

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Udara dan Pencemaran Udara

Udara merupakan campuran beberapa macam gas yang perbandingannya tidak tetap. Komposisi campuran gas tersebut tidak selalu konstan dan selalu berubah dari waktu ke waktu. Komponen yang konsentrasinya paling bervariasi adalah air yang berupa uap air. Jumlah air yang terdapat di udara bervariasi tergantung dari cuaca dan suhu. Udara ambien adalah udara bebas di permukaan bumi pada lapisan troposfer yang dibutuhkan dan mempengaruhi kesehatan manusia, makhluk hidup dan unsur hidup lainnya. Udara dalam istilah meteorologi disebut juga atmosfer yang berada di sekeliling bumi yang fungsinya sangat penting bagi kehidupan di dunia ini.

Atmosfir merupakan suatu medium yang sangat dinamik, yang berarti bahwa karakteristiknya akan berubah dalam skala ruang (spasial) dan waktu (temporal) (Soedomo, 2001). Menurut Seinfeld (1986), atmosfer pada keadaan bersih akan didominasi oleh beberapa gas penyusun atmosfer, yaitu 78,084 N₂; 20,945 O₂; dan 0,934% Ar. Selain didominasi oleh gas-gas tersebut, di atmosfer juga terdapat beberapa gas lain seperti uap air, karbon dioksida namun dalam jumlah yang

sangat kecil. Adapun komposisi udara bersih dalam atmosfer secara lengkap dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Udara Bersih

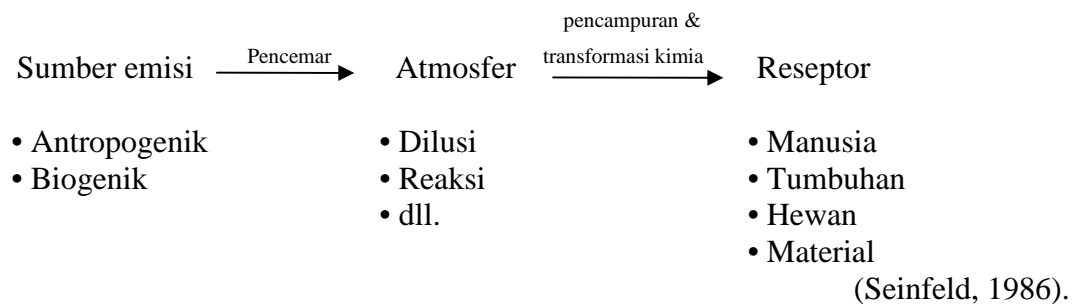
Komponen	Konsentrasi dalam volume	
	(ppm)	(%)
Nitrogen (N ₂)	780,840	78,084
Oksigen (O ₂)	209,460	20,946
Argon (Ar)	9340	0,934
Karbon dioksida (CO ₂)	332	0,332
Neon (Ne)	18	1,8 x 10 ⁻³
Helium (He)	5,2	5,2 x 10 ⁻⁴
Metana (CH ₄)	1,65	1,65 x 10 ⁻⁴
Krypton (Kr)	1,1	1,1 x 10 ⁻⁴
H ₂	0,58	5,8 x 10 ⁻⁵
H ₂ O	0,2	2,0 x 10 ⁻⁵
CO	0,1	1,0 x 10 ⁻⁵
Xe	0,09	9,0 x 10 ⁻⁶
O ₃	0,02	2,0 x 10 ⁻⁶
NH ₃	0,006	6,0 x 10 ⁻⁷
NO ₂	0,001	1,0 x 10 ⁻⁷
NO	0,0006	6,0 x 10 ⁻⁸
SO ₂	0,0002	2,0 x 10 ⁻⁸
H ₂ S	0,0002	2,0 x 10 ⁻⁸

(Seinfeld,1986).

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, hal tersebut dikarenakan adanya perubahan lingkungan udara. Perubahan lingkungan udara pada umumnya disebabkan oleh pencemaran udara, yaitu masuknya zat pencemar (berbentuk gas-gas dan partikel kecil/aerosol) ke dalam udara. Masuknya zat pencemar ke dalam udara dapat secara alamiah, misalnya asap kebakaran hutan, akibat gunung berapi, dan juga sebagian besar disebabkan oleh kegiatan manusia,

misalnya akibat aktivitas transportasi, industri, pembuangan sampah, baik akibat proses dekomposisi ataupun pembakaran serta kegiatan rumah tangga (Soedomo, 2001).

Pencemaran udara dapat diartikan dengan adanya suatu substansi atau bahan atau zat asing yang masuk dalam atmosfer pada konsentrasi tinggi diatas batas udara ambien normal. Substansi tersebut dapat berupa gas, uap air, maupun partikel padat. Kehadiran bahan atau zat asing tersebut di dalam udara dalam jumlah dan jangka waktu tertentu akan dapat menimbulkan gangguan pada kehidupan manusia, hewan, maupun tumbuhan. Adapun sistem pencemaran udara dapat diringkaskan dalam skema berikut:



Menurut Soedomo (2001), sumber pencemaran udara dapat berasal dari kegiatan yang bersifat alami (natural) dan kegiatan antropogenik. Contoh sumber alami adalah akibat letusan gunung berapi, kebakaran hutan, dekomposisi biotik, debu, dan lain sebagainya. Pencemaran udara akibat aktivitas manusia (kegiatan antropogenik) antara lain seperti aktivitas transportasi, industri, pembakaran sampah, pembakaran bahan bakar industri dan rumah tangga.

Sumber utama pencemaran udara adalah asap kendaraan bermotor. Soedomo (2001), menegaskan bahwa sektor transportasi terutama dari pembakaran bahan bakar merupakan sumber utama pengemisi senyawa-senyawa pencemar udara di daerah perkotaan, yaitu sekitar 70-90% dari total zat pencemar. Pencemaran udara dapat dinyatakan dengan ppm (*part per million*) yang artinya jumlah cm^3 polutan per m^3 udara maupun dalam μg per m^3 .

Distribusi pencemaran udara dipengaruhi oleh faktor-faktor meteorologi, antara lain yaitu:

1. kecepatan dan arah angin
2. kelembaban
3. temperatur (gradien temperatur horizontal dan vertikal)
4. tekanan (horizontal dan vertikal)
5. aspek permukaan (topografi, morfologi, dan sebagainya)

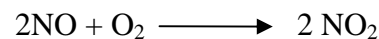
(Soedomo, 2001).

Seinfeld (1986) menjelaskan bahwa pencemaran udara memberi dampak *long term effect* dan *long term poisoning* kepada kesehatan manusia maupun kelestarian lingkungan, *acid deposition* merupakan salah satunya yang terbentuk melalui proses yang panjang serta memakan waktu yang lama dan akan turun ke bumi sebagai *dry acid deposition* (dalam bentuk aerosol) dan *wet acid deposition* (hujan asam).

B. Nitrogen Oksida

Menurut catatan, sekitar 10% pencemar udara setiap tahun adalah nitrogen oksida. Ada tujuh kemungkinan hasil reaksi bila nitrogen bereaksi dengan oksigen, antara lain adalah NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, dan N₂O₅. Dari semuanya yang jumlahnya cukup banyak hanyalah tiga, yaitu N₂O, NO, dan NO₂, dan yang menjadi perhatian dalam pencemaran udara hanyalah NO dan NO₂. Kadar NO₂ di dalam NO_x sekitar 10% (Pitts *et al.*, 1986). Oksida nitrogen sering disebut dengan NO_x karena oksida nitrogen mempunyai 2 bentuk yang sifatnya berbeda, yakni gas NO₂ dan gas NO. Sifat gas NO₂ adalah berwarna dan berbau, sedangkan gas NO tidak berwarna dan tidak berbau. Warna gas NO₂ adalah merah kecoklatan dan berbau tajam menyengat hidung.

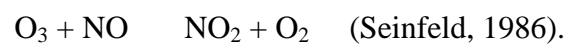
Oksida nitrogen (NO dan NO₂) merupakan komponen penting dalam reaksi pencemaran udara. Seperti yang diketahui, sumber utama oksida nitrogen pada udara perkotaan yaitu dari proses pembakaran. NO_x yang dibentuk pada reaksi pembakaran minyak bumi dalam ruang pembakaran kendaraan bermotor tersebut yang utama yaitu NO. Selanjutnya, di udara terbuka, gas nitrogen oksida oleh gas oksigen akan dioksidasi menjadi gas nitrogen dioksida (NO₂).



Adanya kehadiran NO₂ dalam jumlah yang sedikit di atmosfer cukup untuk memicu reaksi kompleks dengan senyawa organik yang disebut dengan kabut fotokimia, yaitu merupakan reaksi penting dalam daur fotolitik NO₂ pada reaksi pencemaran udara (Seinfeld, 1986).

1. Reaksi Atmosferik Nitrogen Oksida

Ketika NO dan NO₂ hadir dalam atmosfer, kemudian dibantu dengan sinar matahari dan dengan kehadiran ozon akan menghasilkan gas nitrogen dioksida (NO₂). Adapun reaksi atmosferik nitrogen oksida adalah sebagai berikut:



2. Dampak NOx

Kadar NOx di udara daerah perkotaan yang berpenduduk padat akan lebih tinggi dari daerah pedesaan yang berpenduduk sedikit. Hal ini disebabkan karena berbagai macam kegiatan yang menunjang kehidupan manusia akan menambah kadar NOx di udara, seperti transportasi, generator pembangkit listrik, pembakaran sampah dan lain-lain. Kadar gas nitrogen dioksida di atmosfer akan semakin meningkat dengan meningkatnya pembakaran minyak bumi terutama hasil buangan gas kendaraan.

Di antara berbagai jenis oksida nitrogen yang ada di udara, nitrogen dioksida (NO₂) merupakan gas yang paling beracun. Karena larutan NO₂ dalam air yang lebih rendah dibandingkan dengan SO₂, maka NO₂ akan dapat menembus ke dalam saluran pernafasan lebih dalam. Bagian dari saluran pernafasan yang pertama kali dipengaruhi adalah membran mukosa dan jaringan paru. Organ lain yang dapat dicapai oleh NO₂ dari paru adalah melalui aliran darah. Karena data

epidemiologi tentang resiko pengaruh NO₂ terhadap kesehatan manusia sampai saat ini belum lengkap, maka evaluasinya banyak didasarkan pada hasil studi eksperimental.

Gas NO₂ yang terkandung dalam udara jika melebihi batas standar kesehatan sesuai dengan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 41 tahun 1999 dalam Baku Mutu Udara Ambien (BMUA) tentang pengendalian pencemaran udara yaitu 400 µg/Nm³ selama pengukuran 1 jam dapat membahayakan kesehatan makhluk hidup terutama manusia karena dapat menyebabkan gangguan pernapasan (penurunan kapasitas difusi paru-paru) (KLH, 2007). Menurut EPA (1995), rata-rata konsentrasi nitrogen dioksida dalam udara ambien tidak boleh melebihi 0,053 ppm (ATSDR, 2002).

Berdasarkan studi menggunakan binatang percobaan, NO₂ dapat menyebabkan emfisema pada beberapa spesies hewan. Banyak studi yang mengindikasikan bahwa NO₂ sangat rentan terhadap infeksi bakteri pada paru-paru. Beberapa studi juga menunjukkan efek infeksi oleh virus dalam mekanisme pertahanan paru-paru dan sistem imun pada hewan. Nitrogen dioksida juga diketahui dapat mengiritasi alveolus, menyebabkan emfisema melalui proses yang panjang pada pemaparan NO₂ pada konsentrasi 1 ppm (Seinfeld, 1986). Tingkat toksik dari gas NO₂ ini adalah empat kali lebih beracun dibandingkan dengan gas NO. Senyawa ini dapat melukai daun-daunan (akut) serta menurunkan produksinya. Selain itu keausan material seperti serat sintetik, *alloy* nikel, dan pemudaran warna dapat terjadi karena senyawa-senyawa ini (Soedomo, 2001).

C. Metode Sampling Udara Ambien

Salah satu unsur pemantauan udara ambien adalah pengambilan sampel udara, yang dapat dibedakan menjadi:

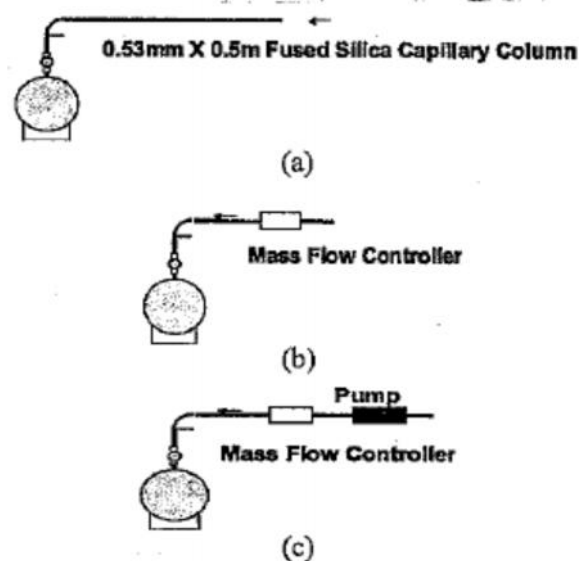
- Sampling terus-menerus (*continuous*): pengukuran secara konstan selama periode pengambilan sehingga didapat fluktuasi data selama pengukuran.
- Sampling intermitten: pengukuran dengan mengambil beberapa titik pengukuran dengan interval waktu pengukuran yang konstan.
- Sampling sesaat (*grab*): pengukuran yang hanya dilakukan satu atau dua kali saja, tidak secara kontinu dan periodik (Soedomo, 2001).

Teknik sampling yang dikenal dalam aplikasi pengukuran dan analisis udara secara garis besar dapat dikelompokkan menjadi 2 jenis, yaitu teknik tangkapan (*capture techniques*) dan teknik pemekatan (*concentration techniques*).

1. Teknik Tangkapan

Teknik sampling dengan menangkap sejumlah volum contoh udara yang ditarik ke dalam kontainer khusus, contoh udara kemudian dianalisis di laboratorium menggunakan instrumen analisis: GC, GC-MSD, HPLC, dsb. Teknik ini mampu mengumpulkan sampel dalam jumlah besar dengan frekuensi berulang, sehingga cocok untuk udara emisi. Prosedur sampling dengan teknik tangkapan dapat dilakukan secara sesaat, pasif dan aktif, seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Pada sampling sesaat, contoh diambil secara simultan dalam rentang waktu sesaat dengan membuka katup pada kontainer atau dengan menambahkan tabung resistor berupa kolom kapiler untuk mengendalikan laju alir sampel.

Pada sampling pasif, sampel diambil pada waktu lebih lama tanpa bantuan pompa udara namun laju alir dikendalikan dengan alat pengendali aliran mekanis. Pada sampling aktif, sampling dilakukan dengan bantuan pompa udara dan dilengkapi dengan pengendali laju alir mekanis. Kekurangan pada teknik ini adalah kemungkinan adanya interaksi antar senyawa dalam sampel atau antar sampel dengan kontainer pengumpul (Sugiyana dan Wahyudi, 2008).



Gambar 1. Sampling sesaat dengan menggunakan teknik tangkapan (a) sampling sesaat; (b) sampling pasif; (c) sampling aktif (Sugiyana dan Wahyudi, 2008)

2. Teknik Pemekatan

Sampling dengan memekatkan sejumlah volum contoh udara yang ditarik ke dalam media tertentu (cairan, reagen kimia, filter), untuk dianalisis di laboratorium. Dengan adanya pemekatan maka konsentrasi contoh dapat dinaikkan tanpa mengubah konsentrasi relatifnya sehingga cocok untuk sampling udara ambien yang konsentrasinya relatif rendah. Dalam teknik ini terdapat keterbatasan dalam volum sampel dan dalam beberapa kasus sering terjadi

“*breakthrough*” pada media absorben. Adapun teknik pemekatan dalam sampling udara, antara lain yaitu:

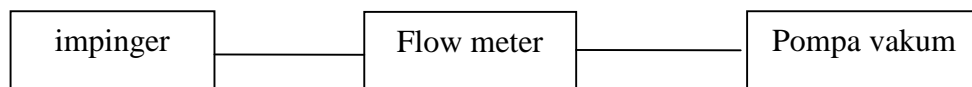
1. Metode absorpsi cairan (*Impinger*)

Berdasarkan prinsip reaksi kimia larutan penangkap dengan gas pencemar, analisis dilakukan terhadap reaksi yang terjadi. Dalam metode ini udara dalam jumlah tertentu ditarik melalui *impinger* melalui laju alir tertentu yang stabil. Cairan pengabsorpsi bereaksi dengan komponen gas yang tertangkap dan membentuk substansi spesifik dan stabil.

2. Metode Adsorpsi dan desorpsi

Metode sampling dengan tabung adsorpsi karbon dan desorpsi pelarut dilanjutkan dengan analisis menggunakan GC. Metode ini biasanya digunakan dalam pengukuran VOC di industri.

Berikut ini adalah contoh rangkaian sederhana peralatan pengambilan sampel udara yang ditunjukkan pada Gambar 2 .



Gambar 2. Rangkaian peralatan pengambilan sampel

Larutan absorben yang digunakan dalam proses sampling adalah larutan NaOH. Larutan ini akan mengubah NO_2 dari udara menjadi ion nitrit. Nitrit yang telah terabsorpsi kemudian dianalisis menggunakan voltametri gelombang persegi

(*square-wave voltammetry*). Adapun reaksi terbentuknya ion nitrit yaitu sebagai berikut:



D. Voltammetri

Voltammetri merupakan suatu metode elektrokimia yang digunakan untuk menganalisis analit berdasarkan pengaruh arus sebagai fungsi potensial.

Hubungan antara arus terhadap potensial digambarkan dalam bentuk voltammogram. Voltammetri menggunakan tiga jenis elektroda yaitu elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda bantu yang biasanya dicelupkan dalam sel voltammetri yang berisi larutan analit dan elektrolit pendukung (Skoog *et al.*, 1998).

Sel voltammetri sama halnya dengan potensiometer (seperti yang tampak pada gambar 3), terdiri dari 3 elektroda yaitu:

1. Elektroda kerja

Elektroda kerja merupakan tempat terjadinya reaksi reduksi atau oksidasi dari analit. Potensial elektroda kerja dapat divariasikan terhadap waktu untuk mendapatkan reaksi yang diinginkan dari analit. Beberapa bahan yang biasa digunakan sebagai elektroda kerja yaitu merkuri (Hg), emas (Au), platina (Pt), dan kaca karbon.

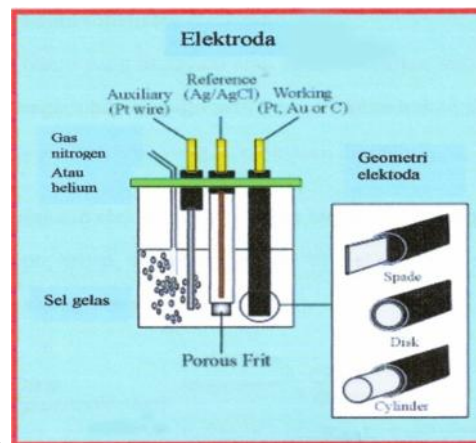
2. Elektroda pembanding/ elektroda acuan

Elektroda pembanding adalah elektroda dengan potensial yang dibuat tetap selama pengukuran dan nilainya tidak bergantung pada jenis dan komposisi

larutan yang diukur. Elektroda ini berfungsi untuk mengontrol arus yang mengalir pada elektroda kerja dan larutan. Elektroda yang umum digunakan sebagai elektroda pembanding adalah elektroda kalomel atau Ag/AgCl.

3. Elektroda bantu

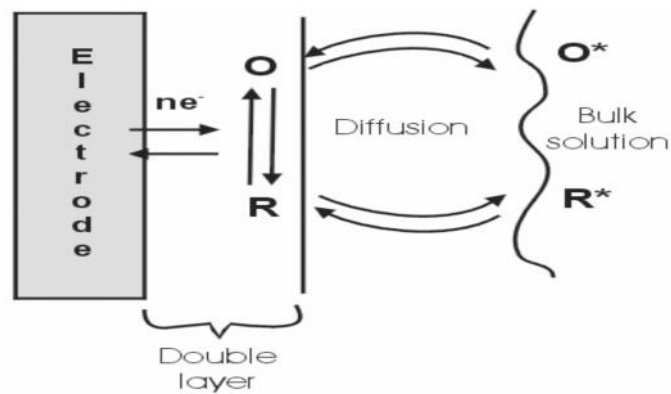
Elektroda ini digunakan untuk mengalirkan arus antara elektroda kerja dan elektroda bantu, sehingga arus dapat diukur. Umumnya digunakan bahan yang bersifat inert, seperti kawat platina (Pt) atau emas (Au), dan bahkan grafit.



Gambar 3 . Sel Voltametri (Biol-pasley, 2000)

Proses transfer elektron pada voltametri sama seperti transfer elektron pada sistem elektrokimia (Gambar 4). Pada kondisi awal, larutan hanya berada dalam bentuk R^* , belum terjadi perubahan ke bentuk oksidasi O^* . Ketika ada arus yang dialirkan melalui elektroda acuan, maka proses reduksi terjadi (R). Pada saat terjadi reduksi, suatu lapisan reduksi terbentuk. Reduksi akan berlangsung hingga mencapai titik potensial reduksi. Hal ini dapat menyebabkan arus anodik naik secara eksponensial. Arus akan naik karena merespon naiknya potensial. Saat R^* berubah menjadi O^* , terdapat konsentrasi R^* dan O^* di sekitar elektroda kerja sehingga terjadi difusi yang akan menurunkan konsentrasi keduanya. Laju reduksi

elektroda dibatasi oleh difusi sehingga arus akan turun. Pada puncak anodik, potensial redoks cukup positif, semua R akan mencapai permukaan elektroda teroksidasi menjadi O. Selusur arus sekarang tergantung pada laju transfer massa pada permukaan elektroda. Pada titik reduksi dari O ke R, selusur berbalik menghasilkan suatu arus katodik. Selusur arus terus turun sampai potensialnya mendekati potensial redoks yang akhirnya menghasilkan arus puncak katodik (Galus, 1994).



Gambar 4. Transfer elektron pada permukaan elektroda (Dilmore, 2004)

Dalam kebanyakan teknik eksperimen, parameter yang digunakan dibatasi oleh kemampuan bagi elektroda kerja tersebut. Oleh karena itu, satu sistem potentiostat diperlukan untuk menetapkan perbedaan kemampuan antara elektroda kerja dengan elektroda pembanding yang dikehendaki. Arus listrik mengalir di antara elektroda kerja dan elektroda bantu. Elektroda kerja pada voltametri tidak bereaksi, akan tetapi merespon elektrolit aktif apa saja yang ada dalam sampel.

Pemilihan elektroda bergantung pada besarnya range potensial yang diinginkan untuk menguji sampel (Ewing, 1975). Ada beberapa macam arus yang dihasilkan pada teknik voltametri, yaitu arus difusi, arus migrasi, dan arus konveksi. Arus

difusi adalah arus yang disebabkan akibat perubahan gradien konsentrasi pada lapis difusi dan besarnya sebanding dengan konsentrasi analit dalam larutan. Arus migrasi adalah arus yang timbul akibat gaya tarik elektrostatik antara elektroda dengan ion-ion dalam larutan. Sedangkan arus konveksi adalah arus yang timbul akibat gerakan fisik, seperti rotasi atau vibrasi elektroda dan perbedaan rapat massa. Arus yang diharapkan pada pengukuran secara voltametri adalah arus difusi, karena informasi yang dibutuhkan adalah konsentrasi analit (Skoog *et al.*, 1998).

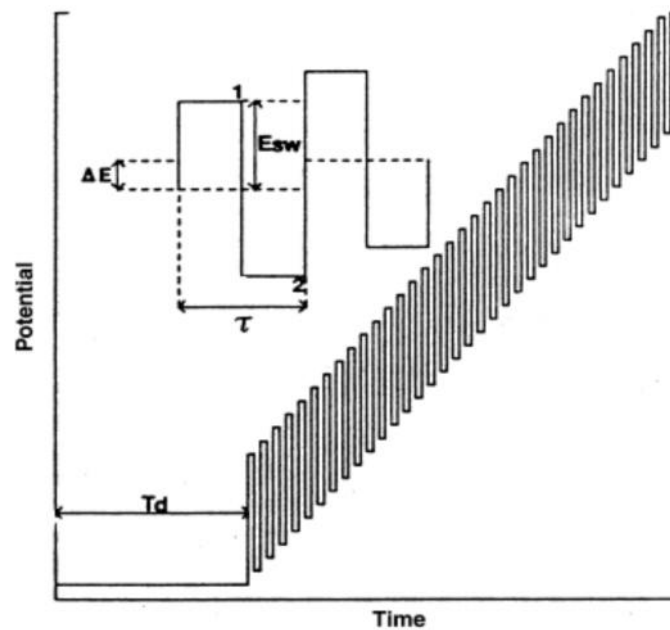
E. Larutan Elektrolit Pendukung

Elektrolit pendukung merupakan larutan inert yang dapat berupa klorida, nitrat, dan sulfat dari Li, Na, dan K, perklorat dari Li, Na dan garam-garam dari basa tetraalkilamonium. Selain itu, larutan elektrolit pendukung juga dapat berupa garam anorganik, asam mineral dan buffer. Elektrolit pendukung yang digunakan pada analisis dikendalikan oleh potensial bertujuan untuk mengurangi tahanan dari larutan dan efek elektromigrasi serta menjaga kekuatan ion.

Syarat elektrolit pendukung diantaranya memiliki rentang potensial standar yang berbeda dari analit yang diperiksa (setidaknya 100-200 mV). Dalam pemilihan elektrolit pendukung ini, diharapkan tidak mengganggu reaksi pada elektroda. Konsentrasi larutan elektrolit ini biasanya antara 0,01 M – 1 M (Brett dan Brett, 1994).

F. Voltammetri *Square Wave*

Pada penelitian ini metode voltammetri yang digunakan yaitu voltammetri gelombang persegi (*square-wave voltammetry*). Voltammetri gelombang persegi adalah salah satu teknik voltammetri pulsa dengan bentuk gelombang persegi simetris pada potensial dasar yang menyerupai anak tangga. Pengukuran arus dilakukan dua kali dalam setiap siklus, pertama yaitu pada akhir pulsa maju (titik 1) dan pada akhir pulsa balik (titik 2). Adapun parameter-parameter yang digunakan pada voltammetri *square wave* dapat dilihat pada Gambar 5.

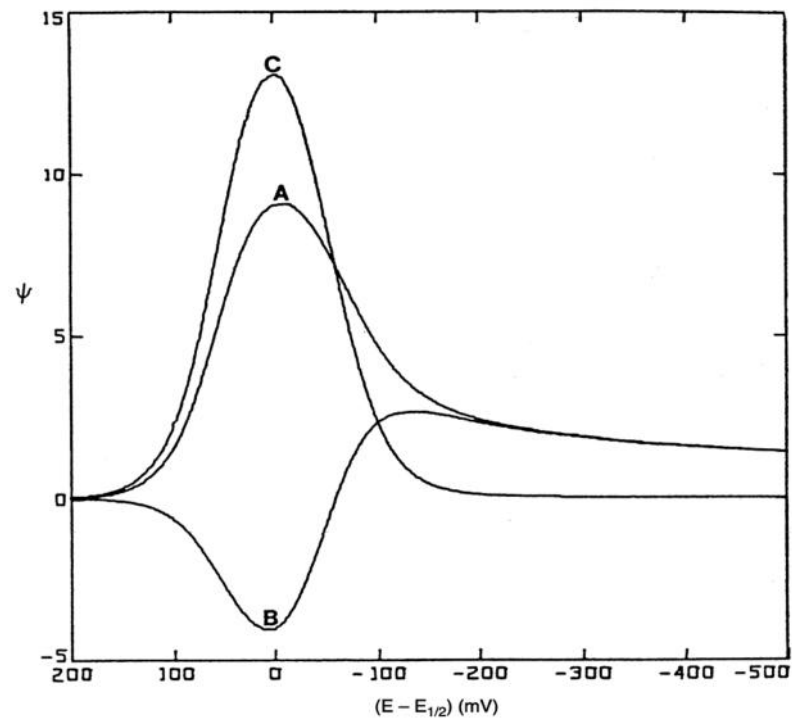


Gambar 5. Pemberian pulsa pada voltammetri *square wave*; 1: pulsa maju, 2: pulsa balik, E : tinggi kenaikan pulsa, E_{sw} : amplitudo, τ : periode, T_d : waktu tunda (Wang, 2000).

Lebar pulsa merupakan panjang dari setiap setengah siklus yang dinyatakan dengan τ (periode), yang dapat dinyatakan sebagai frekuensi $(f) = 1/2\tau$. Tinggi kenaikan pulsa (E) bergeser di setiap awal siklus, sehingga laju selusur efektif yang diberikan (v) diperoleh dari persamaan $v = E/2 = f \cdot E$. Semakin tinggi laju selusur, maka waktu analisis akan semakin cepat, sehingga voltammogram yang dihasilkan dapat diperoleh dalam waktu beberapa detik.

Pemberian pulsa dimaksudkan untuk menghilangkan arus muatan/ arus kapasitas latar belakang dengan efektif, sehingga pembentukan voltammogram tidak terganggu dan limit deteksi yang dihasilkan dapat lebih rendah yakni 1×10^{-8} M atau sekitar $1 \mu\text{g/L}$ yang tentunya bergantung pada kondisi analisis seperti elektrolit pendukung, jenis elektroda serta parameter instrumentasi lainnya (Wang, 2000).

Arus diukur pada elektroda kerja sedangkan potensial antara elektroda kerja dan elektroda acuan berbanding lurus dengan waktu. Oksidasi atau reduksi pada spesies ditunjukkan sebagai puncak atau palung dalam sinyal arus pada potensial dimana spesies mulai menjadi oksidator dan reduktor. Adapun respon yang ditampilkan pada voltametri *square wave* adalah seperti yang tampak pada Gambar 6.



Gambar 6. Voltammogram voltametri *square wave* (Wang, 2000)

Arus puncak (i_p) dideskripsikan dengan persamaan Randles-Sevcik :

$$I_p = 0,04463 F (F/RT)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} C^{1/2}$$

Keterangan :

n adalah jumlah mol elektron yang ditransfer dalam reaksi; A adalah daerah elektroda; C adalah konsentrasi analit dalam mol/cm^3 ; D koefisien difusi, dan laju arus (Kounaves, 1997).