

## **Kegiatan Belajar 1: Ruang Lingkup Analisis Gravimetri.**

Menyusun dan menerapkan analisis sampel dengan metode gravimetri

### **Sub Capaian Pembelajaran Mata Kegiatan :**

Merancang dan melaksanakan analisis kimia sampel fasa padat mengikuti prosedur metode Gravimetri.

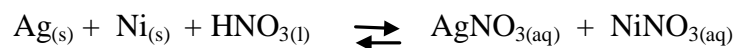
### **Pokok-pokok Materi :**

- 1.1. Metode Gravimetri dengan Pengendapan
- 1.2. Mendapatkan Partikel yang Besar dan Mudah Disaring
- 1.3. Mekanisme Pembentukan Endapan
- 1.4. Perhitungan Gravimetri

### **Uraian Materi :**

Teknik gravimetri merupakan suatu teknik analisis yang didasarkan atas pengukuran massa untuk keperluan analisis, isolasi maupun pemisahan. Proses analisis gravimetri memerlukan waktu cukup lama, tetapi digunakan alat-alat yang sederhana sehingga biaya analisis menjadi lebih murah dibandingkan dengan menggunakan instrumen. Walaupun analisis gravimetri sekarang ini jarang digunakan tetapi masih bernilai untuk keperluan khusus.

Misalnya jika dalam campuran terdapat nikel dan perak, maka campuran tersebut dapat dilarutkan dalam asam nitrat pekat sehingga kedua logam tersebut akan larut. Untuk memisahkan kedua logam tersebut, ditambahkan larutan NaCl sehingga perak akan mengendap sebagai perak klorida dan nikelnya lebih larut dalam air dapat dipisahkan dengan cara penyaringan sebagai nikel klorida dan nikel nitrat. Sekarang pengukuran nikel dengan instrumental akan lebih akurat daripada sebelumnya karena sudah dipisahkan dari pengganggu (interferen).



Endapan AgCl merupakan endapan yang basah kemungkinan masih mengandung sejumlah kecil nikel sehingga perlu pencucian dan pemanasan untuk memudahkan penimbangan. Karena hasil akhir dari analisis gravimetri adalah

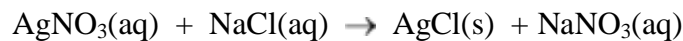
massa, maka untuk mendapatkan validitas hasil perlu dilakukan kalibrasi neraca. Untuk mengetahui cara kalibrasi neraca analitik, silahkan lihat modul terkait.

Terdapat beberapa macam metode analisis gravimetri, yaitu :

Secara konvensional :

1. Metode pengendapan, analit dipisahkan dari larutan sampel sebagai endapan dan diubah menjadi senyawa yang diketahui komposisinya dan dapat ditimbang.

Contoh : Penentuan  $\text{Cl}^-$  pada  $\text{NaCl}$  diendapkan sebagai  $\text{AgCl}$



2. Metode penguapan, analit dipisahkan dari konstituen lain dalam sampel dengan diubah menjadi gas yang diketahui komposisinya. Berdasarkan massa gas ini maka konsentrasi analit dapat dihitung.

Contoh : Penentuan kadar air atau kadar abu dalam bahan makanan.

Sebanyak 2,0000 gram cuplikan bahan makanan dipanaskan di dalam oven pada suhu  $105^\circ\text{C}$ , didinginkan dalam desikator, dan ditimbang. Pekerjaan diatas dilakukan berulang hingga massanya konstan (perbedaan massa maksimal  $4 \times 10^{-4}$  gram). Setelah konstan, massanya 1,2356 gram. Hitung berapa kadar air yang terkandung di dalam sampel.

$$\text{Kadar air} = \frac{2,0000 - 1,2356}{2,0000} \times 100\%$$

$$= 38,22 \%$$

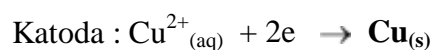
3. Gravimetri Partikulat, analit dipisahkan dari matrik dengan penyaringan atau ekstraksi.

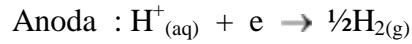
Contoh : Penentuan total padatan tersuspensi.

4. Elektrogravimetri, sampel yang akan dianalisis ditempatkan di dalam sel elektrolisa. Setelah dilakukan elektrolisis, hasilnya berupa deposit logam pada katoda dan selanjutnya ditimbang.

Contoh : Penentuan  $\text{Cu}$  dalam larutan pada suasana asam menggunakan katoda

Pt.



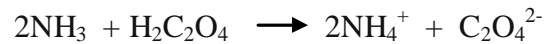


Termogravimetri, metode untuk menentukan produk dari dekomposisi termal untuk memantau massa sampel sebagai fungsi temperatur sehingga perubahan massa setiap saat dapat disajikan dalam sebuah grafik.

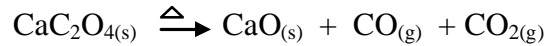
### 1.1. Metode Gravimetri dengan Pengendapan

Pada gravimetri pengendapan, suatu analit diubah menjadi endapan, kemudian endapan tersebut disaring, dicuci hingga bebas pengotor, diubah menjadi bentuk yang diketahui komposisinya, dipanaskan atau dipijarkan, dan ditimbang.

Sebagai contoh penentuan kalsium dalam air alam yang direkomendasikan oleh AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Ke dalam larutan sampel ditambahkan asam oksalat berlebih kemudian ditambahkan amonia sebagai penetral sehingga kalsium dalam sampel mengendap sempurna sebagai kalsium oksalat.



Endapan disaring menggunakan cawan penyaring yang sudah ditimbang kemudian dikeringkan dan dipanaskan. Pada prose ini akan mengubah endapan menjadi kalsium oksida.



Setelah didinginkan endapan ditimbang dan massa kalsium oksida ditentukan sehingga konsentrasi kalsium dalam air dapat dihitung.

#### Contoh :

Kalsium dalam 200 mL sampel air alam ditentukan dengan pengendapan sebagai  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Endapan disaring, dicuci dan dipanaskan dalam cawan yang massa kosongnya 26,6002 g. Massa cawan + CaO adalah 26, 7134 g. Hitung konsentrasi (dalam gram per 100 mL) Ca dalam air alam.

Mr CaO = 56,077 dan Ar Ca = 40,078

#### Perhitungan :

Massa CaO = 26.7134 g – 26,06002 g = 0,1132 g

Jumlah mol Ca dalam sampel sesuai jumlah mol CaO atau

$$\text{Jumlah Ca} = 0,1132 \text{ g CaO} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56,077 \text{ g CaO}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{\text{mol CaO}}$$

$$= 2,0186 \times 10^{-3} \text{ molCa}$$

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi Ca} &= \frac{2,0186 \times 10^{-3} \text{ molCa} \times 40,078 \text{ gCa/molCa}}{200 \text{ mL sampel}} \\ &= 0,04045 \text{ g/100 mL} \end{aligned}$$

Syarat-syarat yang harus dipenuhi untuk analit yang diendapkan cara gravimetri dengan pengendapan adalah :

1. Endapan yang terbentuk harus mudah disaring dan dicuci sehingga bebas dari kontaminan.
2. Kelarutan zat yang dibuat endapan harus rendah sehingga tidak hilang pada saat pengendapan dan pencucian
3. Tidak reaktif dengan konstituen atmosfer
4. Diketahui komposisi kimianya setelah pengeringan atau pemijaran.

## 1.2. Mendapatkan partikel endapan yang mudah disaring

Dalam tahap pengendapan hasil endapan yang diperoleh harus memiliki beberapa kriteria yaitu : mudah disaring dan dibersihkan dari pengotor, mempunyai kelarutan yang rendah, tidak reaktif terhadap udara, setelah dikeringkan atau dibakar memiliki komposisi yang diketahui.

Beberapa agen pengendap ada yang bekerja secara spesifik (bereaksi hanya dengan satu spesi tertentu), sedangkan agen pengendap selektif bereaksi dengan spesi-spesi tertentu.

Ukuran endapan yang dapat disaring harus memiliki ukuran yang cukup besar ( $10^{-4}$  cm) setelah melalui ukuran koloid ( $10^{-7}$ - $10^{-4}$ ) dan ion-ion dalam larutan ( $10^{-8}$  Å). Von Weimarn menemukan bahwa ukuran partikel endapan berbanding terbalik dengan kelewatjenuhan relatif dari larutan.

$$\text{kelewat jenuhan relatif (RSS)} = \frac{Q-S}{S} \dots\dots\dots 1.1$$

Q : konsentrasi spesi

S : kesetimbangan kelarutan

RSS dapat digunakan untuk memprediksi atau mengontrol endapan yang terbentuk

Bila  $RSS \gg$  endapan berbentuk koloid

Bila  $RSS \ll$  endapan berbentuk kristalin

Untuk memperoleh endapan yang besar, maka  $RSS \ll S$  (S besar dan Q kecil). S dapat diperbesar dengan cara menaikkan suhu melalui pemanasan larutan sedangkan Q diperkecil pengendapan dilakukan pada larutan encer dengan penambahan sedikit demi sedikit pereaksi disertai pengadukan.

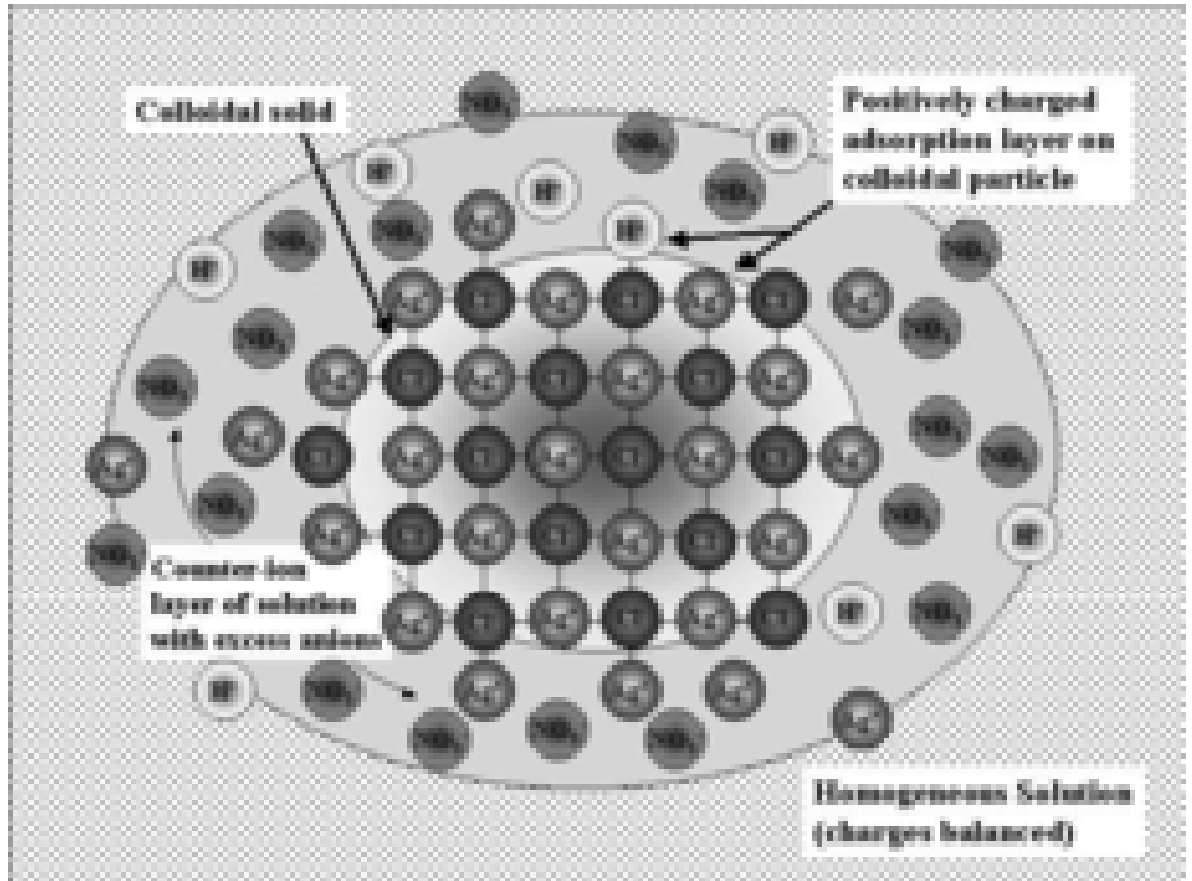
Mekanisme pembentukan endapan dimulai dari terbentuknya larutan lewat jenuh yang selanjutnya terjadi nukleasi yaitu sejumlah partikel membentuk inti mikroskopik dari fasa padat, semakin tinggi derajat lewat jenuh nukleasi akan cepat terjadi. Pembentukan nukleasi dapat terjadi secara langsung atau melalui induksi. Selanjutnya proses pengendapan merupakan kompetisi antara nukleasi pembentukan partikel besar yang dapat disaring. Apabila proses nukleasi lebih besar maka partikel berukuran kecil akan mendominasi endapan yang terbentuk. Contoh endapan koloid adalah AgCl, ukuran koloid dapat ditingkatkan melalui pemanasan, pengadukan dan penambahan elektrolit.

### 1.3. Mekanisme Pembentukan Endapan

Proses perubahan dari endapan koloid hingga dapat disaring disebut koagulasi atau aglomerasi. Beberapa koloid bila berkoagulasi, menurunkan sejumlah besar air akan menghasilkan endapan berupa gel. Endapan gel dapat bersifat liofilik/hidrofilik/emulsoid yaitu endapan yang mempunyai afinitas kuat terhadap pelarut/air misalnya  $Fe(OH)_3$ , dan dapat pula bersifat liofobik/suspensoid yaitu endapan yang mempunyai afinitas lemah terhadap pelarut/air misalnya AgCl.

Suspensi koloid akan stabil karena partikelnya bermuatan yang dihasilkan dari kation atau anion yang terikat ke permukaan partikel melalui proses adsorpsi. NaCl yang direaksikan dengan larutan  $AgNO_3$  berlebih, dalam larutan. Apabila

NaCl ditambahkan terus ke dalam larutan maka endapan akan bermuatan negatif. Lapisan adsorpsi primer dan lapisan *counter-ion* membentuk lapisan elektrik ganda yang dapat menstabilkan koloid. Proses pengendapan AgCl dari AgNO<sub>3</sub> dan NaCl dapat dilihat pada ilustrasi di bawah ini.



**Gambar 1.1.** Ilustrasi partikel koloid AgCl tersuspensi dalam larutan AgNO<sub>3</sub>  
(Sumber :Skoog, 2004)

Peptisasi koloid adalah proses koloid yang terlarut kembali ke keadaan semula yang dapat terjadi pada saat pencucian, elektrolit menghilang, dan lapisan elektrik ganda membesar. Untuk mencegah terjadi peptisasi koloid dapat dilakukan dengan cara : menggunakan elektrolit volatil, selama pencucian dapat menggantikan counter ion berlebih, elektrolit akan hilang bersama dengan pengeringan endapan, sebagai contoh endapan AgCl dapat dicuci dengan larutan HCl atau HNO<sub>3</sub>. Pengeringan pada suhu 110<sup>0</sup>C akan menghilangkan HCl.

Cara lain untuk mencegah terjadinya peptisasi koloid adalah pencernaan (*digestion*) yaitu pemanasan larutan kurang lebih satu jam setelah terjadinya endapan, yang dapat menghilangkan air yang terikat pada endapan. Selain itu proses penuaan (*aging*) dapat mencegah peptisasi koloid, yaitu dengan cara penyimpanan larutan tanpa pemanasan selama semalam dapat memberikan kesempatan pengotor keluar dari endapan.

Endapan kristalin akan meningkat melalui cara meminimalkan Q (konsentrasi ion) yaitu dengan menggunakan larutan encer, penambahan reagen perlahan-lahan yang disertai pengadukan. Hal ini lagi yaitu dengan meningkatkan S (kesetimbangan kelarutan) melalui pemanasan dan pengaturan pH, serta penceranaan untuk menghasilkan endapan yang lebih murni dan mudah disaring.

Kopresipitasi adalah peristiwa dimana senyawa yang mudah larut ikut mengendap bersama analit. Contohnya apabila larutan asam sulfat ditambahkan pada larutan  $\text{BaCl}_2$  yang mengandung sedikit nitrat, ternyata akan dihasilkan selain  $\text{BaSO}_4$  terdapat juga sedikit endapan  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Terdapat empat jenis kopresipitasi yaitu adsorpsi pada permukaan (*surface adsorption*), proses kesetimbangan (*mixed crystal formation*), Oklusi, dan kinetika pertumbuhan kristal (*mechanical entrapment*).

Terjadinya adsorpsi pada permukaan dapat dicegah dengan pencernaan, pencucian dengan elektrolit volatil, dan represipitasi atau prepipitasi ganda yang mana cara ini efektif untuk mengatasi kopresipitasi pada endapan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  yang terkontaminasi oleh Zn, Cd, dan Mn.

Proses kesetimbangan terjadi manakala satu dari ion yang terdapat pada kisi kristal endapan digantikan oleh ion lain yang memiliki muatan dan ukuran yang hampir sama. Kehadiran ion-ion serupa ini dapat menggantikan analit yang akan ditentukan di dalam kisi kristal selama proses pengendapan. Sebagai contoh pada penentuan kadar sulfat melalui pembentukan endapan  $\text{BaSO}_4$  kehadiran ion Pb atau Sr endapan mengandung pula  $\text{PbSO}_4$  dan  $\text{SrSO}_4$ . Cara pencegahannya adalah mengganti agen pengendap yang tidak menghasilkan pembentukan campuran kristal.

Oklusi dapat terjadi pada saat pertumbuhan kristal berlangsung cepat, ion-ion asing pada counter-ion akan terperangkap dalam kisi kristal yang tumbuh. Jika

pertumbuhan kristal begitu cepat counter-ion tidak memiliki waktu untuk terlepas dari permukaan.

Pada kinetika pertumbuhan kristal beberapa kristal yang tumbuh berdekatan sehingga merangkap molekul pelarut, sedangkan proses pengeringan tidak dapat menghilangkan ion yang terperangkap pada endapan. Pencegahan oklusi dan kineka pertumbuhan kristal dilakukan dengan pertumbuhan kristal diperlambat sehingga kondisi lewat jenuh jadi rendah. Selain itu dengan pencernaan dan represipitasi yang dilakukan pada suhu tinggi dapat membuka kantong perangkap yang memberikan kesempatan larutan keluar.

#### 1.4. Perhitungan Gravimetri

Stoikiometri menjadi dasar dalam perhitungan dalam analisis gravimetri. Faktor stoikiometri berdasarkan pada jumlah mol analit yang terdapat dalam endapan yang ditimbang.

$$\text{Faktor gravimetri} : \frac{\text{mol analit dalam endapan} \times \text{Mr analit}}{\text{Mr endapan}}$$

Ketelitian dalam penimbangan endapan analit yang dikehendaki sangat diperlukan, selanjutnya lakukan perhitungan kadar analit

$$\% \text{ Analit} = \frac{\text{berat analit}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

Endapan analit biasanya mengandung juga unsur lain, maka berat analit ditentukan dengan faktor gravimetri.

Beberapa faktor gravimetri dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 1.1. Beberapa faktor gravimetri

Zat yang ditimbang	Zat yang dicari	Faktor
AgCl	Cl	$\frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}}$
BaSO <sub>4</sub>	S	$\frac{\text{S}}{\text{BaSO}_4}$
BaSO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	$\frac{\text{SO}_3}{\text{BaSO}_4}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	$\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$