

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 IKAN KALENG SARDINES

800.000 ton atau 45% dari total penangkapan ikan laut terdiri dari ikan-ikan kecil, kebanyakan jenis ikan sardine (*Sardinella,sp*), jenis ikan yang kurang memiliki nilai ekonomi bila langsung dipasarkan tanpa diproses terlebih dahulu. Biasanya digunakan untuk bahan baku pembuatan tepung ikan (fish meal) dan makanan binatang (animal feeding).

Sekarang ikan Sardine menjadi sangat penting sebab meningkatnya permintaan dari pabrik pengalengan ikan. Walaupun mutu ikan kaleng yang dihasilkan masih rendah ini sudah mencerminkan industrialisasi dibidang perikanan (Somaatmadja, 1974).

2.1.1 Bahan baku

Sardine (*Sardinella,sp*) diperoleh dari pemasok maksimal 12 jam setelah penangkapan. Ikan harus dikemas rapi dengan penanganan khusus untuk mencegah kerusakan. Tiga jenis penanganan yang sering dilakukan adalah:

a. Bulk Icing

Ikan dikemas dalam keranjang dan diberi gumpalan-gumpalan es.

Ikan dikemas dalam keranjang dan diberi gumpalan-gumpalan es.

b. Insulated Box

Ikan dikemas dalam wadah yang diberi gumpalan-gumpalan es. Wadah yang digunakan terisolasi dari lingkungan luar untuk mencegah pencairan es. Jenis wadah yang sering digunakan adalah Thermobox 2001 dan Metas-Cipax plastic.

c. Chilled Sea Water (CSW)

Ikan dikemas dalam wadah yang diberi es dan air asin. Dengan perbandingan 1 bagian air laut dan 2,5 bagian es. Wadah yang digunakan sama dengan yang digunakan pada Insulated Box.

2.1.2 Pengalengan

a. Proses pengalengan

Dengan mempergunakan bahan mentah yang baik, dalam hal ini ikan yang segar, dan tehnik yang benar dengan memperhatikan dan mengerti maksud dari tiap-tiap tahap proses yang diperlukan, pengalengan ikan dapat menghasilkan ikan kaleng yang lebih tahan lama dibandingkan dengan hasil pindang atau pengasinan.

Bila makanan dalam kaleng itu tetap baik selama penyimpanan maka dapat disimpulkan bahwa disamping bahan mentahnya yang baik, prosesnya pun baik. Bila terjadi kerusakan ikan dalam kaleng, maka penyebabnya adalah proses pengalengannya yang kurang baik sehingga sebagian besar bakteri dalam kaleng tidak terbunuh, atau kaleng

berkarat dan bocor.

Tahap-tahap dari proses pengalengan ialah pencucian untuk menghilangkan kotoran-kotoran serta mengurangi jumlah bakteri yang melekat. Blancing dimaksudkan untuk menghilangkan bau anyir dan membantu mengurangi jumlah bakteri dan mengurangi isi ikan. Pengisian ikan ke dalam kaleng harus sedemikian rupa sehingga tidak terlalu penuh. Exhausting dimaksudkan untuk mengusir udara dari dalam kaleng atau dari dalam sauce, dan proses pemanasan dimaksudkan untuk membunuh semua bakteri. Exhausting yaitu pemanasan kaleng dengan isinya sebelum kaleng ditutup yang dimaksudkan untuk mengusir udara dari dalam kaleng. Exhausting dilakukan pada suhu minimal 76°C . Exhausting dapat dilakukan dengan merendam $4/5$ dari tinggi kaleng dalam penangas air atau dengan melewati kaleng dengan isinya melalui terowongan yang dipanasi dengan uap.

(Suwansarornkul, S. and Pruthiarenun, P., 1986)

b. Container (kemasan)

Kemasan yang telah digunakan adalah:

- Metal Container
- Glass Container
- Aluminium Container
- Wooden Container

Kemasan yang luas pemakaiannya adalah jenis metal container. Metal Container dibuat dengan melapis plat baja atau seng dengan pelapis timah. Caranya dengan mencelupkan

plat kedalam cairan timah atau dengan elektrolisa.

Jenis-jenis timah yang digunakan antara lain :

- JK-tin Conserves

Timah yang khusus digunakan untuk pelapis kaleng tempat makanan.

- JR-Missellaneous tin

Ukuran timah pelapis :

- Panjang x Lebar : 512 mm X 712 mm
- Tebal : JK : 0,19 - 0,34 mm
JR : 0,18 - 0,35 mm
- Lebar : Bervariasi 120 - 520 mm

Plat yang baik adalah yang pelapisnya baik, tanpa gumpalan-gumpalan timah, noda-noda, lobang-lobang dan cacat-cacat lainnya.

Plat dibedakan tiga kategori berdasarkan kandungan timah pelapis pada luas plat 100 cm^2 .

- Klas I Kandungan timahnya 0,36 - 0,45 gram
- Klas II Kandungan timahnya 0,28 - 0,38 gram
- Klas III Kandungan timahnya 0,23 - 0,27 gram

Syarat-syarat pelapis timah yang digunakan

- Pengotor tidak melebihi 0,14 % dimana Timbal tidak melebihi 0,04%

- Elastisitas:

6,2 - 7,5 mm untuk jenis JK

5,0 - 7,0 mm untuk jenis JR

- Porosity (daya serap)

Porosity pelapis timah dapat dihitung dengan tes gelatin. Plat timah dipotong dengan ukuran 120 X 90 mm kemudian dilapisi dengan gelatin. Setelah 10 menit akan timbul noda biru pada permukaan plat yang dilapisi gelatin. Jumlah noda biru yang diijinkan untuk 1 cm plat adalah :

Plat dalam keadaan dingin	Standart
Timah Kelas I	1
Timah Kelas II	3
Plat dalam keadaan panas	
Timah Kelas I	5
Timah Kelas II	8

Untuk Timah kelas III tidak memberikan hasil yang baik dalam pengukurannya. (Gerasimov, G.V. and Antanova, M.T. 1979)

2.1.3 Bahan tambahan

Terdiri dari :

- | | |
|----------------|----------------|
| - Sauce tomat | - Bawang Putih |
| - Garam | - Gula |
| - Bawang Merah | - Air |

Fungsi Bahan Tambahan :

- Memberi aroma sedap
- Menghilangkan bau amis
- Menambah rasa sedap

2.2 SPEKTROSKOPI SERAPAN ATOM

Spektroskopi serapan atom menyangkut penyelidikan

penyelidikan energi radiasi suatu atom netral dalam keadaan gas. Perubahan unsur logam suatu cuplikan dari larutan menjadi uap terdisosiasi dapat dilakukan oleh energi panas, baik dalam nyala atau dalam tungku listrik. Untuk senyawa-senyawa yang tidak mudah menguap (Unfavorabel) sering dilakukan dengan pembentukan senyawa hidrida untuk menurunkan titik disosiasinya. Pengendalian temperatur yang cermat diperlukan untuk konversi optimum menjadi uap atom. Bila temperaturnya terlalu tinggi sebagian dari atom-atom akan terionisasi. Atom-atom yang terionisasi tidak menyerap panjang gelombang yang diharapkan. Kasus ini sangat berpengaruh terhadap akurasi pengukuran.

2.2.1 Prinsip Dasar

a. Absorpsi Atom Bebas

Distribusi atom-atom bebas pada tingkat-tingkat energi diuraikan oleh persamaan Boltzmann:

$$\frac{N_2}{g_2} e^{-E/KT} = \frac{N_1}{g_1} \quad (1)$$

dimana N_1 : Jumlah atom pada keadaan dasar

N_2 : Jumlah atom pada keadaan tereksitasi

E : Selisih energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi

g_1 dan g_2 : Faktor statistik atom dalam keadaan dasar dan keadaan tereksitasi.

τ : Waktu atom dalam keadaan tereksitasi

K : Konstanta distribusi Boltzmann

T : Temperatur absolut

Selanjutnya,

$$E = h \nu = h C / \lambda \quad (2)$$

dimana h : Konstanta Planck

ν : frekwensi = C / λ

C : Kecepatan cahaya

λ : Panjang gelombang

Pada temperatur kamar elektron-elektron terluar dari atom menempati orbital dasar. Eksitasi elektron-elektron ini dapat dilakukan dengan memberikan energi yang sesuai. Umur atom yang memiliki elektron tereksitasi sangat pendek (10^{-9}) detik dan bila kembali ke keadaan dasar akan memancarkan emisi suatu kuantum radiasi. Perbandingan jumlah atom yang tereksitasi dan atom dalam keadaan dasar tergantung pada energi radiasi dan temperatur yang diberikan. Hal ini dapat dilihat pada persamaan (1).

Sebelum mengukur Absorpsi radiasi oleh atom-atom bebas, harus dilakukan pemilihan panjang gelombang yang sesuai. Panjang gelombang merupakan sifat khas atom yang dapat dilihat pada persamaan berikut:

$$E = E_1 - E_2 = h C / \lambda$$

dimana : E_1 : Energi setelah penyerapan

E_2 : Energi sebelum penyerapan

Hubungan ini menjelaskan bahwa energi radiasi yang

dapat diabsorpsi atom harus sama dengan selisih energi antara kedudukan eksitasi dan kedudukan dasar.

b. Hukum Absorpsi

Hukum Bouguer (Lambert)

Hubungan antara absorpsi radiasi dan panjang jalan melalui medium penyerap pertama kali dirumuskan oleh Bouguer (1729), meskipun kadang-kadang dianggap berasal dari Lambert (1768).

Penemuan Bouguer dapat dirumuskan secara matematik sebagai berikut:

$$-\frac{dP}{db} = k_1 P$$

dimana P adalah energi radiasi yang keluar dari suatu medium setebal b satuan. Bila persamaan diatas diintegrasikan antara batas-batas P_0 dan P dengan tebal medium antara 0 dan b maka akan diperoleh persamaan:

$$\log \frac{P_0}{P} = k_2 b$$

dimana P_0 adalah energi radiasi mula-mula dan $k_2 = 2,303 \ln k_1$.

Hukum Beer

Hubungan antara konsentrasi dan besarnya absorpsi dirumuskan oleh Beer pada tahun 1859. Hukum Beer analog dengan hukum Bouguer dalam menguraikan pengurangan eksponensial energi radiasi dengan peningkatan aritmatik dalam konsentrasi.

$$-\frac{dP}{dc} = k_a P$$

setelah diintegrasikan dan diubah kedalam bentuk logaritma biasa menjadi

$$\log \frac{P_0}{P} = k_a c$$

dimana c adalah konsentrasi penyerap.

Hukum Bouguer (Lambert) - Beer

Hukum-hukum Bouguer dan Beer dengan mudah dapat digabungkan menjadi persamaan yang sesuai.

$$\log \frac{P_0}{P} = k b c$$

Tanda-tanda P_0 dan P adalah energi radiasi yang masuk dan keluar dari medium. Istilah $\log P_0/P$ dinamakan absorban dan diberi tanda A .

Dua satuan yang berbeda untuk konsentrasi (c) yang sering digunakan adalah gram/liter dan mol/liter. Harga tetapan k diatas tergantung pada satuan konsentrasi yang digunakan. Apabila c dalam gram/liter tetapan disebut *absorptivitas* dengan tanda a . Apabila c adalah mol/liter tetapan disebut *absorptivitas molar* dengan tanda ϵ . Maka dalam sistim yang disarankan hukum Bouguer-Beer dapat berupa dua bentuk

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

(R.A.Day, Jr./A.L.Undewood, 1980)

c. Lebar Puncak Absorpsi

Lebar puncak absorpsi atom sangat kecil yaitu 0,02-0,05 Å⁰. Jadi jauh lebih kecil dari puncak yang dihasilkan oleh ion atau molekul. Lebar puncak dapat dihitung dengan persamaan:

$$\Delta E \Delta \tau = h / 2\pi \quad (9)$$

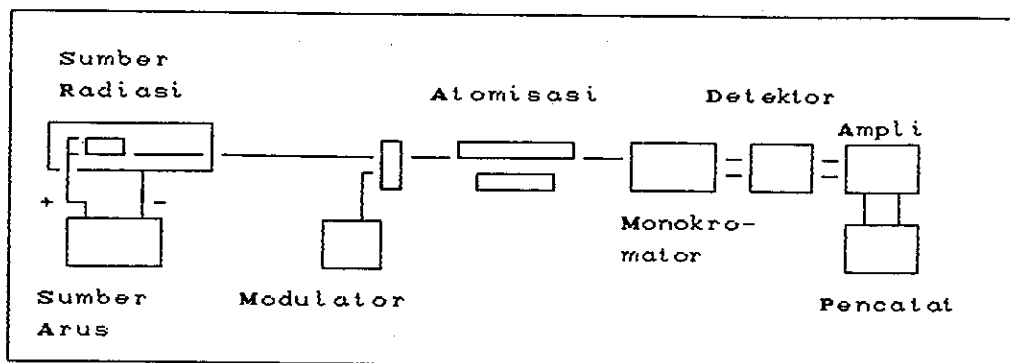
dimana, ΔE : Energi yang diemisikan setelah kembali kekeadaan dasar dan merupakan lebar puncak dalam energi.

$\Delta \tau$: Waktu atom dalam keadaan tereksitasi (10⁻⁹ detik).

(Cantlel, Robinson 1987)

2.2.2 Instrumentasi Spektrofotometri Serapan Atom

Ada tiga bagian pokok pada setiap peralatan SSA yaitu sumber radiasi resonansi untuk menghasilkan sinar yang diperlukan, sistim pengatoman untuk menghasilkan atom atom bebas dan sistim monokromator, detektor, dan pembacaan. Skema instrumen SSA dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Skema Instrumentasi SSA

a. Sumber Radiasi

Sumber radiasi yang digunakan adalah Lampu Katoda Rongga yang menggunakan katoda dari logam yang sama dengan unsur yang akan ditentukan. Anoda dibuat dari wolfram. Kedua elektroda ini ditempatkan didalam suatu bejana dan diberikan tegangan tinggi. Bejana berupa tabung yang diisi dengan gas mulia (*He, Ne atau Ar*) dengan rendah 3-5 mmHg dan mempunyai jendela yang terbuat dari kwarsa. Untuk menghasilkan radiasi dengan panjang gelombang yang sesuai dapat dilakukan dengan pengaturan kuat arus lampu. Selain lampu, nyala api pada pembakar juga menghasilkan emisi radiasi. Nyala menghasilkan suatu spektra kontinu sebagai akibat eksitasi molekuler dari molekul-molekul gas bakar dan suatu spektra dari atom cuplikan yang dihasilkan dari emisi radiasi karena kembali kekeadaan dasar dari keadaan eksitasi. Sebagian dari emisi yang dihasilkan nyala ini persis sama dengan radiasi yang dihasilkan atom. Jadi

intensitas yang jatuh pada detektor bukan $I_D = I_0 - I_a$, tetapi harus ditambah emisi dari nyala : $I_D = I_0 - I_a + I_e$

dimana, I_D : Intensitas radiasi yang jatuh pada detektor

I_0 : Intensitas radiasi mula-mula

I_a : Intensitas radiasi yang diabsorpsi

I_e : Intensitas radiasi yang dihasilkan atom setelah kembali ke keadaan dasar + emisi radiasi yang dihasilkan pembakar.

Untuk menghilangkan pengaruh penambahan emisi oleh pembakar dapat dilakukan dengan *memodulasi* radiasi dari sumber radiasi. Modulator ini akan menyebabkan radiasi dari sumber merupakan radiasi yang berfluktuasi bukan radiasi kontinu. Dua jenis spektra ini dapat dipisahkan dengan baik oleh monokromator. Radiasi kontinu dari pembakar akan ditapis sedang radiasi berfluktuasi akan diteruskan ke Detektor.

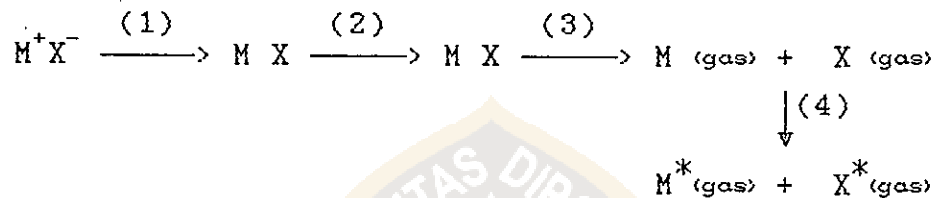
b. Atomisator

Atomisator atau pembakar berfungsi untuk mengatomisasi logam sehingga dapat menyerap energi radiasi yang diberikan. Untuk memperoleh atom-atom dalam keadaan dasar dilakukan dengan cara pemanasan. Larutan cuplikan disemprotkan kedalam nyala api dengan menggunakan nebulizer. Nebulizer juga berfungsi sebagai pengabut. Larutan masuk kedalam pengabut pada saat menumbuk bola

gelas akan terpisah menjadi butiran-butiran cairan besar dan kecil. Butiran cairan yang besar akan dibuang melalui saluran pembuangan, sedangkan butiran cairan yang halus masuk ke dalam nyala api bersama gas pembakar.

Berbagai gas bakar yang dapat digunakan antara lain udara-hidrogen, udara-asetilena, nitrousoksida-asetilen dan lain sebagainya.

Proses yang terjadi di dalam nyala api dapat digambarkan dalam diagram berikut ini :



Keterangan :

- (1) : Penguapan pelarut
- (2) : Penguapan padatan
- (3) : Dissosiasi menjadi atom-atom penyusun
- (4) : Eksitasi atom karena penyerapan energi radiasi

c. Monokromator

Monokromator dalam sistim Instrumentasi SSA berfungsi untuk memisahkan radiasi dari lampu katoda yang telah melalui pembakar dengan radiasi-radiasi lain yang dihasilkan oleh pembakaran sehingga radiasi yang masuk ke dalam detektor merupakan radiasi monokromatis.

d. Detektor

Detektor dalam sistim instrumentasi SSA berfungsi

sebagai pengolah sinyal yang berupa radiasi menjadi sinyal listrik.

e. Ampli (penguat sinyal)

Ampli dalam sistim instrumentasi SSA berfungsi sebagai penguat sinyal listrik yang dihasilkan oleh detektor.

f. Pencatat (tampilan)

Pencatat dalam sistim Instrumentasi SSA berfungsi sebagai pengubah sinyal listrik menjadi tampilan-tampilan tertentu sehingga besarnya dapat dibaca.

2.2 DESTRUKSI

Pada umumnya setiap metoda analisa memerlukan preparasi sampel secara khusus. Preparasi ini bertujuan untuk :

- a. Mengurangi gangguan dari senyawa dan unsur lain.
- b. Memperoleh sampel dalam bentuk yang sesuai dengan metoda yang digunakan.
- c. Membuat konsentrasi unsur yang diteliti sampel dalam batas-batas yang diperlukan bagi prosedur analitik yang digunakan.

Analisa logam dengan metoda SSA yang menggunakan nyala sebagai pembakar hanya dapat menganalisa cuplikan berupa larutan jernih. Larutan jernih ini dapat diperoleh dengan cara mendestruksi cuplikan. Destruksi cuplikan dapat dilakukan dengan :

a. Destruksi Cara Basah

Destruksi cara basah dilakukan dengan menambahkan larutan pendestruksi kedalam cuplikan. Larutan pendestruksi umumnya berupa oksidator-oksidator kuat dan dapat melarutkan logam yang dianalisa. Misalnya HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_2O_2 , dan lain-lain. Larutan pendestruksi dapat juga merupakan campuran beberapa larutan destruktur diatas. Setelah penambahan larutan pendestruksi dilakukan pemanasan untuk mempercepat destruksi. Pendestruksian dilakukan untuk memutuskan ikatan senyawa-senyawa organik yang terdapat dalam cuplikan.

b. Destruksi Cara Kering (Pengabuan)

Destruksi cara kering dengan pemanasan pada suhu tinggi. Pemanasan juga dimaksudkan untuk memutuskan ikatan senyawa-senyawa organik dalam sampel. Pemanasan dilakukan pada temperatur $500 - 600^\circ\text{C}$ sampai diperoleh warna putih sampai abu-abu. Abu yang diperoleh kemudian dilarutkan dalam aquades dalam suasana asam.

(Cantle 1982)

2.3. INTERFERENSI

2.3.1 Interferensi Spektral

Interferensi spektral jarang ditemukan dalam SSA. Interferensi spektral terjadi bila dalam cuplikan terdapat atom lain yang mengabsorpsi radiasi yang diberikan disamping atom yang dianalisa. Interferensi ini dapat dihindari dengan memilih panjang gelombang yang memberikan

absorpsi maksimum. Panjang gelombang dipilih dengan mengatur kuat arus lampu katoda.

2.3.2 Interferensi Emisi

Interferensi Emisi terjadi karena adanya penambahan emisi radiasi dari pembakaran. Interferensi emisi dapat diatasi dengan memodulasi radiasi yang berasal dari lampu katoda sehingga diperoleh radiasi yang berfluktuasi. Radiasi yang dihasilkan pembakar adalah radiasi kontinu. Perbedaan sifat kedua radiasi ini digunakan untuk memisahkan kedua emisi radiasi tersebut.

2.3.3 Interferensi Kimia

Interferensi Kimia didefinisikan sebagai sesuatu yang mencegah atau mengurangi jumlah atom yang berada dalam keadaan dasar dalam pembakaran. Sering dalam cuplikan terdapat anion yang dapat bereaksi dengan kation yang dianalisa membentuk senyawa stabil. Senyawa stabil ini dapat diatomisasi dengan menaikkan temperatur pembakaran. Akan tetapi suhu pembakaran yang terlalu tinggi dapat menyebabkan logam-logam terionisasi. Interferensi ini menyebabkan jumlah atom dalam keadaan dasar tidak maksimum. Untuk mengatasi interferensi ini dilakukan dengan menambah pereaksi pembebas (*Realishing agent*). Pereaksi ini dapat berupa kation yang dapat bereaksi dengan anion pengganggu membentuk senyawa yang lebih stabil.

2.3.4 Interferensi Matrik

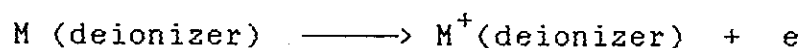
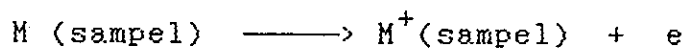
Interferensi Matrik meliputi:

- a. Penurunan sensitivitas karena viskositas cuplikan lebih besar dari larutan standar.
- b. Interferensi karena konsentrasi cuplikan terlalu besar sehingga absorpsi radiasi atom tidak maksimum.

Interferensi matrik dapat diatasi dengan menegektraksi logam dari larutan culipkan atau dengan menggunakan addisi standar.

2.3.5 Interferensi Ionisasi

Bila energi ionisasi dalam cuplikan rendah maka temperatur pembakar yang tinggi dapat menyebabkan sebagian logam yang dianalisa sampai terionisasi. Ion-ion ini tidak mengabsorpsi radiasi yang diberikan. Ionisasi dapat dihindari dengan menurunkan temperatur nyala, tetapi dalam hal ini dapat terjadi oksidasi. Cara yang lebih baik adalah dengan menambahkan suatu *deionizer*. Deionizer berupa suatu logam yang sangat mudah terionisasi. Kerja deionizer adalah mendesak kesetimbangan logam cuplikan ke kiri



Penambahan elektron dari deionizer akan menggeser kesetimbangan logam sampel kekiri.

(Cantel, 1982)