II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Pelabuhan Panjang

Pelabuhan Panjang merupakan pelabuhan ekspor-impor bagi Lampung dan Pelabuhan PT. Bukit Asam untuk lalu lintas distribusi batu bara Sumatera Selatan ke Jawa. Sekitar 92 kilometer dari Selatan Bandar Lampung, terdapat Pelabuhan Bakauheni, pelabuhan ini dekat dengan wilayah perindustrian, seperti industri kayu lapis, batu bara, semen, pertamina dan industri-industi lain yang ikut menyumbangkan limbah pencemarannya di sekitar perairan di Pelabuhan Panjang. Padatnya aktivitas di Pelabuhan Panjang mengkhawatirkan perairan disekitar pelabuhan ini akan menjadi tercemar. Pada gambar 1 disajikan peta Pelabuhan Panjang.

Gambar 1. Pelabuhan Panjang (Google map, 2014).

B. Sedimen

Sedimen yang ada terangkut sampai di suatu tempat yang disebut cekungan. Di tempat tersebut sedimen sangat besar kemungkinan terendapkan karena daerah tersebut relatif lebih rendah dari daerah sekitarnya dan karena bentuknya yang cekung ditambah akibat gaya grafitasi dari sedimen. Maka sedimen akan susah sekali bergerak melewati cekungan. Semakin banyaknya sedimen yang diendapkan, maka cekungan akan mengalami penurunan dan membuat cekungan tersebut semakin dalam sehingga semakin banyak sedimen yang terendapkan. Penurunan cekungan sendiri banyak disebabkan oleh penambahan berat dari sedimen yang ada dan kadang dipengaruhi juga struktur yang terjadi di sekitar cekungan seperti adanya patahan (Siaka, 2008).

Endapan sedimen *(sedimentary deposit)* adalah tubuh material padat yang terakumulasi di permukaan bumi atau di dekat permukaan bumi, pada kondisi, tekanan dan temperatur yang rendah. Sedimen umumnya diendapkan dari fluida dimana material penyusun sedimen itu sebelumnya berada, baik sebagai larutan maupun sebagai suspensi. Beberapa jenis endapan sedimen:

1. Diendapkan dari udara sebagai benda padat di bawah temperatur yang relatif tinggi.
2. Diendapkan di bawah tekanan yang relatif tinggi.

Menurut Prothero *et al.* (1999) transportasi sedimen dapat terjadi melalui tiga cara, yaitu:

1. *Suspension:* Dalam teori segala ukuran butir sedimen dapat di bawa dalam suspensi, jika arus cukup kuat. Akan tetapi dalam kenyataan nya hanya

material halus saja yang dapat diangkut oleh suspensi. Jadi pada umumnya suspensi hanya terjadi pada sedimen-sedimen yang sangat kecil ukurannya (seperti lempung) sehingga mampu diangkut oleh aliran air atau angin yang ada.

2. *Bed load:* umumnya terjadi pada sedimen yang relatif lebih besar (seperti pasir, kerikil, kerakal, bongkah) sehingga gaya yang ada pada aliran yang bergerak dapat berfungsi memindahkan pertikel-partikel yang besar di dasar. Pergerakan dari butiran pasir dimulai pada saat kekuatan gaya aliran melebihi kekuatan inertia butiran pasir tersebut pada saat diam. Gerakan-gerakan sedimen tersebut bisa menggelundung, menggeser, atau bahkan bisa mendorong sedimen yang satu dengan lainnya.
3. *Saltation*: umumnya terjadi pada sedimen berukuran pasir dimana aliran fluida yang ada mampu menghisap dan mengangkut sedimen ke dasar sungai.

Secara umum, sedimen atau batuan sedimen terbentuk dengan dua cara, yaitu menurut (Ward and Stanley, 2004):

1. Batuan sedimen yang terbentuk dalam cekungan pengendapan atau dengan kata lain tidak mengalami proses pengangkutan. Sedimen ini dikenal sebagai sedimen *Autochthonous*. Yang termasuk dalam kelompok batuan *Autochhonous* antara lain adalah batuan evaporit (halit) dan batu gamping.
2. Batuan sedimen yang mengalami proses transportasi, atau dengan kata lain, sedimen yang berasal dari luar cekungan yang diangkut dan diendapkan di dalam cekungan. Sedimen ini dikenal dengan sedimen *Allochthonous*. Yang termasuk dalam kelompok sedimen ini adalah batu pasir, breksi, batuan epiklastik.

3. Sedimen terdiri dari beberapa komponen yang bervariasi, tergantung dari lokasi, kedalaman, dan geologi dasar (Forstner, 1983).

Sedimen di dasar laut berasal dari berbagai sumber materi (Wibisono, 2005) yaitu:

1. Sedimen *Lithogenous*, sedimen yang berasal dari erosi pantai dan material hasil erosi daerah *up land* dan berasal dari pelapukan (*weathering*) batuan dari daratan yang terbawa oleh aliran sungai (*fluvial transport*) dan angin (*Aeolian transport*) yang masuk ke lingkungan laut. Material ini dapat sampai ke dasar laut melalui proses mekanik, yaitu tertransport oleh arus sungai atau arus laut dan akan terendapkan jika energi tertransforkan telah melemah.
2. Sedimen *Hydrogenous*, yaitu sedimen yang terbentuk karena adanya reaksi kimia di dalam air laut dan membentuk partikel yang tidak larut dalam air laut sehingga akan tenggelam ke dasar laut, contoh dari sedimen jenis ini adalah magnetit, phosphorit dan glaukonit.
3. Sedimen *Biogenous*, yaitu sedimen yang berasal dari organisme laut yang telah mati dan terdiri dari remah-remah cangkang (*shell*) yang mengandung Ca, Mg (*calcareous*) dan Si (*siliceous*).
4. Sedimen *Cosmogenous*, yaitu sedimen yang berasal dari berbagai sumber dan masuk ke laut melalui jalur media udara atau angin. Sedimen jenis ini dapat bersumber dari luar angkasa, aktifitas gunung api atau partikel darat yang terbawa angin. Berikut tabel klasifikasi partikel menurut skala Wenworth.

Tabel 1. Klasifikasi partikel sedimen menurut skala Wenworth

No.	Partikel	Ukuran Partikel	
		mm	**mm**
1.	*Boulder* (batuan)	>256	$>256x10^3$
2.	*Cobble* (batuan bulat)	64-256	$64x10^3$-$256x10^3$
3.	*Pebble* (batu kerikil)	4,0-64	4000-64000
4.	*Granule* (butiran)	2,0-4,0	2000-4000
5.	*Very coarse sand* (pasir sangat kasar)	1,0-2,0	1000-2000
6.	*Coarse sand* (pasir kasar)	0,5-1,0	500-1000
7.	*Medium sand* (pasir sedang)	0,25-0,5	250-500
8.	*Fine sand* (pasir halus)	0,125-0,25	125-250
9.	*Very fine sand* (pasir sangat halus)	0,0625-0,125	62,5-125
10.	*Silt* (Lumpur)	0,0039-0,0625	3,9-62,5
11.	*Clay* (liat)	< 0,0039	< 3,9

Sumber Buchanan (1984).

Logam berat dapat terakumulasi dalam lingkungan terutama dalam sedimen karena dapat terikat dengan senyawa organik dan anorganik melalui proses adsorpsi dan pembentukan senyawa kompleks (Forstner and Prosi, 1978). Akumulasi logam berat ke dalam sedimen dipengaruhi oleh jenis sedimen, dimana kandungan logam berat pada lumpur, lumpur berpasir, berpasir (Korzeniewski and Neugabieuer, 1991). Kandungan logam berat pada sedimen umumnya rendah pada musim kemarau dan tinggi pada musim penghujan. Penyebab tingginya kadar logam berat dalam sedimen pada musim penghujan kemungkinan disebabkan oleh tingginya laju erosi pada permukaan tanah yang terbawa ke dalam badan sungai sehingga sedimen dalam sungai yang diduga mengandung logam berat yang akan terbawa oleh arus sungai menuju muara dan pada akhirnya terjadi proses sedimentasi (Nammiinga and Wilhm, 1977).

C. Logam Berat

Logam berat adalah unsur-unsur kimia dengan densitas lebih besar dari 5g/cm^3, terletak disudut kanan bawah pada system periodik unsur, mempunyai afinitas yang tinggi terhadap S dan biasanya bernomor atom 22 sampai 92, dari periode 4 sampai 7. Sebagian logam berat seperti Plumbum (Pb), Kadmium (Cd), dan Merkuri (Hg) merupakan zat pencemar yang sangat berbahaya. Afinitasnya yang tinggi terhadap S menyebabkan logam ini menyerang ikatan S dalam enzim, sehingga enzim yang bersangkutan menjadi tidak aktif. Gugus karboksilat (-COOH) dan amina ($-NH_2$) juga bereaksi dengan logam berat. Kadmium, Plumbum, dan Tembaga terikat pada sel-sel membran yang menghambat proses transformasi melalui dinding sel. Logam berat juga mengendapkan senyawa fosfat biologis atau mengkatalis penguraiannya (Manahan, 1977).

Logam berat adalah unsur alami dari kerak bumi. Logam yang stabil dan tidak bisa rusak atau hancur, oleh karena itu mereka cenderung menumpuk dalam tanah dan sedimen. Banyak istilah logam berat telah diajukan, berdasarkan kepadatan, nomor atom, berat atom, sifat kimia atau racun. Logam berat meliputi: Antimony (Sb), Arsenik (As), Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Chromium (Cr), Copper (Cu), Nickel (Ni), Lead (Pb), Mangan(Mn), Molybdenum (Mo), Scandium (Sc), Selenium (Se), Titanium (Ti), Tungsten (W), Vanadium (V), Zinc (Zn). Besi (Fe), Nikel (Ni), Stronsium (Sr), Timah (Sn), Tungsten (W), Vanadium (V). Logam berat dapat terakumulasi dalam lingkungan terutama dalam sedimen karena dapat terikat dengan senyawa organik dan anorganik melalui proses adsorpsi dan pembentukan senyawa kompleks (Forstner and Prosi, 1987). Akumulasi logam

berat ke dalam sedimen dipengaruhi oleh jenis sedimen, dimana kandungan logam berat pada lumpur > lumpur berpasir > berpasir (Korzeniewski and Neugebauer 1991).

Kandungan logam berat pada sedimen umumnya rendah pada musim kemarau dan tinggi pada musim penghujan. Penyebab tingginya kadar logam berat dalam sedimen pada musim penghujan kemungkinan disebabkan oleh tingginya laju erosi pada permukaan tanah yang terbawa ke dalam badan sungai, sehingga sedimen dalam sungai yang diduga mengandung logam berat akan terbawa oleh arus sungai menuju muara dan pada akhirnya terjadi proses sedimentasi (Nammiinga and Wilhm, 1977).

Menurut (Darmono, 1995) sifat logam berat sangat unik, tidak dapat dihancurkan secara alami dan cenderung terakumulasi dalam rantai makanan melalui proses biomagnifikasi. Pencemaran logam berat ini menimbulkan berbagai permasalahan diantaranya:

1. Berhubungan dengan estetika (perubahan bau, warna dan rasa air).
2. Berbahaya bagi kehidupan tanaman dan binatang.
3. Berbahaya bagi kesehatan manusia.
4. Menyebabkan kerusakan pada ekosistem.

Pencemaran logam berat meningkat sejalan dengan perkembangan industri. Pencemaran logam berat di lingkungan dikarenakan tingkat keracunannya yang sangat tinggi dalam seluruh aspek kehidupan makhluk hidup. Pada konsentrasi yang sedemikian rendah saja efek ion logam berat dapat berpengaruh langsung hingga terakumulasi pada rantai makanan. Logam berat dapat mengganggu

kehidupan biota dalam lingkungan dan akhirnya berpengaruh terhadap kesehatan manusia (Pallar, 1994).

Keberadaan logam dalam perairan terutama muara dapat berasal dari sumber alamiah dan aktifitas manusia. Masuknya logam berat ke dalam muara secara alamiah dapat digolongkan sebagai berikut:

1. Pasokan dari daerah hulu sungai karena erosi yang disebabkan oleh gerakan gelombang air.
2. Pasokan dari laut dalam yang meliputi logam yang dilepaskan gunung berapi di laut dalam dan dari partikel atau endapan oleh adanya proses kimiawi.
3. Pasokan yang berasal dari lingkungan dekat muara dan meliputi logam yang diangkat ke dalam atmosfer sebagai partikel debu.

Sedangkan keberadaan logam-logam berat dalam muara yang disebabkan oleh aktifitas manusia dapat berasal dari:

1. Buangan rumah tangga.
2. Buangan sisa industri yang tidak terkontrol, di mana logam berat ini mengalir ke sungai dan akhirnya sampai di muara dan mengendap jadi sedimen.
3. Lumpur minyak yang kadang-kadang juga mengandung logam berat dengan konsentrasi yang tinggi yang terbuang sampai ke muara dan mengendap jadi sedimen. Pembakaran hidrokarbon dan batu bara diantaranya ada yang melepaskan senyawa logam berat ke udara kemudian bercampur dengan air hujan dan mengalir melalui sungai yang pada akhirnya sampai di muara.

D. Logam Cu (Tembaga)

Logam Cu merupakan unsur renik esensial untuk semua tanaman dan hewan termasuk manusia, dan diperlukan pada berbagai sistem enzim. Oleh karena itu Cu harus selalu ada pada makanan. Sehubungan dengan hal ini yang perlu diperhatikan adalah agar unsur ini tidak kekurangan dan juga tidak berlebih (Aryawati, 1999). Batas ambang Cu untuk perikanan dan peternakan sebesar 0,02 ppm dan untuk pertanian 0,2 ppm, untuk konsentrasi Cu di sedimen 35-90 ppm dikatakan tercemar ringan, pada konsentrasi 90-190 ppm dapat dikatakan tercemar sedang dan konsentrasi 190-400 ppm dikatakan bahaya. Pada konsentrasiyang lebih tinggi Cu akan toksik, terutama untuk bakteri, ganggang, dan jamur. Oleh karena itu $CuSO_4$ dan senyawa tembaga lain dapat digunakan sebagai pestisida (Pettrucci, 1982).

Tembaga sangat dibutuhkan oleh tumbuhan maupun hewan karena Cu adalah komponen utama dalam beberapa enzim oksidasi. Teori terbaru menyatakan bahwa kekurangan Cu akan menyebabkan anemia, karena Cu diperlukan untuk absorpsi dan mobilisasi Fe yang diperlukan untuk pembuatan hemoglobin. Logam Cu bersama sama Fe dan Co merupakan mineral yang sangat penting dalam pembentukan sel darah merah. Kobalt dapat meningkatkan jumlah hematokrit, hemoglobin, dan eritrosit dengan merangsang pembentukan eritropoetin. Eritropoetin berguna untuk meningkatkan absorpsi Fe oleh sumsum tulang. Metabolisme Fe dan Cu saling terkait, karena unsur ini terdapat dalam sitokrom oksidase. Defisiensi Cu dapat meningkatkan absorpsi Fe.

Sumber tembaga di lingkungan dapat berasal dari korosi kuningan dan pipa tembaga oleh air yang asam, limbah, penggunaan senyawa tembaga sebagai algisida perairan, fungisida tembaga dari daerah pertanian, dan pestisida pada treatmen tanah dan efluen, serta cemaran udara dari daerah industri (Pettruci,1982).

Secara umum masuknya tembaga kedalam tatanan lingkungan dapat terjadi secara alamiah dan dapat juga secara non alamiah. Secara alamiah tembaga masuk ke dalam tatanan lingkungan sebagai akibat dari berbagai peristiwa alam. Unsur ini dapat bersumber dari peristiwa erosi dari batuan mineral. Sumber lain adalah debu dan atau partikulat-partikulat Cu yang ada dalam lapisan udara yang dibawa turun oleh air hujan. Melalui jalur non alamiah, Cu masuk ke dalam tatanan lingkungan sebagai akibat dari aktifitas manusia. Jalur dari aktifitas manusia ini kedalam tatanan lingkungan ada bermacam-macam pula. Sebagai contoh adalah buangan industri yang memakai Cu dalam proses produksinya, industri galangan kapal, karena Cu digunakan sebagai bahan campuran cat, industri pengolahan kayu, buangan rumah tangga dan lain sebagainya. Selain itu, Tembaga (II) memiliki beberapa sifat sebagai berikut:

a. Garam-garam tembaga umumnya berwarna biru baik dalam bentuk hidrat maupun dalam larutan air. Warna itu benar-benar khas.
b. Penghantar listrik yang baik dan juga mempunyai kekuatan tarik yang lebih besar pada suhu yang rendah, oleh karena itu Cu adalah bahan yang untuk pendingin dan liat serta tahan korosi.

c. Logam yang lunak dan dalam udara yang kering dan pada temperatur biasa tidak diubah menjadi persenyawaan lain. Jika dipanaskan maka terbentuk CuO yang berwarna hitam.
d. Tidak larut dalam HCl atau H_2SO_4 encer, tetapi dapat larut dalam asam nitrat dan H_2SO_4 pekat yang dipanaskan (BSN, 2002).

E. Toksisitas Logam Cu (Tembaga)

Tembaga dengan nama kimia *Cuprum* dilambangkan dengan Cu. Dalam tabel periodik unsur-unsur kimia tembaga menempati posisi dengan nomor atom (NA) 29 dan mempunyai bobot atom (BA) 63,546. Cu merupakan unsur tambahan yang terdapat di alam dan dapat ditemukan dalam bentuk persenyawaan atau dalam senyawa padat dalam bentuk mineral.

Tembaga merupakan suatu unsur yang sangat penting dan berguna untuk metabolisme. Batas konsentrasi dari unsur ini yang berpengaruh terhadap air berkisar antara 1-5 mg/L, yang merupakan konsentrasi tertinggi. Dalam industri, tembaga banyak digunakan sebagai katalis, baterai elektroda, sebagai pencegah pertumbuhan lumut. Bagi makhluk hidup, tembaga berperan khususnya dalam beberapa kegiatan seperti enzim pernafasan sebagai tirosinase dan silokron oksidasi.

Biota perairan sangat peka terhadap kelebihan Cu dalam perairan tempat hidupnya. Konsentrasi Cu terlarut yang mencapai 0,01 ppm dapat menyebabkan kematian bagi fitoplankton. Jenis-jenis yang termasuk krustasea akan mengalami kematian dalam waktu 96 jam, bila konsentrasi terlarut berada dalam kisaran

0,17-1,00 ppm. Dalam waktu yang sama biota yang tergolong dalam keluarga moluska akan mengalami kematian bila Cu yang terlarut dalam badan perairan dapat membunuh ikan-ikan. Toksisitas tembaga (EC_{50}) bagi mikro algae *Scenedesmus quadricauda* berkisar antara 0,1-0,3 mg/L. Nilai LC_{50} tembaga avertebrata air tawar dan air laut biasanya berkisar antara 0,02-1,0 mg/L (Palar, 1994)

Kehadiran Cu dalam suatu perairan dalam konsentrasi tertentu sangat penting bagi fungsi-fungsi fisiologis dari jaringan kehidupan dan proses-proses biokimia lainnya (Clark, 1986). Pada tumbuhan air, termasuk alga, tembaga berperan sebagai *plastocyanin* yang berfungsi sebagai transfer elektron dalam proses fotosintesis. Selain itu tembaga juga ditemukan dalam protein plasma seperti seruloplasmin yang berperan dalam pembebasan Fe (besi) dalam sel plasma. Apabila masuk perairan yang alkalis, ion tembaga akan mengalami presipitasi dan mengendap sebagai tembaga hidroksida dan tembaga karbonat (Sulistiani, 1996).

Bentuk tembaga yang paling beracun berupa debu-debu Cu yang dapat mengakibatkan kematian pada dosis 3,5 mg/kg. Pada manusia, efek keracunan utama ditimbulkan akibat terpapar oleh debu atau uap logam Cu. Hal ini dapat mengakibatkan terjadinya gangguan pada jalur pernafasan sebelah atas, juga kerusakan atropik pada selaput lendir yang berhubungan dengan hidung. Kerusakan itu merupakan akibat dari gabuungan sifat iritatif yang dimiliki oleh debu atau uap Cu tersebut.

F. Logam Co (Kobalt)

Kobalt adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Co dan nomor atom 27. Elemen ini biasanya hanya ditemukan dalam bentuk campuran di alam. Elemen bebasnya, diproduksi dari peleburan reduktif, adalah logam berwarna abu-abu perak yang keras dan berkilau. Ketersediaan unsur kimia kobalt tersedia di dalam banyak formulasi yang mencakup kertas perak, potongan, bedak, tangkai, dan kawat. Keberadaan di alam kobalt terdapat dalam bentuk senyawa, seperti mineral kobalt glans (CoAsS), linalit (Co_3S_4), dan smaltit ($CoAs_2$) dan eritrit. Sering terdapat bersamaan dengan nikel, perak, timbal, tembaga dan bijih besi, yang mana umum didapatkan sebagai hasil samping produksi. Kobalt juga terdapat dalam meteorit. Dan di bawah ini merupakan tabel keterangan unsur-unsur logam kobalt.

Tabel.2. Tabel keterangan unsur logam kobalt.

Parameter	Baku mutu
Radius Atom	Å
Volume Atom	6.7 cm3/mol
Massa Atom	58.9332
Titik Didih	3143 K
Radius Kovalensi	1.16 Å
Struktur Kristal	Heksagonal
Massa Jenis	8.9 g/cm3
Konduktivitas Listrik	17.9 x 106 ohm-1cm-1
Elektronegativitas	1.88
Konfigurasi Elektron	[Ar]3d7 4s2
Formasi Entalpi	16.19 kJ/mol
Konduktivitas Panas	100 Wm-1K-1
Potensial Ionisasi	7.86 V
Titik Lebur	1768 K
Bilangan Oksidasi	2,3
Kapasitas Panas	0.421 Jg-1K-1
Entalpi Penguapan	373.3 kJ/mol

Sumber Rahman (2005).

Logam kobalt banyak digunakan dalam industri sebagai bahan campuran untuk pembuatan mesin pesawat, magnet, alat pemotong atau penggiling, serta untuk pewarna kaca, keramik, dan cat. Pada manusia, Co dibutuhkan sedikit dalam proses pembentukan sel darah merah dan diperoleh melalui vitamin B_{12}. Keracunan kobalt dapat terjadi apabila tubuh menerima kobalt dalam konsentrasi tinggi (150 ppm atau lebih). Kobalt dalam jumlah banyak dalam tubuh manusia akan merusak kelenjar tiroid (gondok) sehingga penderita akan kekurangan hormon yang dihasilkan oleh kelenjar tersebut. Kobalt juga dapat menyebabkan gagal jantung dan edema (pembengkakan jaringan akibat akumulasi cairan dalam sel).

Menurut ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Diseas Registry)* (2008) penggunaan logam kobalt dalam industri antara lain :

1. Kobalt digunakan sebagai campuran besi dan nikel untuk membuat *alloy* dan digunakan pada mesin jet dan turbin gas mesin/motor, sebagai bahan baja tahan karat dan baja magnet.
2. Kobalt merupakan komponen yang digunakan dalam pewarnaan gelas, keramik dan lukisan. Kobalt (Co) digunakan untuk produksi warna biru pada porselin, gelas/kaca, pekerjaan ubin dan sebagai campuran pigmen cat.

G. Toksisitas Logam Co (Kobalt)

Kobalt menetap di udara selama beberapa hari. Kobalt menetap bertahun-tahun dalam air dan tanah, sehingga dapat bergerak dari tanah ke air bawah tanah. Setiap orang dapat terkena kobalt pada tingkat rendah di udara, air, dan makanan.

Orang-orang yang tinggal di daerah limbah berbahaya yang mengandung kobalt dapat terkena efek racun kobalt. Toksisitas akut kobalt dapat diamati sebagai efek pada paru-paru, asma, pneumonia, dan sesak napas. Pada tahun 1960, beberapa pabrik bir menambahkan kobalt dalam bir untuk menstabilkan busa. Beberapa orang yang minum dalam jumlah besar bir mengalami mual, muntah, dan efek serius pada jantung. Namun, efek pada jantung tidak terlihat pada orang yang mengidap anemia atau wanita hamil.

Batas-batas konsentrasi kobalt yang membahayakan bagi kesehatan manusia telah ditetapkan oleh beberapa lembaga antara lain :

1. US-EPA *(Environmental Protection Agency)* menetapkan batas maksimal konsentrasi kobalt dalam air minum adalah 0,2 mg/L.
2. US-OSHA *(The Occupational Health and Safety Administration)* menetapkan batas maksimal bagi pekerja yang terpapar dengan kobalt secara langsung adalah 0,1 mg/m^3selama 8 jam kerja sehari dan 40 jam kerja selama 1 minggu.
3. *US*-NRC (*The Nuclear Regulatory Commission*) menetapkan batas maksimal konsentrasi kobalt radioaktif di ruang kerja adalah 7 x 10^{-8}μCi/mL untuk ^{60}Co.

H. Logam Dalam Sedimen dan Mineral

Rata-rata konsentrasi logam berat di dalam tiga jenis batuan beku endapan magma gunung berapi (*igneous rock*) dan batuan sedimen (*sedimentary rock*) terdapat dalam tabel. Berdasarkan tabel 4 dapat dilihat beberapa jenis batuan memiliki

konsentrasi logam berat yang berbeda kisaran konsentrasinya. Sebagai contoh logam berat mempunyai konsentrasi yang tinggi di dalam sedimen dengan butiran halus seperti *"shale*". Kemudian logam berat seperti Cr dan Ni akan mempunyai konsentrasi cukup tinggi di dalam batuan "*ultramafic*" yang merupakan salah satu jenis batuan *"igneous rock".* Dan berikut Tabel baku mutu kandungan logam berat dalam sedimen dan tabel rata-rata konsentrasi logam berat dalam batuan beku dan batuan sedimen.

Tabel 3. Baku mutu kandungan logam berat dalam sedimen

No	Parameter Logam	Baku Mutu (ppm)
1.	Pb	47,82 – 161,06
2.	Cu	49,98 – 157,13
3.	Cr	76,00 – 233,27
4.	Mn	120,77 – 284,77
5.	Co	50,57 – 158,13

(National Sediment Quality Survey USEPA, 2004).

Tabel 4. Rata-rata konsentrasi (mg/Kg) logam berat dalam batuan beku *(igneous rocks)* dan batuan sedimen *(sedimentary rock).*

Logam Berat	Kerak Bumi	Batuan Beku			Batuan Sedimen		
		Ultramafic	*Mafic*	*Granitic*	*Limestone*	*Sandstone*	*Shales*
Antimony	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,05	15
Arsenic	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13
Cadmium	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	90
Chromium	100	2980	200	4	11	35	19
Cobalt	20	110	35	1	0,1	0,3	39
Copper	50	42	90	13	5,5	30	0,0025
Gold	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	23
Lead	14	14	3	24	5,7	10	850
Manganese	950	1,40	1,500	400	620	450	0,18
Mercury	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	2,6
Molybdenum	1,5	0,3	1	2	0,16	0,2	68
Nickel	80	2	150	0,5	7	9	0,5

Sumber Buchanan (1984)

I. Spektrofotometer Serapan Atom.

1. Prinsip dasar.

Spektrofotometri Serapan Atom (AAS) adalah suatu metode analisis yang didasarkan pada proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat energi dasar (*ground state*). Penyerapan tersebut menyebabkan tereksitasinya elektron dalam kulit atom ke tingkat energi yang lebih tinggi. Keadaan ini bersifat labil, elektron akan kembali ke tingkat energi dasar sambil mengeluarkan energi yang berbentuk radiasi**.** Dalam AAS, atom bebas berinteraksi dengan berbagai bentuk energi seperti energi panas, energi elektromagnetik, energi kimia dan energi listrik. Interaksi ini menimbulkan proses-proses dalam atom bebas yang menghasilkan absorpsi dan emisi (pancaran) radiasi dan panas. Radiasi yang dipancarkan bersifat khas karena mempunyai panjang gelombang yang karakteristik untuk setiap atom bebas (Gunandjar, 1990). Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) dapat dilihat pada gambar 2.

Gambar 2. Spektrofotometer Serapan Atom.

2. Analisa Kuantitatif

Pada dasarnya hubungan antara absorpsi atom dengan konsentrasi di dalam metode SSA dapat dinyatakan dengan hukum Lambert-Beer, yaitu secara matematik persamaannya adalah sebagai berikut:

$$I = I_o e^{-abc}$$

$$\log\left(\frac{I_o}{I}\right) = a.b.c$$

$$A = a.b.c$$

Keterangan:

I_o : Interaksi cahaya yang datang (mula-mula)

I : Interaksi cahaya yang ditransmisikan

a : Absorpsotivitas, yang besarnya sama untuk sistem atau larutan yang sama (g/L)

b : Panjang jalan cahaya atau tebalnya medium penyerap yang besarnya tetap untuk alat yang sama (cm)

c : Konsentrasi atom yang mengabsorpsi

A : Absorbansi = log I_o/I

Dari persamaan di atas, nilai absorbansi sebanding dengan konsentrasi untuk panjang jalan penyerapan dan panjang gelombang tertentu. Ada dua cara untuk mengetahui konsentrasi cuplikan yang telah diketahui nilai absorbansinya yaitu:

1. Cara deret standar dengan membandingkan nilai absorbansi terhadap kurva kalibrasi dari standar-standar yang diketahui.
2. Cara penambahan standar dengan membandingkan konsentrasi dengan perpotongan grafik terhadap sumbu dengan konsentrasi dari data absorbansi.

I. Gangguan –gangguan pada Spektrofotometri Serapan Atom.

Ada tiga gangguan utama dalam SSA menurut (Ismono, 1984), yaitu :

1. Gangguan Ionisasi

Gangguan ini biasa terjadi pada unsur alkali dan alkali tanah dan beberapa unsur yang lain karena unsur-unsur tersebut mudah terionisasi dalam nyala. Dalam analisis dengan FES dan AAS yang diukur adalah emisi dan serapan atom yang tidak 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 yaug mudah terionisasi ke dalam sampel sehingga akan menahan proses ionisasi dari unsur yang dianalisis.

2. Pembentukan Senyawa Refraktori

Gangguan ini diakibatkan oleh reaksi antara analit dengan senyawa kimia, biasanya anion yang ada dalam larutan sampel sehingga terbentuk senyawa yang tahan panas (*refractory*). Sebagai contoh, pospat akan bereaksi dengan kalsium dalam nyala menghasilkan kalsium piropospat (CaP_2O_7). Hal ini menyebabkan absorpsi ataupun emisi atom kalsium dalam nyala menjadi berkurang. Gangguan ini dapat diatasi dengan menambahkan stronsium klorida atau lantanum nitrat ke dalam larutan. Kedua logam ini lebih mudah bereaksi dengan pospat dibanding kalsium sehingga reaksi antara kalsium dengan pospat dapat dicegah atau diminimalkan. Gangguan ini juga dapat dihindari dengan menambahkan EDTA. EDTA akan membentuk kompleks chelate dengan kalsium, sehingga

pembentukan senyawa refraktori dengan pospat dapat dihindarkan. Selanjutnya kompleks Ca-EDTA akan terdissosiasi dalam nyala menjadi atom netral Ca yang menyerap sinar. Gangguan yang lebih serius terjadi apabila unsur-unsur seperti: AI, Ti, Mo,V dan lain-lain bereaksi dengan O dan OH dalam nyala menghasilkan logam oksida dan hidroksida yang tahan panas. Gangguan ini hanya dapat diatasi dengan menaikkan temperatur nyala, sehingga nyala yang umum digunakan dalam kasus semacam ini adalah nitrous oksida-asetilen (Siaka, 1998).

3. Gangguan Fisik

Yang dianggap sebagai 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 atau solven, kandungan padatan yang tinggi, perubahan temperatur nyala dll. Gangguan ini biasanya dikompensasi dengan lebih sering membuat kalibrasi (standarisasi).

J. Instrumentasi Pada Spektrofotometer Serapan Atom.

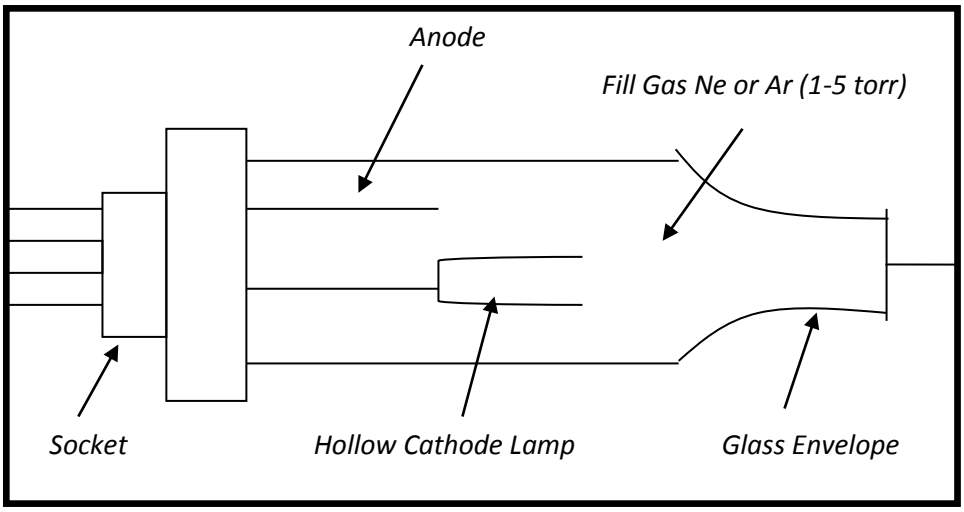
Spektrofotometer Serapan atom memiliki komponen-komponen sebagai berikut (Ellwel and Gidley, 1996).

1. Sumber Sinar

Sumber radiasi Spektofotometer Serapan Atom (SSA) adalah *Hollow Cathode Lamp* (HCL). Setiap pengukuran dengan SSA harus menggunakan *Hallow Cathode Lamp* khusus misalnya untuk menentukan konsentrasi tembaga dari suatu cuplikan, maka digunakan *Hollow Cathode Lamp* khusus untuk tembaga.

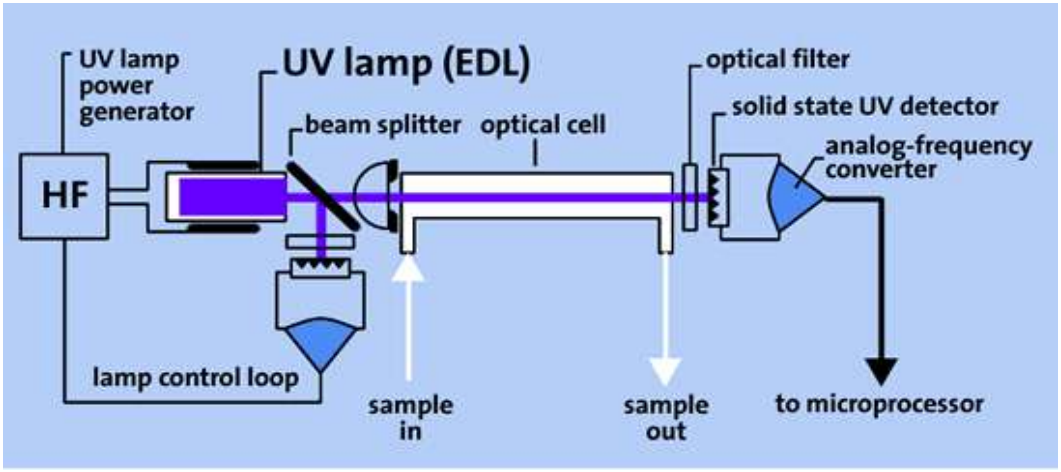
Hollow Cathode Lamp akan memancarkan energi radiasi yang sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron atom.

Hollow Cathode Lamp terdiri dari katoda cekung yang silindris yang terbuat dari unsur yang sama dengan yang akan dianalisis dan anoda yang terbuat dari tungsten. Dengan pemberian tegangan pada arus tertentu, logam mulai memijar dan atom-atom logam katodanya akan teruapkan dengan pemercikan. Atom akan tereksitasi kemudian mengemisikan radiasi pada panjang gelombang tertentu. Diagram lampu katoda berongga dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Diagram Lampu Katoda Berongga (Khopkar, 1990).

Sumber radiasi lain yang sering dipakai adalah ”*Electrodless Dischcarge Lamp*” lampu ini mempunyai prinsip kerja hampir sama dengan *Hollow Cathode Lamp* (lampu katoda cekung), tetapi mempunyai *output* radiasi lebih tinggi dan biasanya digunakan untuk analisis unsur-unsur As dan Se, karena lampu HCL untuk unsur-unsur ini mempunyai signal yang lemah dan tidak stabil yang bentuknya dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4. Skema Elektroda Discharge Lamp.

2. Sumber atomisasi

Sumber atomisasi dibagi menjadi dua yaitu sistem nyala dan sistem tanpa nyala. Kebanyakan instrumen sumber atomisasinya adalah nyala dan sampel diintroduksikan dalam bentuk larutan. Sampel masuk ke nyala dalam bentuk aerosol. Aerosol biasa dihasilkan oleh nebulizer (pengabut) yang dihubungkan ke nyala oleh ruang penyemprot (*chamber spray*). Jenis nyala yang digunakan secara luas untuk pengukuran analitik adalah udara-asetilen dan nitrous oksida-asetilen. Dengan kedua jenis nyala ini, kondisi analisis yang sesuai untuk kebanyakan analit dapat ditentukan dengan menggunakan metode emisi, absorbsi dan juga fluorosensi.

a. Nyala udara-asetilen.

Biasanya menjadi pilihan untuk analisis mengunakan SSA (Spektrofotometer Serapan Atom). Temperatur nyalanya yang lebih rendah mendorong terbentuknya atom netral dan dengan nyala yang kaya bahan bakar pembentukan oksida dari banyak unsur dapat diminimalkan.

b. Nitrous oksida-asetilen.

Biasanya digunakan untuk penentuan unsur-unsur yang mudah membentuk oksida dan sulit terurai. Hal ini disebabkan karena temperatur nyala yang dihasilkan relatif tinggi. Unsur-unsur tersebut adalah: Al, B, Mo, Si, So, Ti, V, dan W.

3. Monokromator

Berfungsi mengisolasi salah satu garis resonansi atau radiasi dari sekian banyak spektrum yang dihasilkan oleh lampu piar hollow cathode atau untuk merubah sinar polikromatis menjadi sinar monokromatis sesuai yang dibutuhkan oleh pengukuran. Macam-macam monokromator yaitu prisma, kaca untuk daerah sinar tampak, kuarsa untuk daerah UV, *rock salt* (kristal garam) untuk daerah IR dan kisi difraksi.

4. Detektor

Detektor merupakan alat yang mengubah energi cahaya menjadi energi listrik, yang memberikan suatu isyarat listrik berhubungan dengan daya radiasi yang diserap oleh permukaan yang peka. Ada dua macam detektor, yaitu:

a. *Detektor Cahaya atau Detektor Foton*

Detektor foton bekerja berdasarkan efek fotolistrik, dalam hal ini setiap foton akan membebaskan elektron (satu foton satu elektron) dari bahan yang sensitif terhadap cahaya. Bahan foton dapat berupa Si/Ga, Ga/As, Cs/Na.

b. *Detektor Infra Merah dan Detektor Panas*

Detektor infra merah yang lazim adalah termokopel. Efek termolistrik akan timbul jika dua logam yang memiliki temperatur berbeda disambung jadi satu.

5. Sistem pengolah

Sistem pengolah berfungsi untuk mengolah kuat arus dari detektor menjadi besaran daya serap atom transmisi yang selanjutnya diubah menjadi data dalam sistem pembacaan.

6. Sistem pembacaan

Sistem pembacaan merupakan bagian yang menampilkan suatu angka atau gambar yang dapat dibaca oleh mata.

K. Validasi Metode

Validasi metoda analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikanbahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. Parameter validasi medote antara lain:

a. Linearitas

Linearitas merupakan kemampuan metode analisis (dalam kisaran tertentu) untuk mendapatkan hasil uji yang berbanding lurus dengan konsentrasi dari analit dalam sampel (EMEA, 1995). Respons harus berbanding lurus dengan konsentrasi analit atau proporsional dengan cara perhitungan matematis yang terdefinisi dengan baik. Persamaan regresi linier diterapkan pada hasil harus memiliki nilai intersep tidak signifikan berbeda dari nol.

b. Limit Deteksi

Batas deteksi merupakan jumlah terendah analit dalam sampel yang dapat dideteksi tetapi tidak harus kuantitatif sebagai nilai yang pasti. Batas kuantifikasi

prosedur analitis individu adalah jumlah terendah analit dalam sampel yang dapat ditentukan secara kuantitatif dengan presisi dan akurasi yang cocok. Batas kuantifikasi merupakan parameter tes kuantitatif untuk tingkat rendah senyawa dalam matriks sampel, dan digunakan terutama untuk penentuan kotoran dan produk terdegradasi (EMEA, 1995).

Batas deteksi dapat ditentukan dengan rumus :

$$Q = k \times SD$$

Keterangan :

Q : batas deteksi

K : 3 kali pengulangan

SD : simpangan baku hasil pengukuran

c. Presisi (ketelitian)

Presisi merupakan ukuran drajat keterulangan dari metode analisis yang memberikan hasil yang sama pada beberapa perulangan, dinyatakan simpangan baku relati (RSD) dan simpangan baku (SD). Metode dengan presisi yang baik ditunjukan dengan simpangan baku relatif (RSD) < 5 %. Simpangan baku (SD) dan simpangan baku relatif (RSD) dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(M - \bar{M})}{n - 1}}$$

Keterangan :

SD : Standar Deviasi (simpangan baku)

M : Konsentrasi hasil analisis

n : Jumlah pengulangan analisis

$\bar{M}$: konsentrasi rata-rata hasil analisis

$$\text{RSD} = \frac{SD}{\bar{M}} \text{ x } 100\ \%$$

Keterangan :

RSD : simpangan baku relatif

$\bar{M}$: konsentrasi hasil analisis

SD : Standar Deviasi

d. Kecermatan (Akurasi)

Akurasi adalah suatu kedekatan kesesuaian antara hasil suatu pengukuran dan nilai benar dari kuantitas yang diukur atau suatu pengukuran posisi yaitu seberapa dekat hasil pengukuran dengan nilsai benar yang diperkirakan. Kecermatan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*Recovery*) analit yang ditambahkan. Persen perolehan kembali dapat ditentukan dengan persamaan berikut (AOAC, 1993):

$$\text{Persen perolehan kembali} = \frac{(C_F - C_A)}{C^* A} \text{ x } 100\ \%$$

Keterangan :

$C_{F:}$ konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran

C_A: konsentrasi sampel sebenarnya

C*A: konsentrasi analit yang ditambahkan