

ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY (AAS)
SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM (SSA)**1. PRINSIP AAS**

Prinsip dasar analisis spektrometri adalah sebagai berikut: larutan sampel menyerap radiasi elektromagnetik dan jumlah intensitas radiasi yang diserap oleh larutan sampel dihubungkan dengan konsentrasi analit (zat/ unsur yang akan dianalisis) dalam sampel. Ilustrasinya dapat digambarkan sebagai berikut: larutan yang mengandung ion Cu^{2+} berwarna biru karena larutan tersebut menyerap warna komplementer yakni kuning dan meneruskan warna sisanya yaitu warna biru, oleh karena itulah larutan Cu^{2+} teramati oleh mata kita berwarna biru.

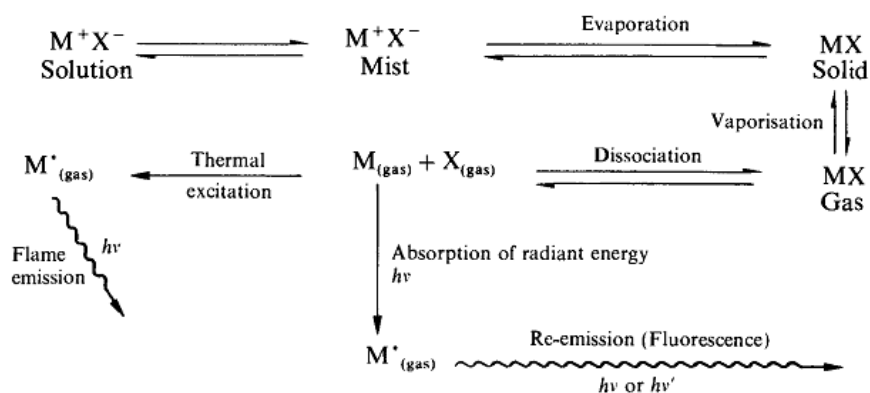
Interaksi antara materi dengan gelombang elektromagnetik dapat berupa absorpsi, emisi maupun fluoresensi. Pada cara emisi, interaksi dengan energi menyebabkan eksitasi atom, dimana keadaan ini tidak berlangsung lama dan akan kembali ke tingkat semula (keadaan dasar: *Ground state*) dengan melepaskan sebagian atau seluruh energi eksitasinya. Pemberian energi dalam bentuk nyala merupakan salah satu cara untuk eksitasi atom ke tingkat yang lebih tinggi. Untuk pengukuran yang didasarkan pada emisi atom, temperatur yang tinggi menjadi pilihan, karena diharapkan atom yang berada pada keadaan eksitasi lebih banyak sehingga radiasi emisi yang diperoleh akibat turunnya atom ke keadaan dasar lebih besar, dengan demikian metode ini menjadi lebih sensitif. Namun, pada kenyataannya sangat sedikit atom yang dapat tereksitasi dibanding dengan atom yang tidak tereksitasi meskipun nyala dibuat sangat tinggi. Sebagai contoh dapat dilihat pada tabel 1. Oleh karena itu spektrometri dengan emisi atom relatif kurang populer dibanding dengan spektrometri serapan atom (SSA). Hanya untuk unsur-unsur seperti Ca, K, Na, dan Rb metode emisi banyak dipakai karena sensitifitasnya cukup tinggi.

Tabel 1. Variasi eksitasi atom menurut panjang gelombang dan temperatur

Unsur	Panjang Gelombang (nm)	N_t/N_0	
		2000 K	4000 K
Na	589,0	$9,86 \times 10^{-6}$	$4,44 \times 10^{-3}$
Ca	422,7	$1,21 \times 10^{-7}$	$6,03 \times 10^{-4}$
Zn	213,9	$7,31 \times 10^{-15}$	$1,48 \times 10^{-7}$

Pada cara absorpsi, jika pada populasi atom yang berada pada keadaan dasar dilewatkan suatu berkas radiasi maka akan terjadi penyerapan energi radiasi oleh atom-atom tersebut. Frekuensi radiasi yang diserap merupakan frekuensi radiasi resonan yang bersifat karakteristik untuk tiap unsur. Prinsip dalam spektrometri serapan atom adalah sebagai berikut:

Jika suatu larutan yang mengandung logam diberi nyala, maka unsur-unsur di dalam sampel diubah menjadi uap atom sehingga nyala mengandung unsur-unsur yang dianalisis. Beberapa dari atom akan tereksitasi secara termal oleh nyala (keadaan ini tidak diinginkan), namun kebanyakan atom tetap tinggal sebagai atom netral dalam keadaan dasar (*ground state*). Atom-atom *ground state* ini kemudian menyerap radiasi yang diberikan oleh sumber radiasi yang terbuat dari unsur-unsur yang bersangkutan. Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorpsi atom oleh nyala. Proses ini digambarkan sebagai berikut:



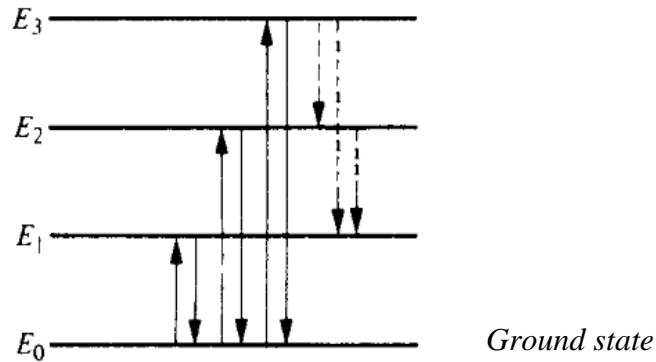
Gambar 1. Proses absorpsi oleh nyala

Secara ringkas, proses tersebut dapat dinyatakan sebagai berikut:

1. Evaporasi (penguapan) pelarut meninggalkan residu padat
2. Vaporasi padat dengan disosiasi menjadi atom-atom komponennya yang akan berada di keadaan dasar
3. Beberapa atom mungkin tereksitasi oleh energi termal dari nyala ke level energi yang lebih tinggi dan mencapai suatu kondisi yakni meradiasikan energi

Sehingga, dapat kita simpulkan bahwa: spektroskopi serapan atom didasarkan pada penyerapan energi sinar oleh atom-atom netral (sinar yang diserap biasanya sinar uv atau sinar tampak). Dalam garis besar, prinsip spektroskopi serapan atom sama saja dengan spektrofotometri sinar tampak dan ultra violet, hanya saja terdapat perbedaan pada bentuk spektrum, cara pengerjaan sampel, dan peralatannya.

Penggambaran diagram tingkat energi pada proses tersebut digambarkan dalam gambar 2.



Gambar 2. Diagram tingkat energi

Transisi antara dua tingkat energi terkuantisasi, E₀ ke E_t berhubungan dengan absorpsi energi radiasi, dan jumlah energi yang teradsorpsi (ΔE) ditentukan melalui persamaan Bohr:

$$\Delta E = E_t - E_0 = hv = hc/\lambda$$

Dimana ΔE : jumlah energi terabsorpsi
 h : tetapan Planck
 c : cepat rambat cahaya
 λ : panjang gelombang

Hubungan antara populasi atom pada keadaan dasar dan keadaan tereksitasi dinyatakan dalam persamaan Boltzman

$$N_t/N_o = (g_t/g_o)e^{-\Delta E/kT}$$

N_t = jumlah atom pada keadaan tereksitasi

N_o = jumlah atom pada keadaan dasar

G_t/g_o = rasio keadaan kuantum pada keadaan dasar dan tereksitasi

ΔE = selisih energi (erg)

K = tetapan Boltzman ($1,38 \times 10^{-16}$ energi/K)

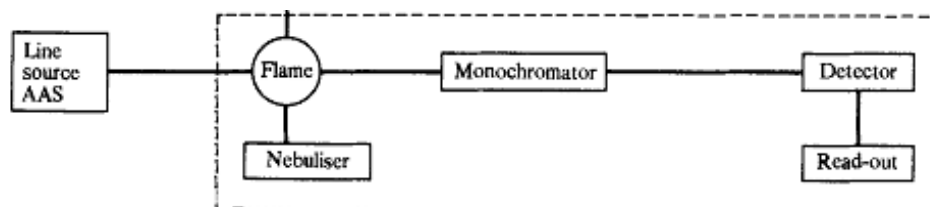
T = temperatur (K)

2. PENGUKURAN ABSORBAN PADA SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM

Ditinjau dari hubungan antara konsentrasi dan absorbansi, maka hukum Lambert Beer dapat digunakan jika sumber sinar adalah sinar monokromatis. Hukum Lambert-Beer menyatakan bahwa absorbansi berbanding lurus dengan panjang nyala yang dilalui sinar dan konsentrasi uap atom dalam nyala. Kedua variable ini sulit ditentukan tetapi panjang nyala dapat dibuat konstan sehingga absorbansi hanya berbanding langsung dengan konsentrasi analit dalam larutan sampel.

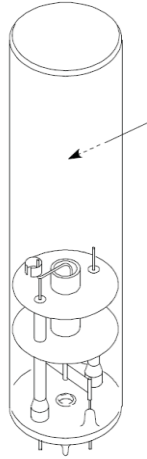
3. INSTRUMENTASI AAS

Sistem peralatan spektrofotomer serapan atom dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Instrumentasi AAS

a) sumber sinar



Sumber sinar dalam AAS biasanya adalah Hollow Cathode Lamp (HCL). Lampu ini merupakan sumber radiasi dengan spectra yang tajam dan mengemisikan gelombang monokromatis. Lampu ini terdiri dari katoda cekung yang silindris yang terbuat dari unsur yang akan ditentukan atau campurannya (alloy) dan anoda yang terbuat dari tungsten.

Elektroda-elektroda ini berada dalam tabung gelas dengan jendela quartz karena panjang gelombang emisinya sering berada pada daerah ultraviolet. Tabung gelas tersebut dibuat bertekanan rendah dan diisi dengan gas inert Ar atau Ne. Beda voltase yang cukup tinggi dikenakan pada kedua elektroda tersebut sehingga atom gas pada anoda terionisasi.

Ion positif ini dipercepat ke arah katoda dan ketika menabrak katoda menyebabkan beberapa logam pada katoda terpental dan berubah menjadi uap. Atom yang teruapkan ini, karena tabrakan dengan ion gas yang berenergi tinggi, tereksitasi ke tingkat energi elektron yang lebih tinggi, dan ketika kembali ke keadaan dasar atom-atom tersebut memancarkan sinar dengan λ yang karakteristik untuk unsur katoda tersebut. Berkas sinar yang diemisikan bergerak melalui nyala dan berkas dengan λ tertentu yang dipilih dengan monokromator akan diserap oleh uap atom yang ada dalam nyala yang berasal dari sampel. Sinar yang diabsorpsi paling kuat biasanya adalah sinar yang berasal dari transisi elektron ke tingkat eksitasi terendah. Sinar ini disebut garis resonansi.

Sumber sinar yang lain adalah Electrode Discharge Lamp. Lampu ini mempunyai prinsip kerja hampir sama dengan HCL, tetapi mempunyai output radiasi lebih tinggi dan biasanya digunakan untuk analisis unsur-unsur As dan Se,

karena lampu HCL untuk unsur-unsur ini mempunyai sinyal yang lemah dan tidak stabil.

b) Tempat sampel

Sampel yang akan dianalisis dengan AAS harus diuraikan menjadi atom-atom netral yang masih dalam keadaan dasar (*ground state*). Ada berbagai macam alat yang dapat digunakan untuk mengubah suatu sampel menjadi uap atom-atom yaitu dengan nyala (flame) dan dengan tanpa nyala (flameless).

- Nyala

Nyala digunakan untuk mengubah sampel yang berupa padatan atau cairan menjadi bentuk uap atomnya. Suhu yang dapat dicapai oleh nyala tergantung pada gas-gas yang digunakan, misalkan untuk gas batubara-udara dengan suhu sekitar 1800°C, gas alam udara 1700°C, udara-asetilen 2200°C, dan gas asetilen-dinitrogen oksida (N₂O) sebesar 3000°C. Berikut ini disajikan kondisi AAS untuk analisis beberapa logam pada tabel 2.

Tabel 2. Kondisi AAS untuk beberapa logam

Logam	λ (nm)	Tipe nyala	Kisaran kerja ($\mu\text{g/mL}$)	Batas deteksi ($\mu\text{g/mL}$)
Ag	328,1	UA	1-5	0,002
Au	242,8	UA	5-20	0,009
Cd	228,8	UA	0,5-2	0,0007
Fe	248,3	UA	2,5-60	0,006
K	766,5	UP	0,5-2	0,002
Ni	232,10	UA	3-12	0,008
Pb	217	UA	5-20	0,015
Si	251,6	NA	70-280	0,2
Ti	364,3	NA	60-240	0,050
Mg	285,2	UA	0,1-0,4	0,0002
Na	589	UP	0,15-0,6	0,0002

Keterangan: UA: udara-asetilen, UH: udara-hidrogen, NA: N₂O (dinitrogen oksida)-asetilen, UP: udara-propana

- Tanpa nyala (fameless)

Teknik atomisasi tanpa nyala dapat dilakukan dengan tungku dari grafit. Sejumlah sampel diambil sedikit lalu diletakkan dalam tabung grafit, kemudian tabung tersebut dipanaskan dengan system elektrik dengan cara melewatkan arus listrik pada grafit. Akibat pemanasan ini, maka zat yang akan dianalisis berubah menjadi atom-atom netral dan pada fraksi atom ini dilewatkan suatu sinar yang berasal dari lampu katoda berongga sehingga terjadilah penyerapan energi sinar yang memenuhi kaidah analisis kuantitatif.

c) Monokromator

Monokromator pada AAS dimaksudkan untuk memisahkan dan memilih panjang gelombang yang digunakan dalam analisis. Disamping sistem optik, dalam monokromator juga terdapat suatu alat yang digunakan untuk memisahkan radiasi resonansi dan continue yang disebut *chopper*.

d) Detektor

Detektor digunakan untuk mengukur intensitas cahaya yang melalui tempat pengamatan. Biasanya digunakan tabung penggandaan foton (*photomultiplier tube*).

e) Readout

Readout merupakan suatu alat penunjuk atau dapat juga diartikan sebagai sistem pencatatan hasil. Pencatatan hasil dilakukan oleh suatu alat yang telah terkalibrasi untuk pembacaan suatu transmisi atau absorpsi. Hasil pembacaan dapat berupa angka atau berupa kurva dari suatu recorder yang menggambarkan absorbansi atau intensitas emisi.

4. ANALISIS KUANTITATIF DENGAN AAS

Terdapat beberapa metode kuantifikasi hasil analisis dengan metode AAS, diantaranya:

a) Metode kurva baku (kurva kalibrasi)

Kurva kalibrasi dalam AAS dibuat dengan memasukkan sejumlah tertentu konsentrasi larutan dalam sistem dilanjutkan pengukuran. Kurva kalibrasi memuat hubungan linier antara absorbansi (A) dengan konsentrasi analit. Disarankan absorbansi larutan sampel tidak melebihi absorbansi baku tertinggi dan tidak kurang dari absorbansi baku terendah (absorbansi sampel harus terletak pada kisaran absorbansi kurva kalibrasi). Jika absorbansi sampel terletak diluar kisaran absorbansi kurva kalibrasi maka dilakukan pengenceran atau pemekatan.

b) Metode perbandingan langsung

Cara ini hanya boleh dilakukan jika telah diketahui bahwa kurva standar hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi merupakan garis lurus dan melewati titik nol. Cara yang dikerjakan yaitu mengukur absorbansi larutan baku (A_b) dengan konsentrasi tertentu (C_b) pada satu konsentrasi saja, lalu dibaca juga absorbansi larutan sampel (A_s).

Kadar sampel dihitung dengan rumus:

$$C_s = \frac{A_s}{A_b} \times C_b$$

c) Metode standar adisi

Metode ini digunakan untuk menghindari gangguan-gangguan baik gangguan kimia atau gangguan spektra. Prosedur metode ini melibatkan pengukuran absorbansi dengan AAS, selanjutnya sejumlah kecil standar (S_x) ditambahkan pada sampel dan diukur absorbansinya ($S+S_x$). Langkah penambahan standar ini diulangi dengan menggunakan konsentrasi standar

S_x yang berbeda (S_{x1} , S_{x2} , S_{x3} , dst) dan dilanjutkan dengan pembacaan absorbansinya. Proses penambahan standar ini disebut dengan *spiking*.

5. GANGGUAN PADA AAS

Yang dimaksud dengan gangguan-gangguan (*interference*) adalah peristiwa-peristiwa yang menyebabkan pembacaan absorbansi unsur yang dianalisis menjadi lebih kecil atau lebih besar dari nilai yang sesuai dengan konsentrasinya dalam sampel.

a) Gangguan Kimia (*Chemical Interferences*)

Gangguan kimia dapat terjadi jika logam yang dianalisa akan bereaksi dengan kation/ anion yang ada dalam larutan membentuk senyawa yang sukar diatomkan. Gangguan ini terjadi karena terbentuknya garam-garam yang punya titik lebur lebih besar daripada logam yang dianalisis, sehingga pada kondisi T *atomizer* (pada saat atomisasi) tidak terbentuk atom-atom sesuai yang dikehendaki.

Contoh: pada analisis Ca akan terganggu oleh adanya pospat atau sulfat

Cara mencegah gangguan kimia:

- Penggunaan nyala api dengan suhu lebih tinggi sehingga mampu mengatomisasi garam yang terbentuk
- Penambahan zat kimia (*releasing agent*) sehingga pembentukan garam dapat dicegah. Contoh: pada analisis Ca dengan adanya pengganggu fosfat, maka ditambahkan zat *releasing agent* yakni La sehingga pembentukan $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ dapat dicegah.

b) Gangguan Ionisasi (*Ionization Interferences*)

Gangguan ionisasi terjadi saat analisis unsur-unsur yang mudah menjadi ion (alkali, alkali tanah). Cara mengatasi gangguan jenis ini adalah ditambah zat X

yang mudah menjadi ion agar elektron yang dihasilkan mampu menetralkan ion yang terbentuk karena proses ionisasi.

c) Gangguan matriks (*Matrix Interferences*)

Gangguan matriks terjadi karena:

- Larutan cuplikan mengandung unsur yang dianalisa dan logam-logam (Ti, W, Zr) yang membentuk oksida logam.
- Perbedaan sifat kimia (berat jenis, kerapatan, viskositas, tegangan permukaan) antara larutan sampel dengan standar. Cara mengatasi gangguan ini adalah dengan mengencerkan larutan sampel hingga sifat fisiknya sama dengan larutan standar, kalibrasi menggunakan metode standar adisi sehingga matriks larutan sampel dan standar sama.
- Hilangnya unsur yang dianalisa menjadi senyawa garam volatil pada T dibawah T atomisasi. Gangguan ini dapat dicegah dengan cara: ditambah *chemical modifier* yang dapat menghambat atomisasi, digunakan suhu atomisasi yang rendah dengan mengubah unsur tersebut menjadi senyawa hidrida.
- Beberapa unsur membentuk senyawa yang sangat stabil yang sulit diatomkan.

d) Gangguan emisi (*Emission Interferences*)

Pada konsentrasi analit yang tinggi, metode AAS untuk unsur-unsur yang memiliki emisi tinggi terkadang menunjukkan presisi yang lemah. Contohnya adalah barium pada flame $N_2O-C_2H_2$. Gangguan terjadi karena gangguan elektronik dari photomultiplier. Terdapat beberapa cara menanggulangi gangguan ini yakni dengan memperkecil lebar celah, serta meningkatkan arus pada lampu.

e) Gangguan spectra (*Spectral Interferences*)

Terjadi pada unsur yang spektranya berdekatan

- Di dalam atomizer terdapat spesies lain yang menyerap radiasi pada panjang gelombang yang overlap (sangat dekat dengan spectra atom pengganggu, hanya terpisah 0,001 nm) dengan daerah panjang gelombang serapan atom unsur atom yang dianalisa. Contoh: Va ($\lambda=308,211$ nm) dan Al ($\lambda=308,215$ nm) dapat diatasi dengan menyeleksi garis resonansi Al yang lain misalnya pada $\lambda=309,27$ nm.
- Terbentuknya senyawa yang mempunyai daerah Absorbansi pada garis resonansi unsur yang akan ditentukan. Contoh: penentuan Ba (garis resonansi 553,6 nm) diganggu oleh Ca karena terbentuk Ca(OH)_2 yang menyerap radiasi pada 540-570 nm.

f) Gangguan Background (*Nonspecific interference*)

Interferensi yang terjadi pada pengukuran dengan λ pendek (kurang dari 250 nm). Penyebab antara lain:

- Serapan spesies poliatomik (molekuler)
- Absorpsi nyala api dari gas pembakar
- Hamburan radiasi oleh partikel-partikel padatan yang halus melintang terhadap cahaya pada sel absorpsi

Daftar pustaka

- Ibnu Ghalib Gandjar dan Abdul Rohman. 2012. Kimia Farmasi Analisis. Yogyakarta: Pustaka Pelajar
- Lajunen, Lauri H.J. 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. Royal Society of Chemistry
- Jeffery, G. H., et al. 1989. Textbook of Quantitative Chemical Analysis. United States: John Wiley and Sons Inc
- Mudasir, dkk. 2001. Kimia Analisis Instrumentalia I. Yogyakarta: Fakultas MIPA UGM