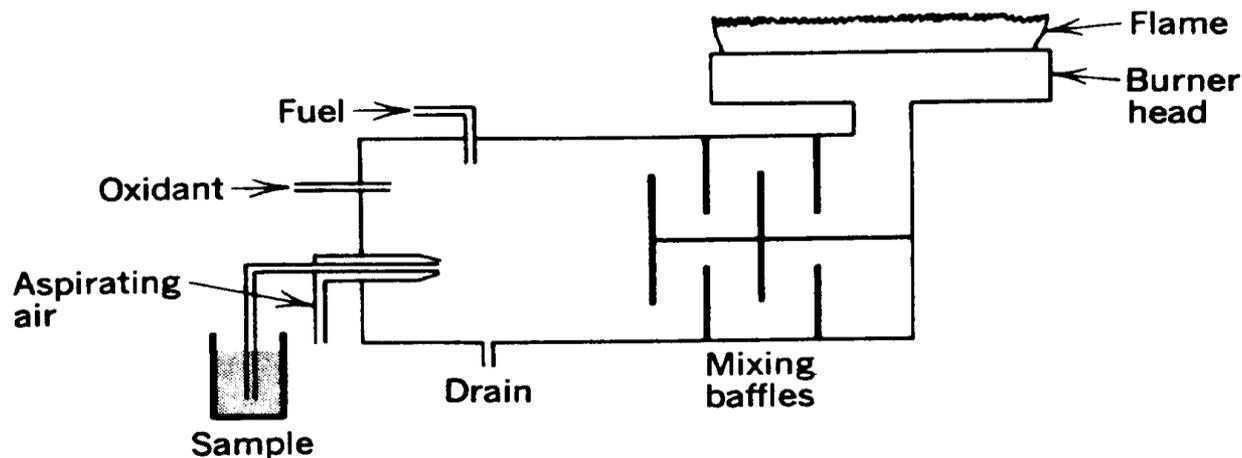
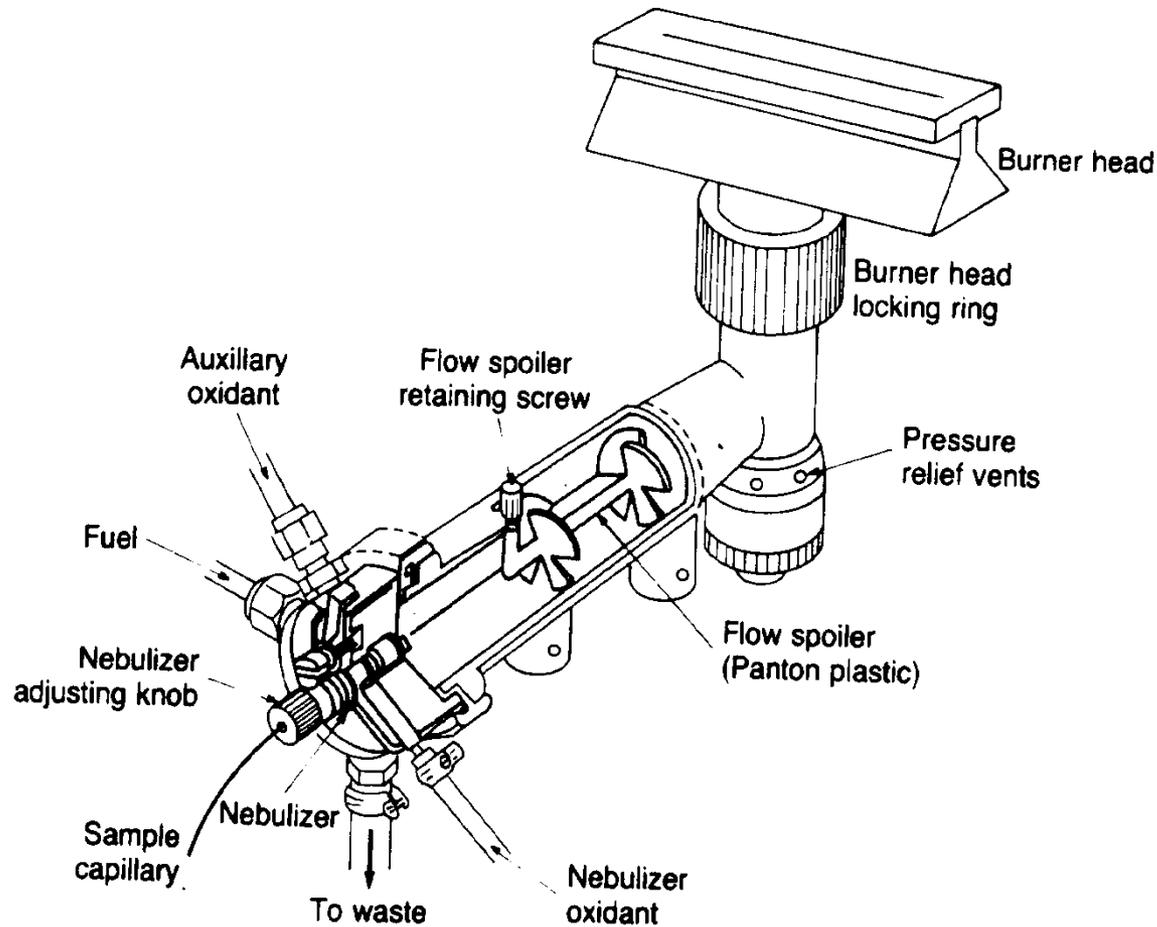


Figure 5-1 Laminar flow, premix burner for AA.

Instrumental Methods of Chemical Analysis, Ewing, p. 110.



Slot burner and expansion chamber
Premix or laminar-flow burner

ATOMISASI ELEKTROTHERMAL

- Semua sampel yang digunakan diatomisasi pada tungku pengatoman (electrothermal).
- Batas deteksinya $\approx 100-1000x$ lebih rendah dari metode aspirasi/pengkabutan.
- Hanya beberapa mL larutan sampel yang digunakan.
- **Prinsip Dasar:**
 - Wadah sampel dipanaskan untuk menguapkan atom logam.
 - Sampel dikeringkan (pelarut diuapkan) pada 110°C ;
 - diAbukan sampel "burn off" (pada $200-300^{\circ}\text{C}$);
 - diatomisasi. ($2000-3000^{\circ}\text{C}$)
 - Jika dibandingkan dengan atomisasi nyala:
- Ada interaksi dengan sampel matriks dan elektroda
- Reprodusibilitasnya rendah
- Batas deteksinya $10^{-10}-10^{-12}\text{g}$ (atau 1ppb) dimungkinkan.

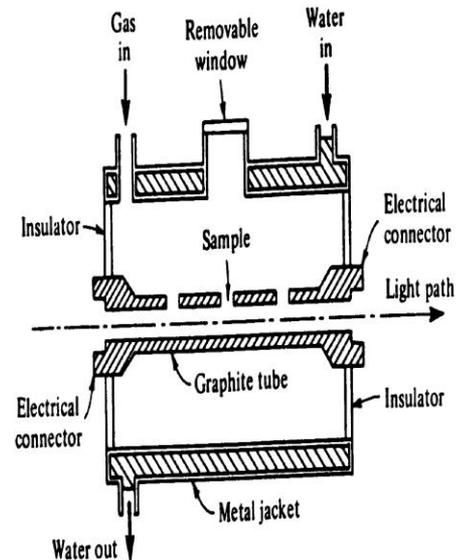
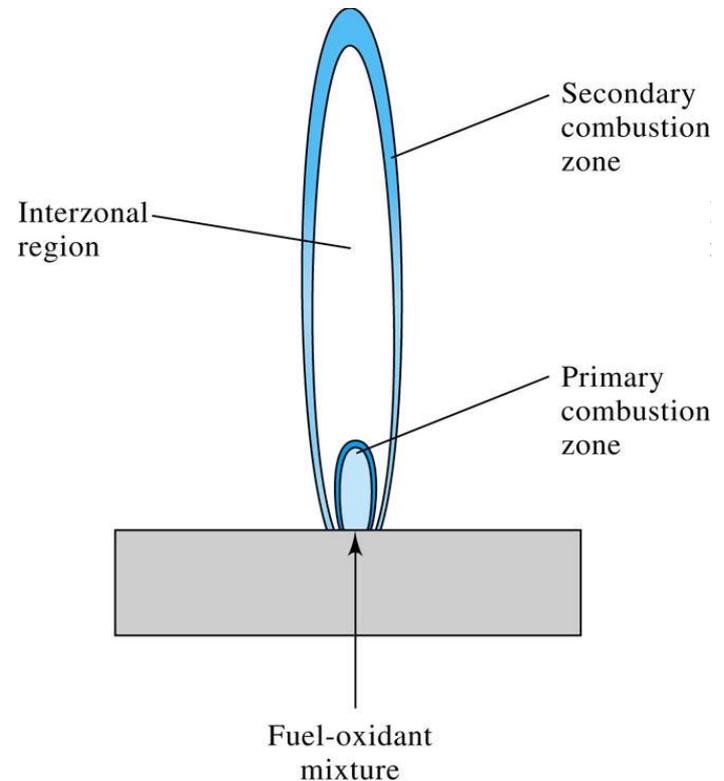


FIGURE 5-11 Cross section of a heated graphite atomizer. (Courtesy of Perkin-Elmer Corp.)

Instrumental Methods of Analysis, Willard, Merritt, Dean and Settle, p. 147

BAHAN BAKAR/OKSIDAN

- Nyala bersuhu rendah : unsur-unsur mudah tereduksi (Cu, Pb, Zn, Cd)
- Nyala bersuhu tinggi: unsur yang sulit direduksi (e.g. logam-logam alkali).
- **Bahan bakar:** natural gas, propana, butana, H₂, and asetilen;
- Pengoksidasi - Udara and O₂ (nyala suhu rendah). N₂O (nyala suhu tinggi).
- **Karakteristik nyala:**
- Sampel yang memasuki nyala diuapkan, direduksi dan akhirnya dioksidasi.
- Daerah-daerah di dalam nyala bergantung pada: Laju aliran, Ukuran tetesan/kabut, Kemudahan dioksidasi dari sampel, Posisi optimum nyala.



Karakteristik Nyala Pada Umumnya

no	Fuel-oxidant	T (°K)	Maximun Burning velocity (cm s ⁻¹)
1	C ₂ H ₈ - air	2267	39-43
2	H ₂ – air	2380	300-440
3	C ₂ H ₂ – air	2540	158-266
4	H ₂ -O ₂	3080	900-1400
5	C ₂ H ₈ -O ₂	3094	370-390
6	C ₂ H ₂ -N ₂ O	3150	285
7	C ₂ H ₂ -O ₂	3342	1100-2480

Elemen	λ (nm)	Flame type
Al	309,3	Nitrous oxide-Acetylene (2800 ⁰ C)
Pb	217,0	Air-Acetylene (2400 ⁰ c)
Ag	328,1	Air-acetylene (2400 ⁰ c)
Sn	235,5	Nitrous oxide –acetylene (2800 ⁰ C)



Sistem Pengatoman Pembentukan Hidrida

- Tujuan: mendapatkan atom pada keadaan ground state.
- Syarat : hanya dapat digunakan untuk atom yang dapat membentuk senyawa hidrida yang volatil.
- Contoh: LiAlH_4 , AsH_3
- Mekanisme: $\text{M}^+\text{A}^- \rightarrow \text{MH}_n \rightarrow \text{M}^0$ pada populasi M^0 dilewatkan Hollow Cathode Lamp
- Senyawa yang dapat diatomkan secara pembentukan hidrida adalah senyawa dari Bi, Sn, Ge dan As

Lanjutan....

- Prosesnya: $M^+A^- \rightarrow MH_n (g)$ digunakan garam yang dapat mereduksi M^+A^- yaitu Hn. Dapat juga menggunakan $NaBH_4$ dengan As akan terbentuk $AsH_3 (g)$. Agar terbentuk atom As maka perlu dipanaskan sampai suhu $700-800^\circ C$
- Bentuk alat secara umum : letak sistem pengatoman pembentukan hidrida terletak di luar sistem.

- Cara I :

$\text{AsH}_3(g)$ dilairkan langsung ke silinder yang diletakkan tepat mengenai sinar dari HCL (di atas pembakar). Silinder dililit filamen sehingga diperoleh arus, tegangan dan suhu tertentu.

- Cara II :

Hidrida (AsH_3) dialirkan ke gas pembakar dan oksidan yang mempunyai suhu rendah. Contoh: propana-udara, kemudian masuk bersama gas pembakar dan oksidan dan dibakar bersama-sama dengan nyala api (tanpa menggunakan silinder)

Cara pengaliran hidrida: dengan menggunakan gas inert (Ar, He) untuk mendorong hidrida masuk ke sistem AAS. Hidrida yang sudah digunakan tidak dibuang tetapi ditampung.

Monokromator

- Fungsi: mengubah sinar polikromatis menjadi sinar monokromatis.
- Bagian-bagian pada monokromator : lensa untuk masuknya sinar, prisma, cermin dan lensa untuk keluarnya sinar.
- Mekanisme: sinar yang masuk berupa sinar polikromatis (sinar yang dapat diuraikan menjadi sinar-sinar dengan panjang gelombang berbeda), sinar yang keluar berupa sinar monokromatis dengan panjang gelombang tertentu.

Detektor

- Fungsi : mengubah energi sinar menjadi energi listrik.
- Mekanisme : energi sinar yang telah diubah menjadi energi listrik yang dilanjutkan pada sistem pembacaan untuk menggerakkan penyimpangan jarum, untuk menggerakkan per membentuk grafik atau mengubah energi sinar menjadi listrik berupa angka digital
- Bagian alat yang terdapat pada detektor : Foto Multiplayer Tube (tabung pelipatganda foton)