

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Pencemaran Udara

Berdasarkan keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (KEPMEN KLH) No. Kep.02/Men-KLH/1988, yang dimaksudkan dengan pencemaran udara adalah masuk atau dimasukkannya makhluk hidup, zat, energi dan atau komponen lain ke udara dan atau berubahnya tatanan udara oleh kegiatan manusia atau proses alam sehingga kualitas udara turun hingga ke tingkat tertentu yang menyebabkan udara menjadi kurang atau tidak dapat berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya.

Menurut Wardhana (1995), udara bersih yang dihirup hewan dan manusia merupakan gas yang tidak tampak, tidak berbau, tidak berwarna maupun berasa. Meskipun demikian, udara yang benar-benar bersih sulit didapatkan terutama di kota besar yang banyak terdapat industri dan lalu lintas yang padat. Udara yang mengandung zat pencemar dalam hal ini disebut udara tercemar. Udara yang tercemar tersebut dapat merusak lingkungan dan kehidupan manusia.

B. Timbal

Timbal atau dalam keseharian dikenal dengan nama timah hitam, dalam bahasa ilmiahnya dinamakan *plumbum*, dan logam ini disimbolkan dengan Pb. Logam ini termasuk ke dalam kelompok logam-logam golongan IV-A Tabel Periodik unsur kimia. Mempunyai nomor atom (NA) 82 dengan bobot atau berat atom (BA) 207,2 (Palar, 1994).

Komponen Pb dapat terabsorpsi oleh tubuh melalui kulit atau membran mukosa. Pb di dalam bensin, merupakan Pb organik yang membahayakan kesehatan manusia dan organisme lainnya. Logam Pb yang diemisikan lewat knalpot kendaraan bermotor akan diabsorpsi terutama melalui saluran pencernaan dan pernafasan dan dapat merupakan sumber Pb utama dalam tubuh. Logam dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui penyerapan pada

saluran pencernaan (*digesti*) atau melalui saluran pernafasan (*inhalasi*). Logam berat akan terakumulasi di dalam rambut, tulang, dan jaringan lunak. (Darmono, 2001).

Timbal yang diabsorpsi melalui saluran pencernaan didistribusikan ke dalam jaringan melalui darah. Logam ini dapat terdeteksi dalam tiga jaringan utama menjadi tiga kompartemen. Pertama, di dalam darah Pb terikat dalam sel darah merah (eritrosit) dan mempunyai waktu paruh sekitar 25-30 hari. Kedua, di dalam jaringan lunak (hati dan ginjal), mempunyai waktu paruh sekitar beberapa bulan. Dari jaringan tersebut Pb didistribusikan dan di deposit ke dalam kompartemen. Ketiga, tulang dan jaringan-jaringan keras (klasifikasi) seperti gigi, tulang rawan dan sebagainya. Hampir sekitar 90-95% Pb dalam tubuh terdapat dalam tulang, yang waktu paruhnya mencapai 30-40 tahun.

Pada manusia, Pb diekskresikan melalui air seni, tinja (feses), keringat, dan air susu ibu serta dideposit dalam rambut dan kuku. Biasanya ekskresi Pb dari tubuh sangat kecil meskipun penyerapan Pb tiap hari naik, sehingga dapat menaikkan kandungan Pb dalam tubuh.

Gejala khas dari keracunan Pb ini pada anak berbeda dengan orang dewasa. Kerusakan saraf perifer (saraf tepi) lebih mengalami kerusakan pada orang dewasa daripada kerusakan saraf pusat yang dialami oleh anak-anak.

Gejala yang terlihat :

1. Nafsu makan berkurang
2. Sakit perut dan muntah-muntah
3. Bergerak terasa kaku
4. Kelemahan
5. Sempoyongan bila bergerak
6. Koma

(Darmono, 1995)

C. Rambut sebagai Bioindikator

Beberapa elemen penting dalam tubuh diukur menggunakan rambut. Darah dan urine tidak dapat mencerminkan banyaknya level keracunan dari logam berat. Hal ini disebabkan tidak panjangnya masa tinggal logam berat ini dalam darah atau urine (Lawrence D. Wilson, 2001).

Analisis menggunakan rambut dapat mengukur kandungan nutrisi, tingkat keracunan oleh logam berat, keseimbangan antara tingkat nutrisi dan logam berat yang beracun, dan tipe metabolisme tubuh. Obat-obatan, bahan-bahan kimia, radiasi dari logam berat, dan racun biologi yang terdapat di dalam tubuh bisa ditemukan pada serat protein rambut yang tumbuh. Rambut mempunyai keuntungan karena memiliki jangka waktu memori yang cukup panjang bahkan hasil yang permanen (Lawrence D. Wilson, 2001).

Dalam tubuh manusia logam berat akan dibuang antara lain melalui rambut. Mengingat rambut lebih mencerminkan tingkat pencemaran logam berat yang telah masuk ke tubuh manusia (Kamal, 2007). Hal ini karena rambut banyak mengandung protein struktural yang tersusun oleh asam - asam amino sistin yang mengandung ikatan disulfida (- S - S -) dan sistein yang mengandung gugus sulfhidril (- SH) yang berkemampuan mengikat logam - logam berat yang masuk ke dalam tubuh. Kadar maksimum Pb yang masih dianggap aman dalam darah anak-anak sesuai dengan yang diperkenankan WHO dalam Depkes (2001) adalah 10 µg/dl darah, sedangkan untuk orang dewasa adalah 10- 25 µg/dl darah.

D. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Metode SSA berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya.

Logam-logam yang mudah diuapkan seperti Cu, Pb, Zn, Cd, pada umumnya ditentukan pada suhu rendah sedangkan untuk unsur-unsur yang tak mudah diatomisasi diperlukan suhu tinggi. Suhu tinggi dapat dicapai dengan

menggunakan suatu oksidator bersama dengan gas pembakar, contohnya atomisasi unsur seperti Al, Ti, Be jarang perlu menggunakan nyala oksiasetilena atau nyala nitrogen oksidaasetilena sedangkan untuk atomisasi unsur alkali yang membentuk refraktori harus menggunakan campuran asetilena udara (Khopkar, 1990).

Umumnya bahan bakar yang digunakan adalah propane, butane, hydrogen dan asetilen, sedangkan oksidatornya adalah udara, oksigen, N₂O dan asetilen (Khopkar, 1990).

Cara kerjanya berdasarkan penguapan larutan sampel, kemudian logam yang terkandung di dalamnya diubah menjadi atom bebas. Atom tersebut mengabsorpsi radiasi dari sumber cahaya yang dipancarkan dari lampu katoda (*hollow cathode lamp*) yang mengandung unsur yang akan ditentukan. Banyaknya penyerapan radiasi kemudian diukur pada panjang gelombang tertentu menurut jenis logamnya (Darmono, 1995).

Larutan sampel diaspirasikan ke suatu nyala dan unsur-unsur di dalam sampel diubah menjadi uap atom sehingga nyala mengandung atom unsur-unsur yang dianalisis. Beberapa di antara atom akan tereksitasi secara termal oleh nyala, tetapi 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 oleh unsur-unsur yang bersangkutan. Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorpsi oleh atom dalam nyala. Absorpsi ini mengikuti hukum Lambert-Beer, yaitu serapan berbanding lurus dengan panjang nyala yang dilalui sinar dan konsentrasi uap atom dalam nyala. Kedua variabel ini sulit untuk ditentukan tetapi panjang nyala dapat dibuat konstan sehingga serapan hanya berbanding langsung dengan konsentrasi analit dalam larutan sampel. Teknik-teknik analisisnya yaitu kurva kalibrasi, standar tunggal dan kurva adisi standar (Aziz, 2007).

Aspek kuantitatif dari metode spektrofotometri diterangkan oleh hukum Lambert-Beer, yaitu:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ atau } A = a \cdot b \cdot c$$

Dimana:

A = Serapan

= Absorptivitas molar (mol/L)

a = Absorptivitas (g/L)

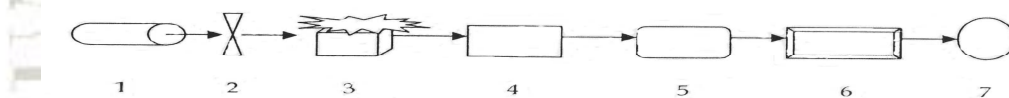
b = Tebal nyala (nm)

c = Konsentrasi (ppm)

Absorptivitas molar () dan absorptivitas (a) adalah suatu konstanta dan nilainya spesifik untuk jenis zat dan panjang gelombang tertentu, sedangkan tebal media (sel) dalam prakteknya tetap. Dengan demikian serapan suatu spesies akan merupakan fungsi linier dari konsentrasi, sehingga dengan mengukur serapan suatu spesies konsentrasinya dapat ditentukan dengan membandingkannya dengan konsentrasi larutan standar (Aziz, 2007).

Instrumentasi

Alat spektrofotometer serapan atom terdiri dari rangkaian dalam diagram skematik berikut:



Gambar 1. Diagram Spektrofotometer Serapan Atom atau SSA (Syahputra 2004 cit Aziz 2007)

Keterangan :

1. Sumber sinar	5. Detektor
2. Pemilah (<i>Chopper</i>)	6. Amplifier
3. Nyala	7. Meter atau Recorder
4. Monokromator	

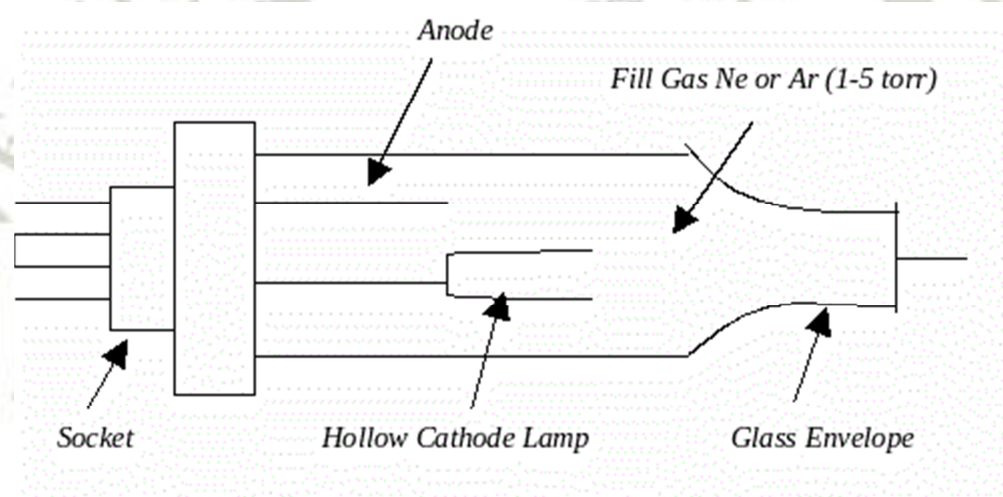
Komponen-komponen Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

1. Sumber Sinar

Sumber radiasi SSA adalah *Hollow Cathode Lamp* (HCLP). Setiap pengukuran dengan SSA, harus menggunakan *Hollow Cathode Lamp* khusus misalnya akan menentukan konsentrasi tembaga dari suatu

cuplikan. *Hollow Cathode* akan memancarkan energi radiasi yang sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron atom.

Hollow Cathode Lamp terdiri dari katoda cekung yang silindris yang terbuat dari unsur yang sama dengan yang akan dianalisis dan anoda yang terbuat dari tungsten. Dengan pemberian tegangan pada arus tertentu, logam mulai memijar dan atom-atom logam katodanya akan teruapkan dengan pemercikan. Atom akan tereksitasi kemudian mengemisikan radiasi pada panjang gelombang tertentu (Khopkar, 1990). Secara jelas dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Diagram skematik lampu katoda cekung (Khopkar, 1990)

Sumber radiasi lain yang sering dipakai adalah "*Electrodless Discharge Lamp*" lampu ini mempunyai prinsip kerja hampir sama dengan *Hollow Cathode Lamp* (lampu katoda cekung), tetapi mempunyai *output* radiasi lebih tinggi dan biasanya digunakan untuk analisis unsur-unsur As dan Se, karena lampu HCL untuk unsur-unsur ini mempunyai signal yang lemah dan tidak stabil.

2. Atomizer (sumber atomisasi)

Pada spektrofotometri nyala serapan atom, atomizer terdiri dari : *Nebuliser* (sistem pengabut) dan *Burner* (sistem pembakar), sehingga sistem atomizer biasa disebut sistem pengabut pembakar (*Burner Nebulizer System*).

- a. *Nebulizer system* ini berfungsi mengubah larutan menjadi butir-butir kabut (15-20 μm) dengan menarik larutan melalui kapiler dengan pengisapan pancaran gas bahan bakar dan gas oksidan, disemprotkan ke ruang pengabut. Partikel-partikel kabut yang halus kemudian bersama-sama aliran gas bahan bakar ke dalam nyala, sedangkan titik-titik kabut yang besar dialirkan melalui saluran pembuangan.
- b. *Burner*, yaitu suatu sistem yang di dalamnya terjadi atomisasi yaitu perubahan kabut uap garam unsur yang akan dianalisa menjadi atom-atom normal di dalam nyala.

3. Monokromator

Monokromator merupakan alat yang berfungsi untuk memisahkan radiasi yang tidak diperlukan dari spektrum radiasi lain yang dihasilkan oleh *Hollow Cathode Lamp*.

4. Detektor

Detektor merupakan alat yang mengubah energi cahaya menjadi energi listrik, yang memberikan suatu isyarat listrik berhubungan dengan daya radiasi yang diserap oleh permukaan yang peka.

4. Sistem pengolah

Sistem pengolah berfungsi untuk mengolah kuat arus dari detector menjadi besaran daya serap atom transmisi yang selanjutnya diubah menjadi data dalam sistem pembacaan.

5. Sistem pembacaan

Sistem pembacaan merupakan bagian yang menampilkan suatu angka atau gambar yang dapat dibaca oleh mata.

Ada tiga proses metode atomisasi pada SSA antara lain :

a. Atomisasi dengan nyala

Pada spektrofotometri nyala api serapan atom (FAAS = *flame atomic absorption spectrophotometry*), cuplikan disediakan dalam bentuk larutan (cairan) atau atomisasi dilakukan dengan memasukan cuplikan ke dalam nyala gas bakar. Kejadian dan transisi terjadi pada pemasukan larutan yang mengandung unsur logam M ke dalam nyala.

Populasi atom di dalam nyala bergantung pada suhu nyala, sedangkan suhu nyala bergantung pada jenis dan perbandingan gas bahan bakar dan gas oksidan. Untuk eksitasi termal jumlah atom tereksitasi ke tingkat tenaga eksitasi berada dalam kesetimbangan dengan jumlah atom pada tingkat tenaga dasar.

b. Atomisasi dengan metode penguapan (*Vapor Generation Methode*)

Metode ini digunakan untuk sembilan unsur yaitu As, Bi, Sn, Se, Te, Ge, dan Hg. Metode ini menggunakan beberapa pereaksi kimia dalam prosedur atomisasinya, sehingga logam yang akan dianalisis dalam larutan cuplikan dalam bentuk molekuler sederhana kecuali untuk Hg dalam bentuk atom-atom bebas.

c. Atom dengan *furnace* (*furnace atomisasi*)

Atomisasi dengan tanur (*Furnace Atomization*) dengan mengukur batang listrik pada karbon (*CRA : Carbon Red Atomizer*) yang biasanya berbentuk tabung grafit. Cuplikan diletakan pada tabung grafit dan arus listrik dialirkan melalui tabung tersebut, kemudian tabung dipanaskan sampai suhu yang tinggi sehingga cuplikan akan teratomisasi. Suhu tabung grafit dapat dinaikan dengan cara menaikkan arus listrik sehingga suhu optimum untuk setiap unsur yang ditentukan dapat dicapai dengan mudah.

Adapun langkah-langkah atomisasi adalah sebagai berikut :

a. Pengeringan (*drying*)

Pada langkah ini arus kira-kira 5-20 mA sampai diperoleh suhu cuplikan kira-kira 100°C, sehingga terjadi penguapan air yang terkandung oleh cuplikan.

b. Pengabuan (*ashing*)

Pada langkah ini suhu tabung dinaikkan sampai terjadi dekomposisi dan penguapan senyawa organik yang terkandung di dalam cuplikan dan tinggal garam-garam anorganik.

c. Atomisasi (*atomizing*)

Pada langkah ini suhu dinaikkan sampai dicapai suhu optimum untuk atomisasi.

Gangguan pada spektrofotometri serapan atom (SSA)

Berbagai faktor dapat mempengaruhi pancaran nyala suatu unsur tertentu dan menyebabkan gangguan pada penetapan konsentrasi unsur.

1. Gangguan fisik alat

Gangguan fisik adalah semua parameter yang dapat mempengaruhi kecepatan sampel sampai ke nyala dan sempurnanya atomisasi. Parameter-parameter tersebut adalah kecepatan alir gas, berubahnya viskositas sampel akibat temperatur nyala. Gangguan ini biasanya dikompensasi dengan lebih sering membuat kalibrasi atau standarisasi.

2. Gangguan ionisasi

Gangguan ionisasi ini biasa terjadi pada unsur-unsur alkali tanah dan beberapa unsur yang lain. Karena unsur-unsur tersebut mudah terionisasi dalam nyala. Dalam analisis dengan SSA yang diukur adalah emisi dan serapan atom yang tak terionisasi. Oleh sebab itu dengan adanya atom-atom yang terionisasi dalam nyala akan mengakibatkan sinyal yang ditangkap detektor menjadi berkurang. Namun demikian gangguan ini bukan gangguan yang sifatnya serius, karena hanya sensitifitas dan linearitasnya saja yang terganggu. Gangguan ini dapat diatasi dengan menambahkan unsur-unsur yang mudah terionisasi ke dalam sampel sehingga akan menahan proses ionisasi dari unsur yang dianalisis.

3. Gangguan akibat pembentukan senyawa refraktori

Gangguan ini dapat diakibatkan oleh reaksi antara analit dengan senyawa kimia, biasanya anion, yang ada dalam larutan sampel sehingga terbentuk senyawa yang tahan panas (*refractory*). Gangguan ini hanya dapat diatasi dengan menaikkan temperatur nyala, sehingga nyala yang umum digunakan dalam kasus semacam ini adalah nitrous oksida-asetilen.

4. Gangguan matriks cuplikan

Gangguan matriks cuplikan yang mempengaruhi jumlah banyaknya cuplikan mencapai nyala misalnya viskositas, berat jenis, dan tekanan uap.

Validasi metode analisis

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya (Harmita, 2004).

Harmita (2004) menyatakan bahwa beberapa parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam validasi metode analisis adalah :

1. Kecepatan (*accuracy*)

Kecermatan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Kecermatan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Untuk mencapai kecermatan yang tinggi hanya dapat dilakukan dengan cara menggunakan peralatan yang sudah dikalibrasi, menggunakan pereaksi dan pelarut yang baik, pengontrolan suhu, dan pelaksanaannya yang cermat, taat asas sesuai prosedur.

Perhitungan perolehan kembali dapat ditetapkan dengan rumus sebagai berikut:

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{\text{Kadar terukur}}{\text{Kadar sebenarnya}} \times 100\%$$

2. Keseksamaan (*precision*)

Keseksamaan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen.

Keseksamaan diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif. Keseksamaan dapat dinyatakan sebagai keterulangan (*repeatability*)

atau ketertiruan (*reproducibility*). Keterulangan adalah keseksamaan metode jika dilakukan berulang kali oleh analis yang sama pada kondisi sama dan dalam interval waktu yang pendek. Keterulangan adalah keseksamaan dinilai melalui pelaksanaan penetapan terpisah lengkap terhadap sampel-sampel identik yang terpisah dari *batch* yang sama, jadi memberikan ukuran keseksamaan pada kondisi yang normal. Ketertiruan adalah keseksamaan metode jika dikerjakan pada kondisi yang berbeda. Kriteria seksama yang diberikan jika metode memberikan simpangan baku relatif atau koefisien variasi 2% atau kurang. Tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium.

Keseksamaan dapat dihitung dengan cara sebagai berikut:

- a. Hasil analisis adalah $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_n$

Maka simpangan bakunya adalah:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

- b. Simpang baku relatif atau koefisien variasi (KV) adalah:

$$RSD \% = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

3. Linearitas dan Rentang

Linearitas adalah kemampuan metode analisis yang memberikan respon yang secara langsung atau dengan bantuan transformasi matematik yang baik, proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Rentang metode adalah pernyataan batas terendah dan tertinggi analit yang sudah ditunjukkan dapat ditetapkan dengan kecermatan, keseksamaan, dan linearitas yang dapat diterima.

Linearitas biasanya dinyatakan dalam istilah variasi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematik data yang diperoleh dari hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Pengujian matematik dalam pengujian linearitas adalah melalui persamaan garis lurus dengan metode kuadrat terkecil antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit.

Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi r pada analisis regresi linier $Y = a + bX$. Hubungan linier yang ideal dicapai jika $r = +1$ atau -1 bergantung pada arah garis. Nilai a menunjukkan kepekaan analisis terutama instrument yang digunakan.

4. Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi

Batas deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Batas deteksi merupakan parameter uji batas.

Batas kuantitas merupakan parameter pada analisis sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih memenuhi kriteria cermat dan seksama.