

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Timbal

1. Karakteristik logam timbal (Pb)

Timbal atau dalam keseharian lebih dikenal dengan nama timah hitam, dalam bahasa ilmiahnya adalah plumbum (Pb). Timbal merupakan logam yang mempunyai empat bentuk isotop, berwarna kebiru-biruan atau abu-abu keperakan dengan titik leleh pada 327,5°C dan titik didih pada 1740°C di atmosfer (Gusnita, 2012). Menurut Saryan (1994) dan Palar (1994) dalam Amalia (2016) pada suhu 550 – 600°C timbal menguap dan bereaksi dengan oksigen dalam udara membentuk timbal oksida (Saryan, 1994; Palar, 2004). Secara kimiawi, timbal mempunyai titik uap yang rendah dan dapat menstabilkan senyawa lain sehingga berguna pada ratusan produk industri. Secara klinis, timbal merupakan bahan toksik murni, tidak ada organisme yang fungsinya bergantung pada timbal (Lubis dkk., 2013). Timbal termasuk ke dalam kelompok logam berat golongan IVA di dalam Sistem Periodik Unsur kimia. Timbal mempunyai nomor atom 82 dengan berat atom 207,2 berbentuk padat pada suhu kamar dan memiliki berat jenis sebesar 11,4/l. Timbal jarang ditemukan di alam dalam keadaan bebas, melainkan dalam bentuk senyawa dengan molekul lain, misalnya dalam bentuk $PbBr_2$ dan $PbCl_2$ (Gusnita, 2012).

Timbal bersifat lentur, timbal sangat rapuh dan mengkerut pada pendinginan, sulit larut dalam air dingin, air panas dan air asam. Timbal dapat larut dalam asam nitrit, asam asetat dan asam sulfat pekat. Bentuk oksidasi yang

paling umum adalah timbal (II) dan senyawa organometalik yang terpenting adalah timbal tetra etil (TEL: *tetra ethyl lead*), timbal tetra metil (TML: *tetra methyl lead*) dan timbal stearat. Timbal merupakan logam yang tahan terhadap korosi atau karat, sehingga sering digunakan sebagai bahan coating (Amalia, 2016).

Menurut Darmono (2001) dalam Raharjo, Raharjo, dan Setiani (2018) disebutkan bahwa timbal mempunyai sifat persisten dan toksik serta dapat terakumulasi dalam rantai makanan. Absorpsi timbal di dalam tubuh sangat lambat, sehingga terjadi akumulasi dan menjadi dasar keracunan yang progresif. Keracunan timbal ini menyebabkan kadar timbal yang tinggi dalam aorta, hati, ginjal, pankreas, paru-paru, tulang, limpa, testis, jantung dan otak (Raharjo, Raharjo, dan Setiani, 2018).

Polusi timbal dapat terjadi di udara, air, maupun tanah. Timbal banyak digunakan untuk berbagai keperluan karena sifat-sifatnya sebagai berikut :

- a. Timbal mempunyai titik cair rendah sehingga jika digunakan dalam bentuk cair dibutuhkan teknik yang cukup sederhana dan tidak mahal.
- b. Timbal merupakan logam yang lunak sehingga mudah menjadi berbagai bentuk.
- c. Sifat kimia timbal menyebabkan logam ini dapat berfungsi sebagai lapisan pelindung jika kontak dengan udara lembab.
- d. Timbal dapat membentuk alloy dengan logam lainnya, dan alloy yang terbentuk mempunyai sifat berbeda dengan timbal yang murni.
- e. Densitas timbal lebih tinggi dibandingkan dengan logam lainnya kecuali emas dan merkuri (Fardiaz, 1992).

2. Manfaat timbal

Oleh karena sifatnya yang tahan panas, tidak mudah korosi dan mudah dibentuk, timbal banyak dimanfaatkan dalam kehidupan sehari-hari. Sebagai contoh timbal digunakan dalam pembuatan baterai, produk-produk logam seperti amunisi, pelapis kabel, pipa *Polyvinyl Chloride* (PVC), solder, bahan kimia dan pewarna. Beberapa produk logam dibuat dari timbal murni yang diubah menjadi berbagai bentuk, dan sebagian besar terbuat dari alloy timbal. Solder mengandung 50-95% timbal, sedangkan sisanya adalah timah. Logam pencetak yang digunakan dalam percetakan terdiri dari timbal, timah dan antimony, dimana komposisinya pada umumnya terdiri dari 85% timbal, 12% antimony, dan 3% timah. Alloy timbal yang mempunyai titik cair rendah digunakan dalam alarm api, pemadam kebakaran otomatis dan sekering listrik (Fardiaz, 1992).

Penggunaan timbal dalam bentuk lainnya terbatas pada produk-produk yang harus tahan karat, seperti pipa yang mengalirkan bahan-bahan kimia yang korosif dan air. Timbal juga digunakan sebagai pelapis kabel listrik yang akan ditanam di dalam tanah dan dibawah permukaan air. Komponen timbal juga digunakan sebagai pewarna cat karena kelarutannya di dalam air rendah sehingga dapat melindungi warna. Timbal juga digunakan sebagai campuran dalam pembuatan pelapis keramik yang disebut glaze (Fardiaz, 1992).

3. Sumber dan kegunaan timbal

Timbal secara alamiah terdapat dalam jumlah kecil pada batu-batuan, penguapan lava, tanah dan tumbuhan. Timbal komersial dihasilkan melalui penambangan, peleburan, pengilangan dan pengolahan ulang sekunder (Suyono,

1995). Sumber-sumber lain yang menyebabkan timbal terdapat dalam udara ada bermacam-macam. Diantara sumber alternatif ini yang tergolong besar adalah pembakaran batu bara, asap dari pabrik-pabrik yang mengolah senyawa timbal alkil, timbal oksida, peleburan biji timbal dan transfer bahan bakar kendaraan bermotor, karena senyawa timbal alkil yang terdapat dalam bahan bakar tersebut dengan sangat mudah menguap. Kadar timbal dari sumber alamiah sangat rendah dibandingkan dengan timbal yang berasal dari pembuangan gas kendaraan bermotor (Palar, 2004).

Timbal tidak pernah ditemukan dalam bentuk murninya, selalu bergabung dengan logam lain (Anies, 2005). Timbal terdapat dalam 2 bentuk yaitu bentuk anorganik dan organik. Dalam bentuk anorganik timbal dipakai dalam industri baterai (digunakan persenyawaan Pb-Bi); untuk kabel telepon digunakan persenyawaan timbal yang mengandung 1% stibium (Sb); untuk kabel listrik digunakan persenyawaan timbal dengan As, Sn dan Bi; percetakan, gelas, polivinil, plastik dan mainan anak-anak. Disamping itu bentuk-bentuk lain dari persenyawaan timbal juga banyak digunakan dalam konstruksi pabrik-pabrik kimia, kontainer dan alat-alat lainnya. Persenyawaan timbal dengan atom N (nitrogen) digunakan sebagai detonator (bahan peledak). Selain itu timbal juga digunakan untuk industri cat ($PbCrO_4$), pengkilap keramik (Pb-Silikat), insektisida (Pb-arsenat), pembangkit tenaga listrik (Pb-telurium). Penggunaan persenyawaan timbal ini karena kemampuannya yang sangat tinggi untuk tidak mengalami korosi (Palar, 2004).

Dalam bentuk organik timbal dipakai dalam industri perminyakan. Alkil timbal (TEL/timbal tetraetil dan TML/timbal tetrametil) digunakan sebagai

campuran bahan bakar bensin. Fungsinya selain meningkatkan daya pelumasan, meningkatkan efisiensi pembakaran juga sebagai bahan aditif anti ketuk (anti-knock) pada bahan bakar yaitu untuk mengurangi hentakan akibat kerja mesin sehingga dapat menurunkan kebisingan suara ketika terjadi pembakaran pada mesin-mesin kendaraan bermotor. Sumber inilah yang saat ini paling banyak memberi kontribusi kadar timbal dalam udara (Palar, 2004).

Bahan aditif yang biasa dimasukkan ke dalam bahan bakar kendaraan bermotor pada umumnya terdiri dari 62% timbal tetra etil, dan bahan *scavenger* yaitu 18% etilendiklorida ($C_2H_4Cl_2$), 18% etilendibromida ($C_2H_4Br_2$) dan sekitar 2% campuran tambahan dari bahan-bahan yang lain. Senyawa scavenger dapat mengikat residu timbal yang dihasilkan setelah pembakaran, sehingga di dalam gas buangan terdapat senyawa timbal dengan halogen. Jumlah senyawa timbal yang jauh lebih besar dibandingkan dengan senyawa-senyawa lain dan tidak terbakar musnahnya timbal dalam peristiwa pembakaran pada mesin menyebabkan jumlah timbal yang dibuang ke udara melalui asap buangan kendaraan menjadi sangat tinggi. Berdasarkan pada analisis yang pernah dilakukan dapat diketahui kandungan bermacam-macam senyawa timbal yang ada dalam asap kendaraan bermotor, seperti pada tabel 1.

Tabel 1. Kandungan Senyawa Timbal dalam Gas Buangan Kendaraan Bermotor

Senyawa Pb (%)	0 Jam	18 Jam
PbBrCl	32,0	12,0
PbBrCl ₂ PbO	31,4	1,6
PbCl ₂	10,7	8,3

Pb(OH)Cl	7,7	7,2
PbBr ₂	5,5	0,5
PbCl ₂ 2PbO	5,2	5,6
Pb(OH)Br	2,2	0,1
PbO _x	2,2	21,2
PbCO ₃	1,2	13,8
PbBr ₂ 2PbO	1,1	0,1
PbCO ₃ 2PbO	1,0	29,6

Sumber : Palar, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, 2004

Kandungan PbBrCl dan PbBrCl₂PbO merupakan kandungan senyawa timbal yang utama. Kedua senyawa tersebut telah dihasilkan pada saat pembakaran pada mesin kendaraan dimulai, yaitu saat waktu 0 jam. Selanjutnya jumlah dari kedua senyawa tersebut akan berkurang setelah waktu pembakaran berjalan 18 jam dimana jumlah buangan atas kedua senyawa tersebut menjadi berkurang jauh (50% untuk PbBrCl) dan menjadi sangat sedikit untuk PbBrCl₂PbO. Sedangkan kandungan oksida-oksida timbal (PbO_x) dan PbCO₃2PbO mengalami peningkatan yang sangat tinggi dan menggantikan posisi dua kandungan pertama setelah masa pembakaran sampai 18 jam (Palar, 2004).

4. Sumber polusi timbal

Kontribusi pencemar udara terbesar berasal dari emisi gas buangan kendaraan bermotor, industri, pembangkit listrik dan kegiatan rumah tangga. Sehingga dapat menyebabkan menurunnya kualitas udara akibat emisi polutan dari hasil pembakaran bahan bakar. Bahan pencemar udara yang ditimbulkan

dapat berupa gas ataupun partikulat (Mukhtar, 2013). Menurut Brass dan Straus (1981) yang disebutkan dalam Hasbiah, Mulyatna, dan Musaddad (2016), salah satu polutan yang dikeluarkan dari proses pembakaran bahan bakar kendaraan bermotor adalah timbal. Timbal merupakan salah satu logam berat yang sangat berbahaya bagi makhluk hidup karena bersifat karsinogenik, dapat menyebabkan mutasi, terurai dalam jangka waktu yang lama dan toksisitasnya yang tidak berubah. Sumber pencemaran timbal secara garis besar berasal dari kendaraan bermotor yang berada di jalan raya dan tempat fasilitas umum lainnya seperti tempat parkir baik *indoor* atau *outdoor* (Hasbiah, Mulyatna, dan Musaddad, 2016).

Timbal yang mencemari udara terdapat dalam dua bentuk, yaitu berbentuk gas dan partikel-partikel. Gas timbal terutama dari pembakaran aditif bensin dari kendaraan bermotor yang terdiri dari tetraetil-timbal dan tetrametil-timbal. Partikel-partikel timbal di udara berasal dari sumber-sumber lain seperti pabrik-pabrik alkil timbal dan timbal-oksida, pembakaran arang, dan sebagainya. Polusi timbal yang terbesar berasal dari pembakaran bensin, dimana dihasilkan berbagai komponen timbal, terutama $PbBrCl$ dan $PbBrCl \cdot 2PbO$ (Noviyanti, 2012).

Komponen-komponen timbal yang mengandung halogen terbentuk selama pembakaran bensin karena di dalam bensin sering ditambahkan cairan antiletupan yang mengandung *scavenger* kimia. Bahan antiletupan yang aktif terdiri dari tetraetil-timbal atau $Pb(C_2H_5)_4$, tetrametil-timbal atau $Pb(CH_3)_4$, atau kombinasi dari keduanya. *Scavenger* ditambahkan supaya dapat bereaksi dengan komponen timbal yang tertinggal di dalam mesin sebagai akibat pembakaran bahan antiletupan tersebut. Komponen-komponen timbal yang dapat merusak mesin jika

tertinggal, bereaksi dengan *scavenger* dan membentuk gas pada suhu tertentu saat mesin dijalankan, sehingga akan keluar bersama bahan-bahan lainnya dan tidak akan merusak mesin. Dua macam scavenger yang sering digunakan adalah etilen dibromide ($C_2H_4Br_2$) dan etilen dikloride ($C_2H_4Cl_2$). Bahan adiktif yang ditambahkan ke dalam bensin terdiri dari 62% tetraetil-timbal, 18% etilendibromide, 18% etilendikloride, dan 2% bahan-bahan lain (Noviyanti, 2012).

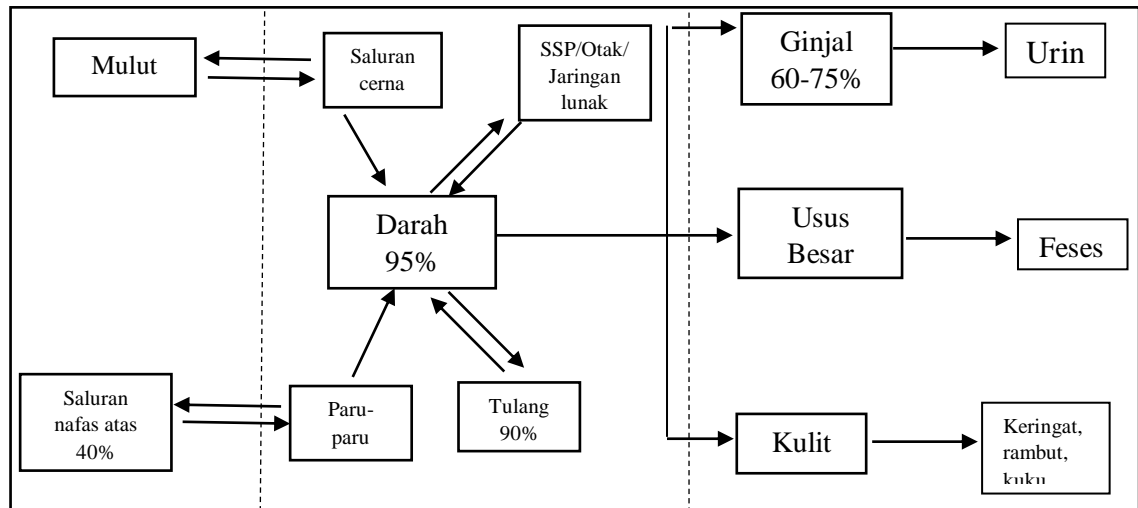
Penyumbang polusi timbal terbesar di udara adalah sektor transportasi, yang diakibatkan oleh penggunaan timbal sebagai zat aditif untuk meningkatkan bilangan oktan pada bahan bakar bensin. Timbal yang terkandung dalam bensin ini sangatlah berbahaya, menurut *Environment Protection Agency*, sekitar 25% logam berat timbal tetap berada dalam mesin dan 75% lainnya akan mencemari udara sebagai asap knalpot (Hasbiah, Mulyatna, dan Musaddad, 2016). Emisi timbal dari gas buangan tetap akan menimbulkan pencemaran udara dimanapun kendaraan itu berada, tahapannya adalah sebagai berikut: sebanyak 10% akan mencemari lokasi dalam radius kurang dari 100 meter, 5% akan mencemari lokasi dalam radius 20 km, dan 35% lainnya terbawa atmosfer dalam jarak yang cukup jauh (Surani, 2002).

5. Metabolisme timbal di dalam tubuh

Timbal masuk ke dalam tubuh manusia melalui saluran pernafasan, saluran pencernaan dan dermal. Saluran pernafasan merupakan jalur pemajanan terbesar dengan tingkat absorpsi mencapai 40%. Sedangkan absorpsi timbal melalui saluran pencernaan hanya 5-10%. Timbal yang telah masuk kedalam tubuh akan didistribusi ke dalam darah sebesar 95% yang terikat pada sel darah merah, dan

sisanya terikat pada plasma darah. Sebagian timbal disimpan pada jaringan lunak dan tulang. Eksresi terutama melalui ginjal dan saluran pencernaan (Palar, 2004).

Skema metabolisme Pb (timbal) dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema Metabolisme Pb di Dalam Tubuh

Sumber : Noviyanti, Fauziah, Gambaran Kadar Timbal Dalam Urine Pada Pegawai Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU) di Kota Makassar, 2012.

a. Absorpsi

Menurut Harrison dan Laxen (1981) dalam Adiwijayanti (2015) manusia dapat terpajan timbal yang ada di lingkungan, seperti melalui udara, tanah, air, maupun makanan. Sebagian timbal di udara dapat langsung terhirup oleh manusia, sedangkan yang lainnya jatuh ke tanah dan permukaan air kemudian masuk ke dalam air tanah. Jalur lain yang dilalui timbal untuk masuk ke dalam tubuh manusia melalui makanan dan minuman serta kulit (Adiwijayanti, 2015). Timbal dan senyawanya masuk ke dalam tubuh melalui inhalasi dan ingesti. Absorpsi melalui kulit hanya terjadi pada timbal dalam bentuk organik. Timbal yang masuk melalui inhalasi akan masuk ke dalam sistem pernapasan. Partikel <math><10 \mu\text{m}</math> dapat

tertahan di paru-paru, sedangkan partikel yang $>10 \mu\text{m}$ mengendap di saluran pernapasan bagian atas (Suyono, 1995).

b. Penyimpanan

Timbal yang diabsorpsi diangkut oleh darah ke organ tubuh. 95% timbal akan diikat oleh eritrosit dalam darah, 90% diikat oleh tulang, sisanya terdeposit dalam jaringan lunak (hati, ginjal dan saraf). Waktu tinggal timbal dalam darah yaitu 35 hari, pada jaringan lunak selama 40 hari, tulang trabekular selama 3-4 tahun, dan komponen kortikal tulang selama 16-20 tahun (Lubis dkk., 2013). Pada gusi, indikator adanya timbal dalam tubuh dapat dilihat dari *lead line*, yaitu pigmen berwarna abu-abu pada perbatasan antara gusi dan gigi yang merupakan tanda khas keracunan timbal (Suyono, 1995).

c. Ekskresi

Ekskresi timbal melalui saluran cerna berupa feses, melalui saluran ekskresi berupa urin dan melalui keringat serta rambut. Ekskresi timbal melalui urin sebanyak 75-80%, sedangkan melalui feses hanya 15% (Palar, 2004). Ekskresi timbal melalui saluran cerna dipengaruhi oleh saluran aktif dan pasif kelenjar saliva, pankreas dan kelenjar lainnya di dinding usus, regenerasi sel epitel serta ekskresi empedu. Sedangkan proses ekskresi timbal melalui ginjal dipengaruhi oleh filtrasi glomerulus (Suyono, 1995). Kadar timbal dalam urin merupakan cerminan pajanan baru sehingga pemeriksaan timbal urin dipakai untuk pajanan okupasional. Timbal memiliki waktu paruh di dalam darah kurang dari 25 tahun, pada jaringan lunak 40 hari sedangkan pada tulang 25 hari. Ekskresi yang lambat ini menyebabkan timbal mudah terakumulasi dalam tubuh, baik pada pajanan okupasional maupun non-okupasional (Suyono, 1995).

6. Toksisitas timbal

Timbal merupakan salah satu logam berat yang sangat berbahaya bagi kesehatan manusia. Dalam bumi terkandung sekitar 13 ppm, dalam tanah antara 2.6 – 25 ppm, di perairan sekitar 3 mg/L dan dalam air tanah jumlahnya kurang dari 0.1 ppm. Istilah timbal tidak jauh beda dengan unsur satu golongannya yaitu timah yang sudah dikenal di khalayak ramai. Orang Romawi menyebut timah sebagai plumbum album dan timbal sebagai plumbum nigrum sedangkan kita mengenal juga timah putih (Sn : Stanum) dan timah hitam (Pb : Plumbum). Walaupun timah dan timbal mempunyai sifat yang serupa, perbedaan penting ditemui dalam sifat kimianya. Perbedaan ini bersumber dari kemantapan bilangan oksidasi +4 pada timah dibanding pada timbal, dan dari kenyataan banyaknya senyawa timbal yang tak larut (Ernawan, 2010).

Ada beberapa unsur logam yang termasuk elemen mikro merupakan logam berat yang tidak mempunyai fungsi biologis sama sekali. Logam tersebut bahkan sangat berbahaya dan dapat menyebabkan keracunan pada organisme, yaitu timbal (Pb), merkuri (Hg), arsen (As), kadmium (Cd) dan aluminium (Al). Logam berat dibagi menjadi tiga kelompok berdasarkan tingkat potensi toksisitasnya terhadap makhluk hidup dan aktivitas mikroorganisme, yaitu 1) ekstrem toksik, seperti Hg dan Pb; 2) toksik sedang seperti Cd, dan 3) toksik rendah seperti Cu, Ni dan Zn. Logam Pb umumnya terdapat dalam tanaman pangan berasal dari pencemaran atmosfer karena penggunaan bahan bakar fosil (Ernawan, 2010).

Menurut Widowati (2008) dalam Rosita dan Sosmira (2017), keracunan akibat kontaminasi logam timbal (Pb) bisa menimbulkan berbagai macam hal, antara lain memperpendek umur sel darah merah, menurunkan jumlah sel darah

merah dan kadar se-sel darah merah yang masih muda (retikulosit), serta meningkatkan kandungan besi (Fe) dalam plasma darah (Widowati, 2008). Berikut merupakan efek yang dapat ditimbulkan oleh logam timbal di dalam tubuh manusia.

a. Efek timbal pada sistem saraf

Sistem syaraf merupakan sistem yang paling sensitif terhadap daya racun yang dibawa oleh logam timbal. Pengaruh dari keracunan timbal dapat menimbulkan kerusakan otak. Penyakit-penyakit yang berhubungan dengan otak sebagai akibat dari keracunan timbal adalah epilepsi, halusinasi, keracunan pada otak besar, dan delirium yaitu jenis penyakit gula.

b. Efek timbal pada sistem urinaria

Efek timbal terhadap sistem urinaria (ginjal) dapat mengakibatkan terjadinya kerusakan pada saluran ginjal. Kerusakan yang terjadi tersebut disebabkan terbentuknya *intranuclear inclusion bodie* yang disertai dengan membentuknya aminociduria yaitu terjadinya kelebihan asam amino dalam urine (Noviyanti, 2012).

c. Efek timbal terhadap sistem reproduksi, sistem endokrin, dan jantung

Efek timbal terhadap reproduksi, menyebabkan menurunnya kemampuan sistem reproduksi. Untuk janin dalam kandungan dapat terjadi hambatan dalam pertumbuhannya sedangkan efek timbal terhadap sistem endokrin dapat mempengaruhi fungsi dari tiroid. Fungsi tiroid sebagai hormon akan mengalami tekanan bila manusia kekurangan I 131 (iodium isotop). Untuk pengaruh keracunan timbal pada otot jantung baru ditemukan pada anak. Senyawa timbal organik umumnya masuk kedalam tubuh melalui pernapasan dan penitrasi lewat

kulit (dalam jumlah kecil) penyerapan lewat kulit ini karena senyawa ini dapat larut dalam minyak dan lemak, senyawa seperti tetra etil timbal, dapat menyebabkan keracunan akut pada sistem syaraf pusat meskipun proses dari keracunan tersebut terjadi dalam waktu yang cukup panjang dengan kecepatan penyerapan yang kecil. Sedangkan keracunan timbal dan persenyawaan anorganik bersifat kronis. Gangguan yang ditimbulkan bervariasi, dari yang ringan seperti insomnia, kecacauan pikiran sampai gangguan yang cukup berat sampai kolik usus, anemia, gangguan fungsi ginjal, bahkan kebutaan terutama pada anak-anak. Manifestasi dari paparan timbal yang lain adalah terjadinya pembiruan pada guzi (*beronian lead line*) dimana hal ini mengindikasikan bahwa penderita pernah mengalami paparan timbal (Noviyanti, 2012).

d. Efek timbal pada sistem saluran cerna

Kolik usus (spasme usus halus) adalah manifestasi klinis tersering dari keracunan dari timbal lanjut. Nyeri terlokalisir disekitar atau dibawah umbilekus. Tanpa paparan timbal (tidak berkaitan dengan kolik) adalah pigmen kelabu pada guzi (garis-garis timbal) (Noviyanti, 2012).

e. Efek timbal pada sistem ginjal

Selama fase akut keracunan timbal seringkali ada keterlibatan ginjal fungsional tetapi tidak dipastikan kerusakan ginjal permanen. Timbal dapat ikut andil pada penyakit ginjal pasien (Noviyanti, 2012).

B. Spektroskopi Serapan Atom

Spektrometri merupakan suatu metode analisis kuantitatif yang pengukurannya berdasarkan banyaknya radiasi yang dihasilkan atau yang diserap oleh spesi atom atau molekul analit. Salah satu bagian dari spektrometri ialah

Spektrometri Serapan Atom (SSA), merupakan metode analisis unsur secara kuantitatif yang pengukurannya berdasarkan penyerapan cahaya dengan panjang gelombang tertentu oleh atom logam dalam keadaan bebas (Skoog dkk., 2000).

Menurut Darmono (1995) dalam Sutrisna, Juliantara, dan Aprilianti (2018) bahwa cara kerja Spektrometri Serapan Atom ini adalah berdasarkan atas 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 menurut panjang gelombang tertentu menurut jenis logamnya (Sutrisna, Juliantara, dan Aprilianti, 2018).

Lampu ini terdiri dari suatu katoda dan anoda yang terletak dalam suatu silinder gelas berongga yang terbuat dari kwarsa. Katoda terbuat dari logam yang akan dianalisis. Silinder gelas berisi suatu gas lembam pada tekanan rendah. Ketika diberikan potensial listrik maka muatan positif ion gas akan menumbuk katoda sehingga terjadi pemancaran spektrum garis logam yang bersangkutan (Anshori, 2005).

Dalam metode AAS, sebagaimana dalam metode spektrometri atomik yang lain, contoh harus diubah ke dalam bentuk uap atom. Proses perubahan ini dikenal dengan istilah atomisasi, pada proses ini contoh diuapkan dan didekomposisi untuk membentuk atom dalam bentuk uap. Secara umum pembentukan atom bebas dalam keadaan gas melalui tahapan-tahapan sebagai berikut :

1. Pengisatan pelarut, pada tahap ini pelarut akan teruapkan dan meninggalkan residu padat.
2. Penguapan zat padat, zat padat ini terdisosiasi menjadi atom-atom penyusunnya yang mula-mula akan berada dalam keadaan dasar.
3. Beberapa atom akan mengalami eksitasi ke tingkatan energi yang lebih tinggi dan akan mencapai kondisi dimana atom-atom tersebut mampu memancarkan energi.

Terdapat dua tahap utama yang terjadi dalam sel atom pada alat AAS dengan sistem atomisasi nyala. Pertama, tahap nebulisasi untuk menghasilkan suatu bentuk aerosol yang halus dari larutan contoh. Kedua, disosiasi analit menjadi atom-atom bebas dalam keadaan gas (Anshori, 2005). Berdasarkan sumber panas yang digunakan maka terdapat dua metode atomisasi yang dapat digunakan dalam spektrometri serapan atom :

1. Atomisasi menggunakan nyala.
2. Atomisasi tanpa nyala (*flameless atomization*).

Pada atomisasi menggunakan nyala, digunakan gas pembakar untuk memperoleh energi kalor sehingga didapatkan atom bebas dalam keadaan gas. Sedangkan pada atomisasi tanpa nyala digunakan energi listrik seperti pada atomisasi tungku grafit (*grafit furnace atomization*). Diperlukan nyala dengan suhu tinggi yang akan menghasilkan atom bebas. Untuk alat AAS dengan sistem atomisasi nyala digunakan campuran gas asetilen-udara atau campuran asetilen- N_2O . Pemilihan oksidan bergantung kepada suhu nyala dan komposisi yang diperlukan untuk pembentukan atom bebas (Anshori, 2005).

1. Teknik nyala

Pemasukan sampel ke dalam nyala dengan cara yang ajeg dan seragam membutuhkan suatu alat yang mamapu mendispersikan sampel secara seragam di dalam nyala. Ada beberapa cara atomisasi dengan nyala ini, yaitu :

A. Cara langsung (pembakar konsumsi total atau *total consumption burner*).

Pada cara ini, sampel dihembuskan (diaspirasikan) secara langsung ke dalam nyala, dan semua sampel akan dikonsumsi oleh pembakar. Variasi ukuran kabut (droplet) sangat besar. Diameter partikel rata-rata sebesar 20 mikron, dan sejumlah partikel ada yang mempunyai diameter lebih besar 40 mikron. Semakin besar kabut yang melewati nyala (tanpa semuanya diuapkan), maka efisiensinya semakin rendah (Gandjar dan Rohman, 2014).

B. Cara tidak langsung

Pada model ini, larutan sampel dicampur terlebih dahulu dengan bahan pembakar dan bahan pengoksidasi dalam suatu kamar pencampur sebelum dibakar. Tetesan-tetesan yang besar akan tertahan dan tidak masuk ke dalam nyala. Dengan cara ini, ukuran terbesar yang masuk ke dalam nyala $\pm 10\mu$ sehingga nyala lebih stabil dibandingkan dengan cara langsung (Gandjar dan Rohman, 2014).

Masalah yang terkait dengan penggunaan cara ini adalah adanya kemungkinan nyala membakar pencampur dan terjadi ledakan. Akan tetapi, hal ini dapat dihindari dengan menggunakan lubang sempit atau dengan cara mematuhi aturan yang benar terkait dengan cara menghidupkan gas (Gandjar dan Rohman, 2014).

2. Teknik tanpa nyala

Teknik atomisasi dengan nyala dinilai kurang peka karena atom gagal mencapai nyala, tetesan sampel yang masuk ke dalam nyala terlalu besar, dan proses atomisasi kurang sempurna. Oleh karena itu, munculah suatu teknik atomisasi yang baru yakni atomisasi tanpa nyala. Pemataman dapat dilakukan dalam tungku dari grafit seperti tungku yang dikembangkan oleh Masmann. Sejumlah sampel diambil sedikit (untuk sampel cair diambil hanya beberapa μL , sementara sampel padat diambil beberapa mg), lalu diletakkan dalam tabung grafit, kemudian tabung tersebut dipanaskan dengan sistem listrik 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 proses penyerapan energi sinar yang memenuhi kaidah analisis kuantitatif (Gandjar dan Rohman, 2014).

Sistem pemanasan dengan tanpa nyala ini dapat melalui 3 tahap, yaitu pengeringan (*drying*), yang membutuhkan suhu yang relatif rendah; pengabuan (*ashing*) yang membutuhkan suhu yang lebih tinggi karena untuk menghilangkan matriks kimia dengan mekanisme volatilisasi atau pirolisis; dan pemataman (*atomising*). Pada umumnya waktu dan suhu pemanasan teknik tanpa nyala dilakukan dengan cara terprogram (Gandjar dan Rohman, 2014).

Atomic Absorption Spectrophotometer adalah instrumen kedua terbanyak dipakai setelah spektrofotometri UV-Visibel. AAS didasarkan pada absorpsi sinar monokromatis oleh awan atom analit (Sumatri, 2015). Sumber sinar monokromatis adalah lampu katoda yang mengandung atom yang sama dengan

analit. Pada saat menyala, lampu katoda dapat menghasilkan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang tertentu yang sangat selektif. Panjang gelombang ini sama persis dengan yang dapat diserap oleh atom analit (Sumatri, 2015).

Radiasi elektromagnetik yang dihasilkan lampu katoda diarahkan pada ruang nyala. Dalam ruang nyala ini sampel yang diinjeksikan akan diubah menjadi atom-atom dalam keadaan *ground state* yang dapat menyerap energi radiasi elektromagnetik. Perubahan energi radiasi elektromagnetik setelah diserap sampel kemudian dibaca oleh detektor setelah melalui monokromator (Sumatri, 2015).

Meskipun instrumentasi AAS berbeda dengan spektrofotometer UV-Visibel, namun hubungan serapan sinar dengan konsentrasi analit tetap mengikuti Hukum Lambert-Beer. Fraksi radiasi yang diserap berbanding lurus dengan konsentrasi analit. Oleh karena itu, analisis dengan AAS juga memerlukan kurva kalibrasi. Konsentrasi pada analisis spektrofotometri yang dapat mengikuti hukum Lambert-Beer ini umumnya berkisar antara 0 – 0.5 mg/L (Sumatri, 2015).

Atomic Absorption Spectrophotometer biasanya digunakan untuk melakukan analisis logam dalam sampel seperti air, darah, urin, dsb. Teknik kuantifikasi ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan spektrofotometri UV-Visibel. Analisis logam dengan AAS berlangsung cepat dan dapat dengan mudah diotomatisasi. AAS sangat sensitif, dapat menganalisis ion logam dalam konsentrasi $\mu\text{g/L}$ – mg/L (Sumatri, 2015).

Selain kelebihan diatas, AAS juga memiliki kelemahan. Pertama, AAS hanya dapat mengukur logam-logam secara total, tidak dapat membedakan spesi-

spesinya seperti bilangan oksidasi, logam bebas atau terikat dengan molekul lain seperti *metalloprotein*, organologam, dan sebagainya. Kedua, dalam analisis dengan AAS satu logam memerlukan satu lampu katoda, karena lampu katoda yang berbeda menghasilkan panjang gelombang radiasi elektromagnetik yang berbeda pula (Sumatri, 2015).

Atomic Absorption Spectrophotometer tidak dapat digunakan langsung untuk mengukur logam yang konsentrasinya lebih kecil daripada 1 µg/L. Supaya AAS dapat digunakan, konsentrasi harus dipekatkan dahulu. Caranya dapat dengan penguapan parsial untuk sampel yang telah diasamkan. Ini dilakukan misalnya untuk analisis Zn, Fe, dan Mn. Selain itu, terdapat cara dengan penambahan standar adisi yang mana digunakan sebagai pembanding melalui penambahan langsung dalam contoh dengan konsentrasi tertentu. Terdapat rumus untuk menentukan konsentrasi/unsur dalam contoh seperti di persamaan (1) (Djuhariningrum, 2005) :

$$\frac{C. Std}{Rerata Abs Std} = \frac{C. Sampel}{Rerata Abs Sampel} \quad \dots\dots\dots(\text{pers. 1})$$

Cara lain yang lebih umum adalah dengan ekstraksi pelarut. Untuk AAS ini ekstraksi pelarut tidak perlu sangat spesifik seperti untuk spektrofotometri UV-Visibel. Kemudian, preparasi sampel untuk memungkinkan AAS dapat mengukur ion logam yang konsentrasinya <1 µg/L ternyata mempunyai banyak kekurangan. Ekstraksi biasanya memakan waktu lama, terutama untuk ekstraksi individual. Sensitivitas AAS juga masih belum cukup untuk mengukur konsentrasi rendah.

Selain itu, ekstraksi menambah risiko sampel terkontaminasi. Untuk mengatasi hal-hal ini, AAS konvensional dimodifikasi dengan mengganti proses atomisasinya dan teknik nyala menjadi teknik tanpa nyala atau *flameless* (Sumatri, 2015).

Cara paling umum untuk teknik *flameless* adalah atomisasi dengan arus listrik menggunakan *grafit furnace* (tungku grafit). Alat ini berupa silinder grafit berlubang sehingga sinar radiasi elektromagnetik dari lampu katoda dapat melewatinya. Melalui lubang kapiler yang tersedia sampel sebanyak-banyaknya 100 μL (0.1 mL) diinjeksikan ke dalam silinder grafit ini. Arus listrik kemudian dilewatkan ke dalam silinder ini sehingga timbul panas, mula-mula rendah untuk mengeringkan sampel, kemudian semakin panas dengan cepat menguapkan dan mengeksitasi logam analit. Dibandingkan teknik nyala, pemakaian tungku grafit lebih menguntungkan karena batas deteksinya dapat mencapai 1000 kali lebih sensitif. Dengan cara ini, logam yang masuk kategori *trace element* atau *minor component* ($<1 \mu\text{L}$) dapat diukur langsung tanpa pemekatan terlebih dahulu (Sumatri, 2015).

Perbandingan metode analisis AAS teknik nyala dengan teknik tanpa nyala disajikan dalam Tabel 2 berikut ini.

Tabel 2.
Perbandingan metode analisis AAS Teknik Nyala dengan Teknik Tanpa Nyala

No.	Teknik Nyala	Teknik Tanpa Nyala
1.	Sederhana	Sensitivitas Tinggi ($< 1 \mu\text{g/L}$)
2.	Pengganggu dihilangkan dengan ekstraksi solven	Waktu analisis singkat, karena tidak diperlukan ekstraksi sampel
3.	Waktu analisis lebih singkat	Operasi bisa tanpa pengawasan
4.	Biaya lebih rendah	Kontaminasi sampel rendah

Sumber : Reeve, Toksikologi Lingkungan, 1994.

Dengan segala kelebihanannya itu, bagaimanapun AAS hanya dapat menganalisis satu logam dalam satu waktu. Teknik ini menjadi sangat lambat untuk analisis multiunsur. Variasi konsentrasi logam-logam menjadi masalah tersendiri, karena kisaran linier suatu AAS sangat terbatas. Untuk mengatasi kelemahan-kelemahan ini, telah dikembangkan teknik baru, yaitu *Inductively Couple Plasma* (ICP). Dalam teknik ICP sampel diatomisasi dalam nyala plasma pada suhu 6000 – 10.000K, lalu emisi spektrum dimonitor. ICP menggabungkan sensitivitas Tungku grafit yang tanpa pemekatan (prekonsentrasi) dengan operasi otomatis sehingga alat dapat bekerja 24 jam tanpa pengawas, dapat mengukur lebih dari 60 logam sekaligus dalam satu waktu. Total waktu analisis sangat cepat, sekitar 5 detik per logam. Ditinjau dari segi biaya, instrumentasi AAS nyala < AAS grafit < AAS ICP. Namun teknik ICP memerlukan biaya operasional lebih mahal karena pemakaian gas argon untuk membuat nyala plasma (Sumatri, 2015).

Faktor-faktor yang mempengaruhi pancaran nyala suatu unsur tertentu dan menyebabkan gangguan pada penetapan konsentrasi unsur (Syahputra, 2004) :

1. Gangguan akibat pembentukan senyawa refraktori

Gangguan ini dapat diakibatkan oleh reaksi antara analit dengan senyawa kimia, biasanya anion yang ada di dalam larutan sampel sehingga terbentuk senyawa yang tahan panas (*refractory*). Sebagai contoh fosfat akan bereaksi dengan kalsium dalam nyala menghasilkan pirofosfat ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Hal ini menyebabkan absorbsi ataupun emisi atom kalsium dalam nyala menjadi berkurang. Gangguan ini dapat diatasi dengan menambahkan stronsium klorida atau lanthanum nitrat ke dalam larutan. Kedua logam ini mudah bereaksi dengan fosfat dibanding dengan kalsium sehingga reaksi antara kalsium dengan fosfat

dapat dicegah atau diminimalkan. Gangguan ini juga dapat dihindari dengan menambahkan EDTA berlebih. EDTA akan membentuk kompleks kelat dengan kalsium, sehingga pembentukan senyawa refraktori dengan fosfat dapat dihindarkan. Selanjutnya kompleks Ca-EDTA akan terdisosiasi dalam nyala menjadi atom netral Ca yang menyerap sinar (Syahputra, 2004).

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, karena adanya atom-atom yang terionisasi dalam nyala akan mengakibatkan sinyal yang ditangkap detector menjadi berkurang. Namun demikian, gangguan ini bukan gangguan yang sifatnya serius, karena hanya sensitivitas dan linieritasnya 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 (Syahputra, 2004).

3. 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 temperature nyala. Gangguan ini biasanya dikompensasi dengan lebih sering membuat kalibrasi atau standarisasi (Syahputra, 2004).

C. Metode Destruksi

Dikutip dari Amin (2015) oleh Apriyatono (1989) disebutkan bahwa untuk menentukan kandungan mineral bahan makanan, bahan dihancurkan atau di destruksi dulu. Cara yang biasa dilakukan yaitu pengeringan (*dry ashing*) dan pengabuan basah (*wet digestion*). Pemilihan tersebut tergantung pada pemilihan zat organik dalam bahan, mineral mineral yang akan dianalisis serta sensitivitas yang digunakan (Apriyantono, 1989). Menurut Muchtadi (1989) dalam Amin (2015) penentuan kandungan mineral dalam bahan makanan dapat dilakukan dengan metode pengabuan (destruksi) yaitu pengabuan kering (*dry ashing*), pengabuan basah (*wet digestion*), dan homogenate asam. Pemilihan cara tersebut tergantung pada sifat zat organik dan anorganik yang ada dalam bahan mineral yang akan dianalisis. Metode pengabuan basah terbagi menjadi dua, yaitu pengabuan basah menggunakan asam dan menggunakan *microwave*. Keduanya digunakan untuk penentuan unsur-unsur mineral di dalam bahan makanan merupakan metode yang paling baik. Prinsip pengabuan basah adalah penggunaan HNO_3 pekat untuk mendestruksi zat organik pada suhu rendah agar kehilangan mineral akibat penguapan dapat dihindari. Pada tahap selanjutnya proses berlangsung sangat cepat akibat pengaruh H_2SO_4 atau H_2O_2 (Amin, 2015).

1. Metode destruksi basah

Menurut Raimon (1993) dalam Amin (2015) destruksi basah adalah perombakan sampel dengan asam-asam kuat baik tunggal maupun campuran, kemudian dioksidasi dengan menggunakan zat oksidator. Pelarut-pelarut yang dapat digunakan untuk destruksi basah antara lain asam nitrat, asam sulfat, asam perklorat, dan asam klorida. Kesemua pelarut tersebut dapat digunakan baik

tunggal maupun campuran. Kesempurnaan destruksi ditandai dengan diperolehnya larutan jernih pada larutan destruksi, yang menunjukkan bahwa semua konstituen yang ada telah larut sempurna atau perombakan senyawa-senyawa organik telah berjalan dengan baik. Senyawa-senyawa garam yang terbentuk setelah destruksi merupakan senyawa garam yang stabil dan disimpan selama beberapa hari. Pada umumnya pelaksanaan kerja destruksi basah dilakukan secara metode *Kjeldhal*. Dalam usaha pengembangan metode telah dilakukan modifikasi dari peralatan yang digunakan. Menurut Apriyantono (1989) dalam Amin (2015) destruksi basah memberikan beberapa keuntungan. Suhu yang digunakan tidak dapat melebihi titik didih larutan. Pada umumnya karbon lebih cepat hancur daripada menggunakan cara pengabuan kering. Pengabuan basah pada prinsipnya adalah penggunaan asam nitrat untuk mendestruksi zat organik pada suhu rendah dengan maksud menghindari kehilangan mineral akibat penguapan.

Menurut Sumardi (1981: 507) dalam Amin (2015), metode destruksi basah lebih baik daripada cara kering karena tidak banyak bahan yang hilang dengan suhu pengabuan yang sangat tinggi. Hal ini merupakan salah satu faktor mengapa cara basah lebih sering digunakan oleh para peneliti. Di samping itu destruksi dengan cara basah biasanya dilakukan untuk memperbaiki cara kering yang biasanya memerlukan waktu yang lama.

2. Metode destruksi kering

Menurut Raimon (1993) dalam Amin (2015), destruksi kering merupakan perombakan organik logam di dalam sampel menjadi logam-logam anorganik dengan jalan pengabuan sampel dalam *muffle furnace* dan memerlukan suhu

pemanasan tertentu. Pada umumnya dalam destruksi kering ini dibutuhkan suhu pemanasan antara 400-800°C, tetapi suhu ini sangat tergantung pada jenis sampel yang akan dianalisis. Untuk menentukan suhu pengabuan dengan sistem ini terlebih dahulu ditinjau jenis logam yang akan dianalisis. Bila oksida-oksida logam yang terbentuk bersifat kurang stabil, maka perlakuan ini tidak memberikan hasil yang baik. Untuk logam Fe, Cu, dan Zn oksidanya yang terbentuk adalah Fe₂O₃, FeO, CuO, dan ZnO. Semua oksida logam ini cukup stabil pada suhu pengabuan yang digunakan. Oksida-oksida ini kemudian dilarutkan ke dalam pelarut asam encer baik tunggal maupun campuran, setelah itu dianalisis menurut metode yang digunakan. Contoh yang telah didestruksi, baik destruksi basah maupun kering dianalisis kandungan logamnya.

Destruksi kering dapat diterapkan pada hampir semua analisis kecuali merkuri dan arsen. Cara ini membutuhkan sedikit ketelitian mampu menganalisa bahan lebih banyak daripada basah (Apriyantono, 1989). Menurut Raimon (1993) ada beberapa faktor yang harus diperhatikan dalam hal menggunakan metode destruksi terhadap sampel, apakah dengan destruksi basah ataukah kering, antara lain :

- a. Sifat matriks dan konstituen yang terkandung di dalamnya.
- b. Jenis logam yang akan dianalisis.
- c. Metode yang akan digunakan untuk penentuan kadarnya

Selain hal-hal di atas, untuk memilih prosedur yang tepat perlu diperhatikan beberapa faktor antara lain waktu yang diperlukan untuk analisis, biaya yang diperlukan, ketersediaan bahan kimia, dan sensitivitas metode yang digunakan.

