

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Air Laut

Air laut mempunyai komposisi yang beragam sesuai dengan salinitas. Salinitas sendiri didefinisikan sebagai jumlah garam (dalam gram) yang terlarut dalam 1 kilogram air laut. Salinitas ditentukan dengan mengukur konduktivitas air laut, yaitu kemampuan untuk mengantarkan arus listrik dalam air. Semakin besar salinitas maka konduktivitasnya juga semakin besar (Gross, 1994)

Kandungan komponen garam pada air laut dengan salinitas 3,5% komponen garam utamanya adalah Na: 10.800 ppm; Cl: 19.400 ppm; Mg: 1290 ppm dan S: 290 ppm, dengan kadar logam berat Cu: 0,00090 ppm dan Cd: 0,00011 ppm. Dari data salinitas air laut tersebut maka pada analisa *recovery* logam Cu dan Cd digunakan matriks buatan berupa NaCl dan MgSO₄ (Anonim, 1997).

2.2. Tembaga (Cu)

Tembaga adalah logam merah muda yang lunak, dapat ditempa dan liat dengan titik lebur 1038⁰ C. Ada dua deret senyawa tembaga, yaitu senyawa tembaga(I) dan senyawa tembaga(II). Senyawa-senyawa tembaga(I) diturunkan dari tembaga(I)oksida Cu₂O yang berwarna merah. Sebagian besar garam tembaga(I) tak larut dalam air, sifatnya mirip sifat senyawa perak(I). Tembaga(I) mudah dioksidasikan menjadi senyawa tembaga(II), yaitu tembaga(II)oksida CuO yang berwarna hitam. Garam-garam tembaga(II) umumnya berwarna biru, baik dalam bentuk hidrat, padat maupun dalam larutan air (Vogel, 1990).

Tembaga tidak melimpah di alam, kurang lebih 55 ppm tetapi terdistribusi secara luas sebagai logam dalam sulfida, arsenida, klorida dan karbonat. Mineral yang paling umum adalah chalcopyrite CuFeS_2 . Tembaga digunakan dalam aliansi seperti kuningan, dan dapat bercampur sempurna dengan emas. Tembaga mudah larut dalam asam nitrat dan asam sulfat dengan adanya oksigen. Selain itu juga dapat larut dalam KCN dan amonia (Abumaizar, 1996).

Tembaga termasuk logam berat berbahaya karena dapat menyebabkan iritasi gastrointestinal pada saluran pencernaan. Dengan memiliki densitas dan berat atom tinggi dalam perairan bisa membentuk sedimen yang terakumulasi di dasar laut. Pada konsentrasi mendekati 1,0 ppm tembaga bersifat toksik pada ikan.

2.3. Kadmium (Cd)

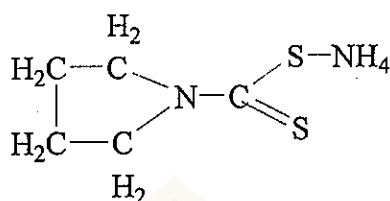
Limpahan unsur kadmium di alam mencapai 0,15 ppm menempati peringkat 57 dari seluruh limbah logam yang ada di bumi. Kadmium mempunyai berat atom 112,41 dan berada dalam golongan IIB dalam sistem periodik. Pertama kali diidentifikasi oleh M. Stromeyer pada tahun 1817. Kadmium merupakan logam berwarna putih keperakan yang bersifat lunak. Titik lebur $320,9^{\circ}\text{C}$, titik didih 766°C dan densitas $8,65\text{ g/cm}^3$ (Macauley, 1995).

Kadmium secara luas digunakan dalam pelapisan logam untuk meningkatkan ketahanan korosi dan menurunkan titik lebur campuran logam. Selain itu digunakan dalam baterai Ni-Cd, semikonduktor. Dalam tubuh Cd merupakan mikroelemen yang tidak diperlukan atau non esensial yang masuk ke dalam tubuh bersama makanan, jadi kontaminan. Pengaruh akut racun Cd menimbulkan kerusakan ginjal, jantung, terganggunya perkembangan sistem syaraf dan sel darah merah. Dampak lain dari

keracunan Cd adalah penyakit tulang yang menimbulkan rasa nyeri yang disebut penyakit Itai-itai Kyo (Kedziorek, 2000).

2.4. Ammonium Pyrolidine Dithiocarbamate (APDC)

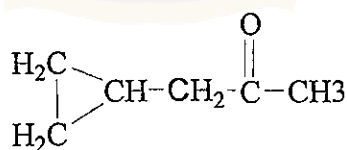
APDC termasuk ligan bidentat dengan atom pusat dapat membentuk cincin segi empat. Ligan ini mampu membentuk ikatan dengan donor dua pasang elektron secara serempak kepada ion logam yang sama. Struktur APDC:



Reagen APDC bersifat fleksibel karena dapat bekerja pada pH rendah dan untuk banyak logam. APDC dapat digunakan untuk ekstraksi banyak logam sekaligus pada pH lebih besar atau sama dengan 3,0.

2.5. Metyl Isobutyl Ketone (MIBK)

MIBK mempunyai gugus alkil yang terikat pada atom karbonil. Seperti keton pada umumnya berbau harum menyengat. Struktur MIBK:



Gugus karbonil pada MIBK bersifat polar, dengan elektron-elektron tertarik ke oksigen yang lebih elektronegatif. Oksigen gugus karbonil mempunyai dua pasang elektron menyendiri sehingga dapat mengadakan ikatan hidrogen. Struktur MIBK yang mengandung gugus C cukup panjang sehingga relatif tidak larut dalam air (Fessenden, 1999).

2.6. Ekstraksi Pelarut

Ekstraksi pelarut merupakan salah satu metode pemisahan yang berdasarkan pada distribusi zat terlarut dengan perbandingan tertentu antara dua pelarut yang tidak saling bercampur.

Menurut hukum Nernst:

$$K_D = \frac{[X_2]}{[X_1]} \dots\dots\dots(1)$$

Dimana:

K_D = koefisien distribusi

X_1 = konsentrasi zat terlarut dalam fasa 1

X_2 = konsentrasi zat terlarut dalam fasa 2

Koefisien distribusi atau koefisien partisi tidak tergantung pada konsentrasi total zat terlarut pada kedua fasa tersebut (Morrison, 1992). Ekstraksi pelarut yang dilakukan dalam analisa menggunakan pelarut air dan pelarut organik.

Pada ekstraksi pelarut sering terjadi interaksi antara zat terlarut dengan pelarut, seperti terjadinya dissosiasi atau terbentuknya dimer. Dalam kondisi tersebut maka hukum Nernst tidak berlaku. Persamaan yang mengungkap semua bentuk spesies dalam kedua pelarut disebut ratio distribusi (D), yang merupakan perbandingan spesies total dalam fasa organik dengan spesies total dalam fasa air. Hubungan antara ratio distribusi (D) dan koefisien distribusi (k_D) dapat ditunjukkan pada persamaan berikut:

$$D = \frac{K_D \cdot [Hx]_o^n}{[H^+]_a^n} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{Log } D = \text{log } K_D + n \text{ log } [Hx]_o + n \text{ log pH} \dots\dots\dots(3)$$

Dimana:

D = ratio distribusi

K_D = Koefisien distribusi

Dari persamaan di atas menunjukkan bahwa ratio distribusi sangat ditentukan oleh konsentrasi reagen pengompleks dan pH larutan.

Cara ekstraksi dapat digunakan untuk memisahkan analit dari unsur-unsur pengganggu dan sekaligus memekatkan konsentrasi analit. Sebagai contoh untuk konsentrasi analit sangat rendah dalam volume besar, misalnya 1 liter diekstraksi ke dalam fasa organik yang kecil yaitu 20 ml, jadi faktor pemekatan=50 kali sehingga dapat diukur dengan SSA.

2.7. Ekstraksi Ion Logam

Dalam ekstraksi pelarut pada ion logam yang terpenting adalah zat pengompleks dan pelarut organik yang sesuai. Misalnya APDC (Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate) merupakan pengompleks yang sesuai untuk MIBK (Methyl Isobutyl Ketone), n-butil-asetat dan Na-DDC (Sodium Diethyl Dithiocarbamate) (Sumardi, 2001).

Proses ekstraksi pelarut pada ion logam dapat berlangsung dalam tiga tahap, yaitu:

- 1) Pembentukan kompleks yang tidak bermuatan
- 2) Distribusi dari kompleks yang terekstraksi
- 3) Interaksi kompleks yang terbentuk dalam fasa organik

Pada pembentukan kompleks yang tidak bermuatan bentuk kompleks yang terjadi adalah kompleks khelat dan kompleks asosiasi ion. Kompleks khelat terbentuk

berupa struktur cincin dimana ion logam dicengkeram oleh ligan sehingga membentuk khelat yang tidak bermuatan dan bersifat non polar dengan reaksi sebagai berikut:



Dimana:

M^{+n} = ion logam valensi n

nR^- = anion yang berfungsi sebagai ligan pembentuk kompleks khelat

MR_n = kompleks khelat (Starry, 1984).

Pada ekstraksi ion logam bisa terjadi interaksi antara kompleks logam dengan garam-garam dalam pelarut. Jika garam-garam tersebut akan mengurangi kelarutan kompleks logam dalam pelarut maka disebut "salting out", jika sebaliknya maka disebut "salting in". Pada larutan akan terjadi salting in jika penambahan garam ke dalam larutan encer, sedangkan salting out terjadi jika penambahan garam ke dalam larutan yang lebih pekat (Atkins, 1994).

2.8. Destruksi

Destruksi merupakan salah satu proses pemecahan molekul, dalam analisa ini adalah pemecahan kompleks logam (logam-APDC) menjadi ion logam.

Destruksi sampel dapat dilakukan dengan:

2.8.1. Destruksi Kering (*Dry Ashing*)

Destruksi kering dilakukan seperti cara pengabuan dalam penetapan kadar abu. Suhu umum yang digunakan untuk destruksi kering adalah 450-500⁰ C (APHA, et all, 1995).

Cara ini hanya digunakan apabila sampel berisi banyak bahan organik, namun perlu diingat bahwa logam-logam tertentu seperti As, Hg, Se, Sb akan hilang menguap secara total bergantian. Logam-logam lainnya, seperti Pb, Cd, dan Cu dapat juga musnah sebagian karena berbagai sebab (menurut sifatnya) dan karena tingginya suhu pemanasan. Maka cara ini menjadi pertimbangan penting kalau tidak terpaksa (Sumardi, 2001).

2.8.2. Destruksi Basah (*Wet Digestion* atau *Wet Ashing* atau *Acid Digestion*)

Destruksi basah dilakukan dengan menambah larutan pendestruksi ke dalam sampel. Larutan pendestruksi umumnya berupa oksidator kuat, atau berupa campuran beberapa larutan pendestruksi yang akan melarutkan logam analit. Setelah penambahan larutan pendestruksi, dilakukan pemanasan untuk mempercepat destruksi. Kedua metode diatas digunakan untuk memusnahkan bahan organik (Arnold et al, 1985).

Asam nitrat pekat (HNO_3) dapat digunakan untuk kebanyakan jenis sampel yang mudah dioksidasi. Kecuali untuk sampel yang sulit dioksidasi atau terlalu banyak mengandung zat organik, asam nitrat perlu ditambah dengan:

- 1) HCl (terutama untuk melarutkan Sb, Sn)
- 2) HClO_4 (terutama untuk zat organik yang sulit dioksidasi)
- 3) HClO_4 dan HF (bila mengandung silikat dan sulit dioksidasi)
- 4) H_2SO_4 (untuk meningkatkan suhu oksidasi sehingga mempercepat destruksi)
- 5) KMnO_4 (khusus untuk analisa Hg) (Sumardi, 2001)

2.9. SSA

2.9.1. Prinsip Dasar SSA

SSA adalah salah satu metode analisa yang digunakan untuk menentukan unsur dalam suatu bahan dengan kepekaan dan ketelitian yang cukup tinggi. Metode ini didasarkan pada penyerapan radiasi elektromagnetik yang dipancarkan dari suatu medium yang terdiri dari atom-atom bebas yang berada pada tingkat energi dasar dari unsur yang dianalisis (Beaty, 1993).

Sampel ion Cu dan Cd dibakar dengan nyala api gas nitrogen oksida dan kompresor udara (udara tekan), sehingga menghasilkan atom-atom netral unsur yang dianalisa berada dalam keadaan energi dasar. Atom disinari dengan sinar radiasi yang sesuai. Sebagian intensitas sinar (pada panjang gelombang maksimum) diserap oleh atom-atom unsur dan sebagian lagi diteruskan melewati monokromator menuju detektor-amplifier alat penunjuk, yang menunjukkan prosentase transmitan (%T) atau absorban (A) dengan jarum penunjuk (Cristian, 1986).

2.9.2. Hukum Dasar Spektroskopi Absorpsi

Spektrofotometri serapan atom menggunakan hukum-hukum yang dikemukakan oleh Bouger dan Beer, yang dapat dinyatakan dalam persamaan:

$$\text{Log } \frac{P_0}{P} = k.b.c \dots \dots \dots (4)$$

Dimana:

P_0 = energi yang masuk ke analit

P = energi yang keluar dari analit

$\text{Log } P_0/P$ = absorbansi

c = konsentrasi (g/L) atau (mol/L)

k = tetapan yang tergantung dari konsentrasi yang digunakan

Hukum Bouger-Beer dapat dinyatakan dalam bentuk:

$$A = a \cdot b \cdot c \dots \dots \dots (5)$$

Dimana:

A = absorbansi

a = absorptivitas molar

b = tebal kuvet (cm)

c = konsentrasi (g/L) atau (mol/L) (Cantle, 1992).

2.9.3. Interferensi Matriks

Gangguan utama dalam serapan atom logam yang berasal dari air laut adalah efek matriks yang mempengaruhi proses pengatoman. Interferensi matriks dapat terjadi apabila viskositas antara larutan sampel dan larutan standar berbeda atau tegangan antara larutan sampel dan larutan standar berbeda. Akibatnya efisiensi nebolasi (pengkabutan) antara larutan sampel dan larutan standar akan berbeda (Hendayana, 1994).

Interferensi matriks meliputi: a) kenaikan sensitivitas karena adanya suatu pelarut organik di dalam larutan, b) penurunan sensitivitas karena viskositas sampel lebih besar dari pada larutan standar, c) penurunan hasil karena kandungan garam yang tinggi. Interferensi ini dapat diatasi dengan menggunakan ekstraksi pelarut (Freeman, 1995).

Matriks air laut pada analisis logam menggunakan pengompleks APDC dengan pelarut organik MIBK dalam proses ekstraksi menyebabkan efek *salting out*.

Matriks mendorong logam keluar dari fasa air sehingga masuk dan terdistribusi dalam fasa organik sehingga meningkatkan hasil *recovery*.

