

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Air

Sekitar 70% permukaan bumi diselimuti oleh air. Oleh karena itu, air dapat dikatakan sebagai bagian yang esensial dari sistem kehidupan (Manahan, 1994). Air merupakan zat yang penting dalam kehidupan makhluk hidup di dunia ini, dari hewan yang berspesies terendah sampai yang tertinggi, juga manusia dan tanaman. Apabila air sudah tercemar logam-logam yang berbahaya akan mengakibatkan hal-hal yang buruk bagi kehidupan (Darmono, 1995).

Air minum adalah air yang digunakan untuk dikonsumsi manusia. Menurut departemen kesehatan, syarat-syarat air minum tidak berasa, tidak berbau, tidak berwarna, tidak mengandung mikroorganisme berbahaya dan tidak mengandung logam berat. Air minum adalah air yang melalui proses pengolahan ataupun tanpa proses pengolahan yang memenuhi syarat kesehatan dan dapat langsung diminum (Anonim, 2002).

Agar air minum tidak menyebabkan penyakit, maka air tersebut hendaknya diusahakan mendekati persyaratan tersebut. Air yang sehat harus mempunyai persyaratan sebagai berikut :

1. Syarat fisik

Persyaratan fisik untuk air minum yang sehat adalah bening (tak berwarna), tidak berasa, suhu di bawah suhu di luarnya, sehingga dalam kehidupan sehari-hari cara mengenal air yang memenuhi persyaratan fisik ini tidak sukar

2. Syarat bakteriologis

Air untuk keperluan minum yang sehat harus bebas dari segala bakteri, terutama bakteri yang patogen. Cara untuk mengetahui apakah air minum terkontaminasi oleh bakteri pathogen adalah dengan pemeriksaan sampel (contoh) air tersebut, bila dari pemeriksaan 100 ml air terdapat

kurang dari 4 bakteri *Escherichia coli* maka air tersebut sudah memenuhi syarat kesehatan.

3. Syarat kimia

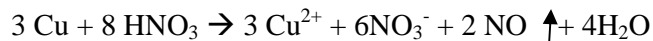
Air minum yang sehat harus mengandung zat-zat tertentu di dalam jumlah yang tertentu pula. Kekurangan atau lebih salah satu zat kimia di dalam air, akan menyebabkan gangguan fisiologis pada manusia.

Sesuai dengan prinsip teknologi tepat guna di pedesaan, maka air minum yang berasal dari mata air dan sumur dalam, dapat diterima sebagai air yang sehat dan memenuhi ketiga persyaratan tersebut di atas, asalkan tidak tercemar oleh kotoran-kotoran terutama kotoran manusia dan hewan. Oleh karena itu mata air atau sumur yang ada di pedesaan harus mendapatkan pengawasan agar tidak dicemari oleh penduduk yang menggunakan air tersebut (Notoatmodjo, 1991: 153-154).

Penurunan kualitas air ini diakibatkan oleh adanya zat pencemar, baik berupa komponen organik maupun anorganik. Komponen anorganik diantaranya adalah logam berat yang berbahaya. Toksikan yang sangat berbahaya umumnya berasal dari buangan industri yang melibatkan logam berat (Hg, Cd, Pb, Cu, dan Cr) dalam proses produksinya. Logam-logam berat tersebut diketahui dapat mengumpul di dalam tubuh organisme, dan tetap tinggal dalam tubuh dalam jangka waktu yang lama sebagai racun yang terakumulasi (Palar, 2008).

B. Tembaga

Tembaga (Cu) adalah logam yang berwarna merah muda, yang lunak, dapat ditempa, dan liat. Tembaga melebur pada 1083°C . Karena potensial elektroda standarnya adalah positif (+0,43 V untuk pasangan Cu/Cu^{2+}). Tembaga tak larut dalam asam klorida dan asam sulfat encer, meskipun dengan adanya oksigen tembaga dapat larut sedikit. Dengan asam nitrat yang pekat (8M) logam ini dapat larut dengan mudah (Shevla, 1990).



(Shevla, 1990)

Secara kimia, senyawa-senyawa yang dibentuk oleh logam Cu (tembaga) mempunyai bilangan valensi +1 dan +2. Berdasarkan pada bilangan valensi yang dibawanya, logam Cu dinamakan Cupro untuk yang bervalensi +1 dan Cupry untuk yang bervalensi +2.

Secara fisika, logam Cu (tembaga) digolongkan ke dalam kelompok logam-logam penghantar listrik yang baik. Cu merupakan penghantar listrik terbaik setelah perak (argentum- Ag). Karena itu, logam Cu banyak digunakan dalam bidang elektronika atau perlistrikan.

Sesuai dengan sifat kelogamannya, Cu dapat membentuk alloy dengan bermacam-macam logam. Alloy-alloy yang dibentuk dengan logam-logam lain itu digunakan secara luas sesuai dengan sifat alloy yang membentuknya (Palar, 2008).

Tembaga merupakan logam berat yang berbahaya dan sering mencemari lingkungan yang dapat menurunkan kualitas air. Logam berat ini diketahui dapat mengumpul di dalam tubuh organisme, dan tetap tinggal dalam tubuh dalam jangka waktu yang lama sebagai racun yang terakumulasi.

Tembaga merupakan satu unsur yang penting dan berguna untuk metabolisme. Konsentrasi dari batas unsur ini dapat menimbulkan rasa pada air bervariasi antara 1-5 mg/L. Konsentrasi 1 mg/L merupakan batas konsentrasi tertinggi untuk mencegah timbulnya rasa yang tidak menyenangkan. Dalam jumlah kecil Cu diperlukan untuk pembentukan sel-sel darah merah, namun dalam jumlah besar dapat menyebabkan rasa tidak enak di lidah, selain dapat menyebabkan kerusakan pada hati (Sutrisno, 2002).

Pada manusia, keracunan Cu secara kronis dapat dilihat dengan timbulnya penyakit Wilson dan Kinsky. Gejala dari penyakit Wilson ini adalah terjadi *hepatic cirrhosis*, kerusakan pada otak, dan demyelinasi. Serta terjadi penurunan kerja ginjal dan pengendapan Cu dalam kornea mata.

Penyakit Kinsky dapat diketahui dengan terbentuknya rambut yang kaku dan berwarna kemerahan pada penderita (Palar, 2008).

Penyerapan Cu ke dalam darah dapat terjadi pada kondisi asam yang terdapat dalam asam lambung. Pada saat proses penyerapan bahan makanan yang telah diolah pada lambung oleh darah. Cu yang ada turut terserap oleh darah. Dalam darah, Cu terdapat dalam dua bentuk ionisasi yaitu Cu dan Cu^{++} . Apabila jumlah Cu dalam kedua bentuk itu yang terserap berada dalam jumlah normal (berada pada titik keseimbangan dengan kebutuhan tubuh), maka sekitar 93% dari serum-Cu berada dalam seruloplasma dan 7% lainnya berada dalam fraksi-fraksi albumin dan asam amino. SerumCu-albumin ditransfortasikan ke dalam jaringan-jaringan tubuh. Cu juga berikatan dengan SDM (sel darah merah) sebagai eritocuprein yaitu sekitar 60% SDM-Cu. Sedangkan sisanya merupakan fraksi-fraksi yang labil. Darah selanjutnya akan membawa Cu ke dalam hati. Hati merupakan tempat penyimpanan Cu yang paling besar yang diterima dari fraksi serum Cu-albumin. Dari hati, Cu dikirimkan ke dalam kandung empedu. Dari empedu Cu dikeluarkan ke usus untuk selanjutnya dibuang melalui feses (Palar: 2008).

Konsentrasi standar maksimum yang ditetapkan oleh Dep. Kes. R.I. untuk Cu ini adalah sebesar 0,05 mg/L untuk batas maksimal yang dianjurkan, dan sebesar 1,5 mg/L sebagai batas maksimal yang diperbolehkan (Sutrisno, 2002). Menurut Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor : 416/MENKES/PER/IX/ 1990 Tanggal : 3 September 1990 tentang persyaratan kualitas air minum menyatakan bahwa kadar maksimum tembaga yang diperbolehkan dalam air minum sebanyak 1,0 mg/L (Anonim,1990).

C. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Metode SSA adalah salah satu metode analisis yang didasarkan pada proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat dasar (*ground state*) dan pada absorpsi cahaya atom. Atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Cahaya pada panjang gelombang tertentu mempunyai cukup energi untuk

mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik (Khopkar, 1990:272)

Metode analisis ini sangat selektif karena frekuensi radiasi yang diserap adalah karakteristik untuk setiap unsur. Radiasi yang diserap ini adalah radiasi resonansi, yaitu radiasi yang berasal dari *de-eksitasi* atom dari tingkat tenaga eksitasi (*excited state*) ke tingkat tenaga dasar (*ground state*). Pada spektrofotometer serapan atom, lampu katode rongga (*Hollow Cathode Lamp*) digunakan sebagai sumber radiasi resonansi yang diberikan dan lampu ini sesuai dengan unsur yang akan dianalisis (Khopkar, 1990:276-277)

Radiasi resonansi ini akan mempunyai panjang gelombang atau frekuensi yang karakteristik untuk setiap atom. Jadi pada metode serapan atom, atomisasi diusahakan agar atom-atom masih berada pada tingkat dasar sehingga masih dapat menyerap radiasi resonansi (Khopkar, 1990:278)

Logam-logam yang mudah diuapkan seperti Cu, Pb, Zn, Cd, 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 : 277).

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).

Hukum Lambert-Beer digunakan sebagai dasar analisis kuantitatif dalam spektrofotometri serapan atom. Hukum Lambert-Beer dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$I = I_0 e^{-a \cdot b \cdot c}$$

$$\text{Atau } \log I_0 / I = a \cdot b \cdot c \text{ atau } A = a \cdot b \cdot c$$

Keterangan:

I = Intensitas sinar keluar

I_0 = Intensitas sinar masuk

A = Absorbansi

a = Absorbansi molar

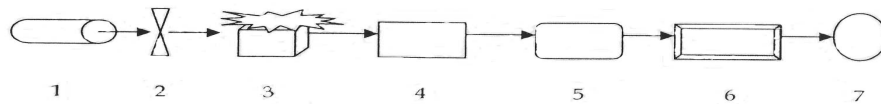
b = Panjang medium yang dilewati

c = Konsentrasi

Persamaan tersebut menunjukkan bahwa absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi pada tingkat tenaga dasar dalam nyala atau dalam sel absorbansi (Mulya & Suharman, 1995 : 113).

a. Instrumentasi

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



Gambar 1. Diagram Spektrofotometer Serapan Atom atau SSA

(Aziz, 2007)

Keterangan :

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

b. Atomisasi

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 memasukkan cuplikan ke dalam nyala gas bakar. Kejadian dan transisi terjadi pada

pemasukan larutan yang mengandung unsur logam M ke dalam nyala (Khopkar, 1990: 278).

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 (Khopkar, 1990: 279).

b) Atomisasi dengan furnace (*furnace atomization*)

Atomisasi dilakukan dengan menggunakan energi listrik pada batang karbon (*CRA= Carbon Rod Atomizer*) atau tabung karbon (*CTA= Carbon Tube Atomizer*). *CRA* biasanya digunakan untuk cuplikan-cuplikan yang berbentuk padatan.

Atomisasi dengan furnace adalah teknik analisis pengukuran tunggal, yaitu sejumlah volume atau sejumlah berat tertentu dari suatu cuplikan dianalisis satu kali (satu kali pengukuran), berbeda dengan metode nyala (AAFS), pada AAFS cuplikan disemprotkan secara kontinyu selama pengukuran sehingga dapat diperoleh beberapa pengukuran (Khopkar, 1990: 279)

c) 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. Atomisasi ini memberikan sensitifitas yang paling tinggi, lebih tinggi dari pada metode atomisasi dengan *grafit furnace* (Khopkar, 1990: 230)

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 didalam 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 sensitivitas 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 (Riyanto,2009).

c. Cara Kerja SSA

Setiap alat terdiri dari tiga komponen yaitu unit atomisasi, sumber radiasi, dan sistem pengukuran fotometrik. Atomisasi dapat dilakukan baik dengan nyala ataupun dengan tungku. Untuk mengubah unsur metalik menjadi uap atau hasil disosiasi diperlukan energi panas. Temperatur harus benar-benar terkendali dengan sangat hati-hati agar proses atomisasinya sempurna. Ionisasi harus dihindari dan ini dapat terjadi bila temperatur terlalu tinggi. Dengan gas etilen dan oksidator udara tekan, temperatur maksimum yang dicapai adalah 1200°C . Biasanya temperatur dinaikkan secara bertahap untuk menguapkan dan sekaligus mendisosiasi senyawa yang dianalisis (Khopkar,1990:277)

★ Bila ditinjau dari sumber radiasi, haruslah bersifat sumber yang kontinyu. Disamping itu sistem dengan penguraian optis yang sempurna diperlukan untuk memperoleh sumber sinar dengan garis absorpsi yang semonokromatis mungkin. Seperangkat sumber yang dapat memberikan garis emisi yang tajam dari suatu unsur spesifik tertentu dikenal sebagai lampu pijar *hollow cathode* (Khopkar,1990:280)

Radiasi dari lampu hidrogen atau deuterium lewat melalui sampel bersama dengan radiasi resonansi dari lampu *hollow cathode*. digunakan sistem elektronik (chopper motor) signal dari kedua sumber ini diatur perbandingannya. Radiasi dari *hollow cathode*, tidak boleh bersifat kontinyu, karena kalau kontinyu sulit sekali untuk membedakannya dari radiasi palsu yang ditransmisikan lampu. Detektor dapat diatur sedemikian rupa pada nilai frekuensi tertentu, sehingga tidak

memberikan respon terhadap emisi yang berasal dari eksitasi termal (Khopkar,1990:281)

D. 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. Kecermatan (*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. 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 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. Simpangan 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 blangko. Batas deteksi merupakan parameter uji batas. Batas kuantitasi merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama.

