

**PERBANDINGAN METODE ANALISIS LOGAM BERAT KROMIUM DAN
TIMBAL MENGGUNAKAN *Inductively Coupled Plasma Optical Emission
Spectroscopy (ICP OES)* dan *Atomic Absorbtion Spectrometry (AAS)*.**

SKRIPSI



Oleh:

Novi Nurventi

NIM. 14670048

**JURUSAN FARMASI
FAKULTAS KEDOKTERAN DAN ILMU ILMU KESEHATAN
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM
MALANG
2019**

**PERBANDINGAN METODE ANALISIS LOGAM BERAT KROMIUM DAN
TIMBAL MENGGUNAKAN *Inductively Coupled Plasma Optical Emission
Spectroscopy (ICP OES)* dan *Atomic Absorbtion Spectrometry (AAS)*.**

SKRIPSI

Oleh:

Novi Nurventi

NIM. 14670048

**Diajukan kepada: Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan
Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan Dalam Memperoleh Gelar Sarjana
Farmasi (S.Farm)**

JURUSAN FARMASI

**FAKULTAS KEDOKTERAN DAN ILMU ILMU KESEHATAN
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM**

MALANG

2019

**PERBANDINGAN METODE ANALISIS LOGAM BERAT KROMIUM
DAN TIMBAL MENGGUNAKAN *Inductively Coupled Plasma Optical
Emission Spectroscopy (ICP OES)* dan *Atomic Absorbtion Spectrometry (AAS)*.**

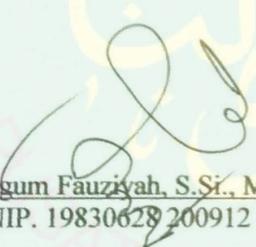
SKRIPSI

Oleh:
NOVI NURVENTI
NIM. 14670048

Telah diperiksa dan disetujui untuk diuji:
Tanggal: 27 Desember 2019

Pembimbing I

Pembimbing II


Begum Fauziyah, S.Si., M.Farm.
NIP. 19830628 200912 2 004


Dewi Sinta Megawati, M.Sc
NIP.19840116 20170101 2 125

Mengetahui,
Ketua Jurusan Farmasi



Dr. Rohatul Muli'ah, M.kes., Apt
NIP 19800203 200912 2 003

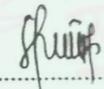
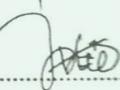
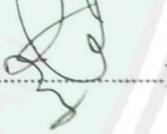
**PERBANDINGAN METODE ANALISIS LOGAM BERAT KROMIUM
DAN TIMBAL MENGGUNAKAN *Inductively Coupled Plasma Optical
Emission Spectroscopy (ICP OES)* dan *Atomic Absorbtion Spectrometry (AAS)*.**

SKRIPSI

Oleh:
NOVI NURVENTI
NIM. 14670048

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi dan Dinyatakan Diterima
Sebagai Salah Satu Persyaratan Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Farmasi
(S.Farm)

Tanggal: 27 Desember 2019

Ketua Penguji	: Dewi Sinta Megawati, M.Sc NIP.19840116 20170101 2 125	(..... )
Penguji Utama	: Rahmi Annisa, M.Farm., Apt. NIP. 19890416 20170101 2 123	(..... )
Penguji Agama	: Abdul Hakim, M.PI, M.Farm., Apt NIP. 19761214 200912 1 002	(..... )
Sekretaris Penguji	: Begum Fauziah, S.Si., Mfarm. NIP. 19830628 200912 2 004	(..... )

Mengesahkan,
Ketua Jurusan Farmasi



Dr. Rohatul Muti'ah, M.kes., Apt
NIP 19800203 200912 2 003

LEMBAR PERSEMBAHAN

Terimakasih pebulis persembahkan untuk.....

1. Allah SWT dan RasulNya
2. Bapak, Ibu dan kakak kakak, terimakasih atas semua dukungan dan doa yang telah kalian berikan sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi. Maaf, banyak kekurangan yang membuat kalian selalu direpotkan oleh penulis. Aku sayang kalian.
3. Bapak dan Ibu guru dari TK, SD, SMP, SMK dan juga dosen-dosen farmasi UIN yang telah memberikan ilmu yang bermanfaat.
4. Bu Begum, yang senentisasa memberikan bimbingan, ilmu dan semua pelajaran berharga lainnya. Serta bu Sinta yang telah memberikan ilmu yang manfaat. Terimakasih banyak buu.
5. Seluruh guru SMK Putra Indonesia Malang, yang telah memberikan support untuk menyelesaikan studi.
6. Ulfa Rosidah, sahabatku sekaligus kakakku yang telah menemaniku malam-malam mengambil limbah sampai dikejar oleh satpam industri. Terimakasih sudah menemaniku bu dir gabby, ILY!
7. Laili Hanny, makasih lel sudah mau kurepotkan tentang printilan skirpsi ini dan membantu menyelesaikan jurnalku dan memeriksanya. Love you so much!
8. Yenny H., Putri I., Divani H. R., F. Zahra, sahabat-sahabatku yang selalu mendukungku, memberikan suntikan semangat yang tak pernah henti. Selalu memberi energi positif ketika aku merasakan down. Memberi masukan, arahan dan ajakan untuk menyelesaikan studi. Terimakasih sudah menjadi sahabat baikku selama ini dan memberi warna indah dalam hidupku, aku sayang kalian, kalian sangat berarti dalam hidupku. Kegokilan dan kegialaan kita bersama jangan pernah dilupakan! Terimakasih sudah menerima semua kekuranganku! ILY!
9. Teman-teman farmasi 2014, terimakasih banyak ya gaes. Pertemanan selama kita kuliah sangat berharga.
10. Teman-temanku SMK (Sovi, Indri, Lavita, Kirana, Maya, Oliv, Niken, Oktam Negus, Lukman, Ucup dan yang lainnya) yang selalu memberikan support dan paido. Tanpa paido kalian, mentalku tak akan sekuat ini, kalian memberi

semangat yang berbeda. Memberi stimulus aku untuk menjadi pribadi lebih baik lagi. ILY!

11. Fausta, tanpamu aku bingung skripsi. Makasih yaaaa
12. Google translate dan mba mae yang mau membantuku menyelesaikan abstrak dalam bahasa asing.
13. Seluruh sahabat-sahabat penulis yang telah membantu dalam menyelesaikan skripsi baik materil dan moril serta memberikan dukungan dan doa.
14. Dan semua yang mengenalku, terimakasih banyak. Kalian berperan banyak dalam hidupku selama ini.



LEMBAR KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Novi Nurventi
NIM : 14670048
Program Studi : Farmasi
Fakultas : Kedokteran dan Ilmu Kesehatan
- Judul Penelitian : Perbandingan Metode Analisis Logam Berat Kromium dan Timbal Menggunakan *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* (ICP OES) dan *Atomic Absorbtiqn Spectrometry* (AAS).

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan dan pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Malang, Desember 2019

Yang membuat pernyataan,



Novi Nurventi

NIM. 14670048

MOTTO

*“Tidak ada orang yang bisa mengubah takdirku kecuali diriku sendiri - Film Ne Zha
2019”*

*“Tenangkan hati, semua ini bukan salahmu. Jangan berhenti, yang kau takutkan tak akan
terjadi. Kunto aji - Rehat”*

PENGANTAR

Assalamualaikum Wr. Wb

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, karena berkat rahmat dan karunia-Nyalah penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Perbandingan Metode Analisis Logam Berat Pb dan Cr Menggunakan *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* (ICP OES) dan *Atomic Absorbtion Spectrometry* (AAS)”, sehingga dapat menyelesaikan studi di Jurusan Farmasi Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.

Selama penelitian dan penulisan skripsi ini banyak sekali hambatan yang penulis alami, namun berkat bantuan, dorongan serta bimbingan dari berbagai pihak, akhirnya skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik. Ucapan terimakasih ini penulis sampaikan kepada:

1. Prof. Dr. H. Abdul Haris, M.Ag selaku rektor UIN Maulana Malik Ibrahim Malang
2. Pror. Dr. Dr. Bambang Pardjianto, Sp.B., Sp.BP-REK (K) selaku dekan Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
3. Dr. Roihatul Muti'ah, M.Kes., Apt. selaku ketua Program Studi di Jurusan Farmasi Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
4. Ibu Begum Fauziyah, S.Si., M. Farm selaku dosen pembimbing pertama, yang telah memberikan bimbingan, ilmu dan pengarahan yang berharga.



5. Ibu Dewi Sinta Megawati, M.Sc selaku konsultan yang telah meluangkan waktu untuk membimbing penulis skripsi demi selesainya penelitian ini.
6. Ibu Rahmi Anisa, M. Farm., Apt. selaku penguji utama penulis yang bersedia meluangkan waktu untuk menguji penulis.
7. Abdul Hakim, MPI., Apt selaku penguji agama yang bersedia meluangkan waktu untuk menguji penulis.
8. Segenap civitas akademika Program Studi Farmasi, terutama seluruh dosen atas ilmu yang telah diberikan.
9. Bapak, Ibu dan kakak-kakak yang senantiasa memberikan doa, restu, dan dukungan kepada penulis dalam menuntut ilmu.
10. Segenap civitas akademika SMK Putra Indonesia Malang yang telah memberikan dukungan dan bantuan baik secara materil dan moril.

Penulis menyadari bahwa tidak tertutup kemungkinan didalamnya terdapat kekurangan-kekurangan. Oleh karena itu kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan. Akhir kata, semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis khususnya dan bagi para pembaca pada umumnya.

Malang, Desember 2019

Penulis

DAFTAR ISI

BAB I.....	1
PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	7
1.3 Tujuan Penelitian.....	7
1.3.1 Tujuan Umum	7
1.3.2 Tujuan Khusus.....	7
1.4 Manfaat Penelitian.....	8
1.5 Batasan Masalah.....	8
BAB II.....	9
TINJAUAN PUSTAKA.....	9
2.1 Pencemaran Air Sungai	9
2.2 Logam Berat.....	12
2.2.1 Logam Berat Cr.....	14
2.2.2 Logam Berat Pb.....	16
2.2.3 Toksisitas Logam Berat Cr	18
2.2.4 Toksisitas Logam Berat Pb	20
2.3 ICP (<i>Inductively Coupled Plasma</i>).....	22
2.3.1 ICP MS.....	27
2.3.2 ICP AES.....	28
2.4 AAS (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)	39
2.6 Validasi Metode	42
2.6.1 Linieritas	43
2.6.2 LOD (<i>Limit of Detection</i>).....	43
2.6.3 LOQ (<i>Limit of Quatification</i>).....	44
2.6.4 Presisi.....	44
2.6.5 Akurasi.....	45
2.6 Destruksi	46
2.6.1 Destruksi Kering.....	46
2.6.2 Destruksi Basah.....	47
BAB III.....	49
KERANGKA KONSEPTUAL	49
3.1 Bagan Kerangka Konseptual.....	49

3.2 Uraian Kerangka Konseptual	50
3.3 Hipotesa	52
BAB IV	53
METODE PENELITIAN	53
4.1 Jenis dan Rancangan Penelitian	53
4.2 Waktu dan Tempat Penelitian	53
4.3 Variabel Penelitian dan Definisi Operasional	53
4.3.1 Variabel Bebas	53
4.3.2 Variabel Kontrol	53
4.3.3 Variabel terikat	54
4.4 Alat dan Bahan Penelitian	55
4.4.1 Alat	55
4.4.2 Bahan	56
4.5 Prosedur Penelitian	56
4.5.1 Pengambilan Sampel	56
4.5.2 Preparasi Sampel	57
4.5.3 Preparasi Larutan Standar	57
4.5.4 Pembuatan Kurva Standar Menggunakan AAS dan ICP OES	58
BAB V	60
HASIL DAN PEMBAHASAN	60
5.1 Preparasi sampel	60
5.2 Pembuatan Kurva Standar Timbal (Pb) dan Kromim (Cr) Menggunakan AAS dan ICP OES	63
5.3 Validasi Metode	63
5.3.1 Linieritas	64
5.3.4 Presisi	69
BAB VI	73
KESIMPULAN DAN SARAN	73
6.1 Kesimpulan	73
DAFTAR PUSTAKA	75
LAMPIRAN	81

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1. Sungai yang tercemar limbah tekstil di Jalan Indrokilo Lawang Kabupaten Malang Jawa Timur).....	11
Gambar 1.2 Instrumen ICP.....	23
Gambar 1.3 Prinsip Kerja ICP	25
Gambar 1.4 Intrumen ICP MS.....	27
Gambar 1.5 Prinsip Kerja ICP MS	28
Gambar 1.6 Instrumen ICP AES	28
Gambar 1.7 Prinsip Kerja ICP AES.....	29
Gambar 1.8 Instrumen ICP OES	31
Gambar 1.9 Prinsip Kerja ICP OES.....	33
Gambar 1.10 Instrumen AAS	40
Gambar 1.11 Prinsip Kerja AAS	41
Gambar 5.1. Peta pengambilan sampel limbah di sungai Bedali, Lawang Kabupaten Malang Jawa Timur.....	54

DAFTAR TABEL

Tabel 5.1 Nilai persamaan kurva regresi Pb dan Cr menggunakan AAS dan ICP OES	64
Tabel 5.2 Hasil perhitungan konsentrasi sampel dengan AAS	65
Tabel 5.3 Hasil perhitungan konsentrasi sampel dengan ICP OES	65
Tabel 5.4 LOD dan LOQ pada senyawa Pb dan Cr menggunakan instrumen ICP OES dan AAS	68
Tabel 5.6 Presisi Pb dan Cr Menggunakan ICP OES	70
Tabel 5.7 Hasil Perhitungan Akurasi Pb dan Cr menggunakan AAS	71
Tabel 5.8 Hasil Perhitungan Akurasi Pb dan Cr menggunakan ICP OES	71



ABSTRAK

Nurventi, Novi. 2019. Perbandingan Metode Analisis Logam Berat Pb (Timbal) dan Cr (Kromium) menggunakan *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* (ICP OES) dan *Atomic Absorbtion Spectrometry* (AAS).

Pembimbing: (I) Begum Fauziah, S.Si., M.Farm
(II) Dewi Sinta Megawati, M.Sc

Pencemaran lingkungan oleh logam berat dapat terjadi jika industri yang menggunakan logam tersebut tidak memperhatikan keselamatan lingkungan, terutama saat membuang limbahnya. Logam-logam tertentu dalam konsentrasi tinggi akan sangat berbahaya bila ditemukan didalam lingkungan seperti air, tanah, udara. Maka perlu dilakukan analisis kadar logam berat Pb dan Cr pada sungai yang tercemar limbah tekstil di Lawang Kabupaten Malang dengan perbandingan metode analisis menggunakan AAS dan ICP OES serta mengetahui nilai parameter validasi metode (Linieritas, LOD, LOQ, Presisi dan Akurasi). Hasil penelitian menunjukkan logam berat Pb dan Cr pada sungai yang tercemar limbah tekstil melebihi batasa yang telah ditentukan oleh SNI dan berdasarkan keputusan menteri negara KLH Kep. 02/Men-KLH/1998 tentang pedoman penetapan baku mutu lingkungan. Hasil nilai parameter validasi metode logam Pb dan Cr menggunakan AAS dan ICP OES menunjukkan nilai linieritas, LOD, LOQ, Akurasi dan presisi memenuhi persyaratan yang ditentukan.

Kata Kunci: validasi metode, logam berat Pb dan Cr, pencemaran lingkungan, metode analisis AAS dan ICP OES

ABSTRACT

Nurventi, Novi. 2019. Comparison of Heavy Metal Pb (Lead) and Cr (Chromium) Analysis Methods using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP OES) and Atomic Absorbtion Spectrometry (AAS).

Mentor: (I) Begum Fauziyah, S.Si., M.Farm
(II) Dewi Sinta Megawati, M.Sc

Environmental pollution by heavy metals can occur if industries that use these metals do not pay attention to environmental safety, especially when disposing of their waste. Certain metals in high concentrations will be very dangerous if found in the environment such as water, soil, air. Then it is necessary to analyze the levels of heavy metals Pb and Cr in rivers polluted by textile waste in Lawang Malang Regency by comparing the analysis methods using AAS and ICP OES and knowing the value of the method validation parameters (Linearity, LOD, LOQ, Precision and Accuracy). The results showed that heavy metals Pb and Cr in rivers polluted by textile waste exceeded the limits determined by SNI and based on the decision of the Minister of State of the Republic of Indonesia Kep. 02 / Men-KLH / 1998 concerning guidelines for setting environmental quality standards. The results of the validation parameters of the Pb and Cr metal methods using AAS and ICP OES show the value of linearity, LOD, LOQ, accuracy and precision meet the specified requirements.

Keywords: method validation, Pb and Cr as heavy metals, environmental pollution, AAS and ICP OES analysis methods

س تخلص ال بحثمستخلص البحث

نورفيتي ، نوفي .٢٠١٩. دراسة مقارنة بين طرق تحليل المعادن الثقيلة (الرصاص) والكروم باستخدام التحليل الطيفي للانبعثات الضوئية للبلازما المزدوجة الطيف وقياس الطيف الامتصاص الذري
المشرف : (١) بيغوم فوزية ، سي إس ، م. فارم
 (٢) ديوي سينتا ميجاواتي ، ماجستير

يمكن أن يحدث تلوث بيئي للمعادن الثقيلة إذا لم تهتم الصناعات التي تستخدم هذه المعادن بالسلامة البيئية ، وخاصة عند التخلص من نفاياتها. بعض المعادن بتركيزات عالية ستكون خطيرة للغاية إذا وجدت في البيئة مثل الماء والتربة والمياه. بعد ذلك ، من الضروري تحليل مستويات الرصاص والكروم في المعادن الثقيلة في الأنهار الملوثة بنفايات النسيج في لاوانج مالانج ريجنسي من خلال مقارنة طرق التحليل باستخدام مطياف الامتصاص الذري والتحليل الطيفي للانبعثات الضوئية للبلازما المزدوجة ومعرفة قيمة معلمات التحقق من صحة الطريقة (الخطي ، كشف الحد ، الحد من الكمي ، الدقة والدقة). أظهرت النتائج أن المعادن الثقيلة الرصاص والكروم في الأنهار الملوثة بنفايات النسيج تجاوزت الحدود التي حددتها المعايير الوطنية الإندونيسية واستناداً إلى قرار وزير دولة جمهورية إندونيسيا كيب. ٠٦ / وزير الصحة والبيئة / ١٩٩٨ بشأن المبادئ التوجيهية لوضع معايير الجودة البيئية. نتائج معلمات التحقق من صحة طرق الرصاص والكروم المعدني باستخدام مطياف الامتصاص الذري ومطياف الانبعثات البصري للبلازما المزدوجة الحثية توضح قيمة الخطي ، وحدود الكشف ، وحدود

التقدير الكمي ، والدقة والدقة التي تفي بالمتطلبات المحددة

الكلمات المفتاحية : طرق التحقق من الصحة ، والرصاص والكروم كمعادن ثقيلة ، والتلوث البيئي ، وطيف الامتصاص الذري ، وطرق تحليل التحليل الطيفي للانبعثات الضوئية للبلا

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan teknologi industri dewasa ini semakin pesat, yang semuanya bertujuan untuk meningkatkan kesejahteraan hidup manusia. Walaupun demikian kemajuan yang dicapai tidak pernah terlepas dari risiko negatif yang berpengaruh terhadap perubahan lingkungan melalui pencemaran yang pada akhirnya akan berdampak pada manusia seperti limbah dari kegiatan industri.

Kota Malang merupakan kota besar kedua di Jawa Timur setelah Kota Surabaya. Sebagai kota besar, Malang memiliki berbagai jenis industri yang meliputi kawasan industri besar seperti Industri tekstil. Industri tekstil merupakan industri yang berpotensi untuk dikembangkan. Produk samping yang diperoleh dari industri tekstil adalah limbah cair (Wiryawan dkk., 1999). Seiring perkembangan industri, kesadaran akan lingkungan menurun termasuk dalam pembuangan limbah ke sungai yang digunakan oleh warga.

Permasalahan limbah cair hingga kini masih sering muncul dalam industri manufaktur di Kota Malang. Beberapa kasus pencemaran pada sungai dan laut, menjadi catatan khusus yang membenarkan hal tersebut. Hal tersebut bisa dimungkinkan terjadi lantaran pembuangan limbah cair yang tidak melalui proses pengolahan yang layak. Bahan-bahan yang terkandung dalam limbah tekstil sangat mudah terakumulasi di lingkungan perairan dalam jangka waktu yang singkat. Zat warna yang digunakan dalam pewarnaan tekstil merupakan senyawa aromatik yang sukar diuraikan dan logam berat yang terkandung di dalamnya sangat kompleks (Setiadi dkk, 1999). Keberadaan limbah tekstil dalam perairan

memunculkan beberapa efek seperti mengganggu kesehatan makhluk hidup, mengganggu penetrasi sinar matahari yang mengakibatkan kehidupan organisme dalam perairan akan terganggu sekaligus dapat mengancam kelestarian ekosistem (Wardhana, 2004).

Berdasarkan laporan dan keresahan warga Jalan Indrokilo, Bedali, Lawang Kabupaten Malang, pada daerah tersebut terdapat sungai yang tercemar limbah tekstil (KLH, 2015). Sungai tersebut adalah sungai brantas bermata air di Desa Sumber Brantas, Kecamatan Bumiaji, Kota Batu yang berasal dari simpanan air Gunung Arjuno kemudian mengalir ke Malang, Blitar, Tulungagung, Kediri, Jombang, Mojokerto (Ridha, 2016). Sungai Brantas hingga kini digunakan warga untuk memenuhi kebutuhan sehari-hari, maka pencemaran air sungai brantas sangat membahayakan bagi kelangsungan mahluk hidup.

Tidak bisa dipungkiri bahwa berbagai kerusakan lingkungan hidup yang terjadi saat ini sebagian besar bersumber dari perilaku manusia. Kasus-kasus pencemaran dan kerusakan seperti di perairan dan di daratan bersumber dari perilaku manusia yang tidak bertanggung jawab. Allah SWT berfirman dalam surat al-Baqarah ayat 11-12 dan Ar-Rum ayat 41:

وَإِذَا قِيلَ لَهُمْ لَا تُفْسِدُوا فِي الْأَرْضِ قَالُوا إِنَّمَا نَحْنُ مُصْلِحُونَ، أَلَا إِنَّهُمْ هُمُ الْمُفْسِدُونَ وَلَكِنْ لَا يَشْعُرُونَ

“Dan bila dikatakan kepada mereka: “Janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi,” mereka menjawab: “Sesungguhnya kami orang-orang yang mengadakan perbaikan”. Ingatlah, sesungguhnya mereka itulah orang-orang yang membuat kerusakan, tetapi mereka tidak sadar” (QS al-Baqarah:11-12).

ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ بِمَا كَسَبَتْ أَيْدِي النَّاسِ لِيُذِيقَهُمْ بَعْضَ الَّذِي عَمِلُوا لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ (٤١)

Artinya: “Telah nampak kerusakan di darat dan di lautan disebabkan karena perbuatan tangan (maksiat) manusia, supaya Allah merasakan kepada mereka sebagian dari (akibat) perbuatan mereka, agar mereka kembali (ke jalan yang benar)” (Ayat 41)

Dalam ayat 41 surah Ar-Rum ini Allah *Ta'ala* menyatakan bahwa semua kerusakan yang terjadi di muka bumi, dalam berbagai bentuknya, penyebab utamanya adalah perbuatan buruk dan maksiat yang dilakukan manusia. Maka ini menunjukkan bahwa perbuatan maksiat adalah inti “kerusakan” yang sebenarnya dan merupakan sumber utama kerusakan-kerusakan yang tampak di muka bumi (KLH dan Majelis Lingkungan Hidup PP Muhammadiyah, 2011).

Dalam pengawasan kualitas lingkungan suatu perairan, logam berat merupakan salah satu parameter penting untuk melihat tingkat pencemarannya. Cemaran logam umumnya disebabkan oleh berbagai jenis limbah baik domestik, industri pertanian maupun pertambangan (Prayitno dkk., 2008). Pencemaran limbah tekstil yang berdampak pada manusia dan makhluk hidup lainnya perlu menjadi catatan penting, mengingat makhluk hidup sangat membutuhkan ketersediaan hayati yang ada di bumi. Limbah tekstil sangat berpotensi mencemari lingkungan karena mengandung bahan-bahan pencemar organik maupun anorganik yang tinggi, bahkan mengandung logam-logam berat seperti Timbal (Pb) dan Chromium (Cr) dengan intensitas warnanya yang tinggi (Mathur dkk., 2005). Keberadaan logam berat Cr dihasilkan dari senyawa yang digunakan pada proses pencelupan baik sebagai zat warna (dalam senyawa CrCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) maupun sebagai mordan yaitu pengikat zat warna, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, dan PbCrO_4

(Suharty, 1999). Sedangkan Pb digunakan sebagai campuran pewarna, yaitu warna putih dari timbal putih $[Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3]$ dan warna merah dari timbal merah (Pb_3O_4) (Latifah dkk., 2014). Logam berat Cr dapat menyebabkan pengaruh negatif atau bersifat toksik terhadap organisme air dan manusia pada batas konsentrasi tertentu. Keberadaan Cr di lingkungan perlu mendapat perhatian mengingat kecilnya batas konsentrasi yang diijinkan. Berdasarkan keputusan menteri negara KLH Kep. 02/Men-KLH/1998 tentang pedoman penetapan baku mutu lingkungan, keberadaan Cr dalam lingkungan diharapkan nihil, sedangkan batas maksimal yang diperbolehkan adalah 1 ppm.

Pencemaran lingkungan oleh logam berat dapat terjadi jika industri yang menggunakan logam tersebut tidak memperhatikan keselamatan lingkungan, terutama saat membuang limbahnya. Logam-logam tertentu dalam konsentrasi tinggi akan sangat berbahaya bila ditemukan didalam lingkungan seperti air, tanah, udara (Agustina, 2014). Batas maksimum kadar Pb dalam air sendiri sebesar 0,5 ppm berdasarkan SNI No. 7387:2009.

Berdasarkan hal-hal diatas, maka perlu upaya penanganan limbah industri secara intensif dan benar. Serta diperlukan analisis kadar logam berat pada limbah tekstil agar memaksimalkan pengolahan limbah supaya tidak mencemari lingkungan. Terdapat beberapa metode dalam analisis kadar cemaran logam berat pada limbah tekstil diantaranya dengan menggunakan titrasi ditizon dan spektrometer serapan atom (AAS) (DepKes RI, 1995). Selain itu, berbagai teknik analisis yang dapat menjangkau analit dalam jumlah relatif kecil telah banyak dilaporkan, diantaranya adalah ICP MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), ICP – AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emmision*

Spectrometry) dan ICP OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) (Kristianingrum, 2009).

ICP (*Inductively Coupled Plasma*) merupakan sebuah teknik analisis yang digunakan untuk mendeteksi logam berat dalam sampel lingkungan pada umumnya. Prinsip utama ICP dalam penentuan elemen adalah pengatomisasian elemen sehingga memancarkan cahaya panjang gelombang tertentu yang kemudian dapat diukur. ICP biasa digabungkan dengan instrumen lain diantaranya dengan OES, AES dan MS. Masing-masing ICP dengan penggabungan instrumen lain memiliki kegunaan masing-masing serta kelebihan dan kekurangan. Perbedaan dari penggabungan ICP dengan OES, AES maupun MS terletak pada pembacaan ukuran satuan yang diperoleh dari analisis yang dilakukan. *Inductively Coupled Plasma* atau ICP, yang juga disebut sebagai ICP AES (*Atomic Emission Spectrometry*) atau ICP OES (*Optical Emission Spectrometry*) digunakan untuk menganalisis banyak unsur secara serempak dan pada tingkat serendah 1-10 *part per billion* atau ppb. Sedangkan pada ICP MS (*Mass Spectrometer*) untuk menganalisis banyak unsur secara serempak dan pada tingkat satuan ppt (*part per trilioun*) (Kristianingrum, 2009).

Perangkat keras ICP OES yang utama adalah plasma, dengan bantuan gas akan mengatomisasi elemen dari *energy ground state* ke *eksitasi state* sambil memancarkan energi cahaya $h\nu$. ICP OES dengan kemampuan mengidentifikasi dan mengukur semua elemen yang diukur dengan bersamaan dalam waktu singkat dan hanya menggunakan ± 5 mL sampel, ICP OES cocok untuk mengukur semua konsentrasi elemen dari *ultratrace* sampai ke tingkat komponen utama, batas deteksi pada umumnya rendah untuk sebagian besar elemen khas dengan rentang

dari 1 – 100 mg/L (Hou and Jones, 2000). Walaupun secara teori, semua unsur kecuali Argon dapat ditentukan menggunakan ICP OES, namun beberapa unsur tidak stabil memerlukan fasilitas khusus untuk menanganinya (Senilla *et al.*, 2014).

AAS dan ICP OES merupakan instrumen yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya unsur-unsur yang terdapat di sungai. Instrumen AAS sering digunakan dalam analisis logam yang memiliki sensitivitas tinggi, mudah dan murah tetapi memiliki *range* linear yang kecil dan limit deteksi yang besar (Garcia and Baez, 2012), sedangkan menurut Hou (2000) ICP OES merupakan instrumen yang belum banyak digunakan karena biaya yang cukup mahal tetapi memiliki kelebihan dalam menganalisis multilogam dan memiliki *range* linear yang besar serta limit deteksi yang rendah.

Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan penelitian cemaran logam berat pada sungai menggunakan instrumen AAS, namun memiliki beberapa kekurangan diantaranya yakni memakan waktu yang lama, menggunakan sumber cahaya (lampu katoda) sebagai penentu nilai absorbansi, sehingga mempersulit ketika akan menganalisis logam lain. Pada penelitian ini, analisis kadar timbal dan kromium pada limbah tekstil dilakukan dengan metode AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*) dan ICP OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) karena ICP OES memiliki suhu atomisasi yang lebih tinggi, lingkungan yang lebih inert, tahan terhadap gangguan matriks, batas deteksi rendah, serta stabilitas yang tinggi (Hou dan Jones, 2000). Sedangkan alasan menggunakan AAS adalah sebagai metode standar analisis logam berat.

Penelitian ini dilakukan lima validasi metode yaitu LOD, LOQ, presisi, akurasi dan linieritas. Pada penelitian sebelumnya dalam jurnal Purwanto (2007), nilai akurasi, presisi pada kromium secara berturut - turut sebesar 95,86%; 2,86 dan pada timbal sebesar 114,14% dan 9,98%. Sedangkan nilai LOD, LOQ, linieritas timbal dan kromium pada penelitian Fernanda (2012) sebesar 0,2994; 0,99788 pada timbal dan 0,0453; 0,4526 pada kromium. Dengan penelitian ini, diharapkan dapat memberikan informasi dan edukasi kepada masyarakat tentang cemaran timbal dan kromium pada limbah tekstil.

1.2 Rumusan Masalah

1. Apakah sungai yang tercemar limbah tekstil mengandung kadar logam Pb dan Cr melebihi batas yang diperbolehkan?
2. Bagaimana hasil validasi metode analisis Pb dan Cr menggunakan ICP OES dan AAS?
3. Bagaimana signifikansi kedua metode untuk analisis Pb dan Cr berdasarkan analisis dengan Uji T?

1.3 Tujuan Penelitian

1.3.1 Tujuan Umum

Tujuan umum pada penelitian ini adalah untuk mengetahui perbandingan metode analisis logam berat Pb dan Cr menggunakan AAS dan ICP OES, sehingga dapat diketahui metode yang lebih baik untuk analisa kadar logam berat Pb dan Cr pada limbah tekstil di Lawang Kabupaten Malang.

1.3.2 Tujuan Khusus

1. Mengetahui apakah sungai yang tercemar limbah tekstil mengandung kadar logam Pb dan Cr melebihi batas yang diperbolehkan.

2. Mengetahui hasil validasi metode analisis Pb dan Cr menggunakan ICP OES dan AAS.
3. Mengetahui signifikansi kedua metode untuk analisis Pb dan Cr berdasarkan analisis dengan Uji T?

1.4 Manfaat Penelitian

1. Memberikan informasi dan edukasi kepada masyarakat tentang cemaran kromium dan timbal dalam limbah tekstil serta bahaya cemaran logam berat pada limbah tekstil bagi kesehatan.
2. Menjadi bahan masukan bagi Dinas Kesehatan, tentang kemungkinan kandungan logam berat kromium dan timbal pada limbah tekstil di kota Malang

1.5 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian validasi metode meliputi LOQ, LOD, Presisi, Akurasi dan Linieritas.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Air Sungai

Limbah merupakan suatu benda yang tidak digunakan, tidak disenangi, tidak digunakan atau sesuatu yang dibuang, yang berasal dari kegiatan manusia dan tidak terjadi dengan sendirinya (Kusnoputranto, 1986). Limbah adalah buangan yang kehadirannya pada suatu saat dan tempat tertentu tidak dikehendaki lingkungannya karena tidak mempunyai nilai ekonomi. Limbah yang mengandung bahan polutan yang memiliki sifat racun dan berbahaya dikenal dengan limbah B3, yang dinyatakan sebagai bahan yang dalam jumlah relatif sedikit tetapi berpotensi untuk merusak lingkungan hidup dan sumberdaya (Ginting, 2007).

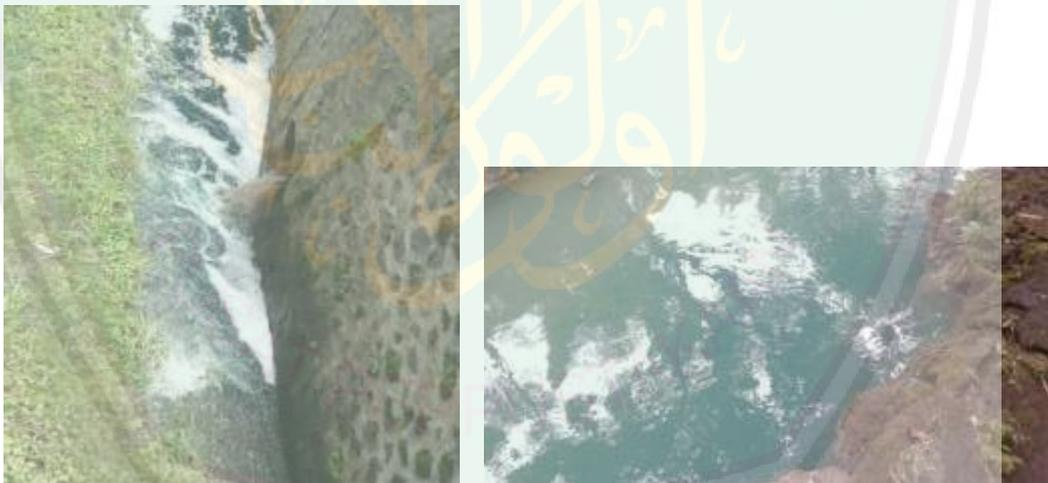
Air merupakan salah satu sumber daya alam yang sangat diperlukan dalam kehidupan ini. Sumber daya air secara garis besar meliputi air permukaan dan air tanah. Air permukaan akan lebih mudah tercemar dibandingkan dengan air tanah, karena air permukaan lebih mudah terkontaminasi dengan sumber sumber pencemaran (Majid, 2013). Dalam Peraturan Pemerintah tahun 2011 tentang pengelolaan kualitas air dan pengendalian pencemaran air, pencemaran air adalah masuknya atau dimasukkannya makhluk hidup, zat, energi atau komponen lain ke dalam air oleh kegiatan manusia, sehingga kualitas perairan turun sampai pada tingkat tertentu yang menyebabkan air tidak dapat berfungsi sesuai dengan peruntukannya. Pencemaran air adalah turunnya kualitas air karena masuknya komponen-komponen pencemar dari kegiatan manusia atau proses alami,

sehingga air tersebut tidak memenuhi syarat atau bahkan mengganggu pemanfaatannya.

Saeni (1989) menyatakan, bahwa pencemaran yang terjadi di perairan dapat dikelompokkan menjadi tiga jenis, yaitu: (1) pencemaran kimiawi berupa bahan-bahan organik, mineral, zat-zat beracun dan radioaktif, (2) pencemaran fisik berupa lumpur dan uap panas, dan (3) pencemaran biologis berupa berkembangbiaknya ganggang, tumbuh-tumbuhan pengganggu air, kontaminasi organisme mikro yang berbahaya atau dapat berupa gabungan ketiga pencemaran tersebut. Bahan pencemar yang terdapat dalam air limbah dapat berupa bahan terapung, padatan tersuspensi atau padatan terlarut. Selain itu, air limbah juga dapat mengandung mikroorganisme seperti virus, bakteri dan protozoa. Komposisi air limbah domestik sangat bervariasi tergantung pada tempat, sumber dan waktu. Limbah organik yang mencemari air sungai, berdasarkan asalnya dapat dibedakan menjadi limbah organik yang berasal limbah industri, domestik, pertanian, dan sisa pelet dari kegiatan budidaya ikan. Menurut Haryadi (2003), limbah organik yang masuk ke sungai umumnya berasal dari sisa makanan, ekskresi, deterjen, bahan pembersih, minyak dan lemak, bahan-bahan tersuspensi, sisa insektisida, pestisida dan bahan-bahan sintetik lainnya

Limbah organik merupakan sisa atau buangan dari berbagai aktivitas manusia seperti rumah tangga, industri, pemukiman, peternakan, pertanian dan perikanan yang berupa bahan organik, yang biasanya tersusun oleh karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, fosfor, sulfur dan mineral lainnya (Porpraset 1989). Limbah organik yang masuk ke dalam perairan dalam bentuk padatan akan langsung mengendap menuju dasar perairan, sedang bentuk lainnya berada di

badan air, baik di bagian yang aerob maupun anaerob. Limbah organik jika tidak dimanfaatkan oleh fauna perairan lain, seperti ikan, kepiting, bentos dan lainnya, maka akan segera dimanfaatkan oleh mikroba, baik mikroba aerobik/anaerobik ataupun mikroba fakultatif (Garno, 2004). Berdasarkan pada sumbernya, bahan pencemar dapat dibedakan atas pencemaran yang disebabkan oleh alam dan pencemaran oleh kegiatan manusia. Bahan pencemar di perairan dapat berasal dari sumber buangan yang dapat diklasifikasikan sebagai sumber titik (*point source discharge*) dan sumber menyebar (*diffuse source*). Sumber titik adalah sumber pencemaran terpusat seperti yang berasal dari air buangan industri maupun domestik dan saluran drainase. Sedangkan sumber menyebar polutan yang masuk ke perairan seperti *run off* atau limpasan dari permukaan tanah pemukiman atau pertanian (Hendrawan, 2005).



(a)

(b)

Gambar 1.1. Sungai yang tercemar limbah tekstil di Jalan Indrokilo Lawang Kabupaten Malang Jawa Timur).

(a) Sumber keluar air limbah tekstil

(b) Muara sungai

Pencemaran air sungai juga dapat disebabkan oleh buangan bahan beracun, baik yang dapat diuraikan secara kimiawi oleh bakteri maupun yang

sukar diuraikan serta hara anorganik, yang menyebabkan pertumbuhan alga secara berlebihan. Bahan-bahan beracun yang berasal dari limbah buangan industri mengandung senyawa-senyawa yang bersifat toksik seperti logam berat; Hg, Pb, dan Cd (Shivastava *et al.*, 2003). Masuknya bahan pencemar tersebut ke badan perairan dapat menurunkan kualitas air serta mengubah kondisi ekologi perairan. Suprihatin dan Suparno (2013) menyatakan bahwa bahan pencemaran yang menurunkan kualitas air dapat menyebabkan gangguan pada kesehatan (*health hazard*), sanitari (*sanitary hazard*) dan kerugian-kerugian secara ekonomi dan sosial.

2.2 Logam Berat

Logam berat merupakan istilah yang digunakan secara umum pada kelompok logam berat dan metaloid dimana densitasnya lebih besar dari 5 gr/cm^3 , termasuk pada unsur Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb dan Zn (Hutangalung dkk., 1997). Logam berat terdapat diseluruh lapisan alam dengan konsentrasi rendah. Pada kadar rendah terdapat beberapa logam berat yang dibutuhkan oleh organisme hidup untuk pertumbuhan dan perkembangan hidup. Namun sebaliknya apabila kadarnya meningkat, maka logam berat tersebut akan menjadi racun. Logam berat umumnya didefinisikan sebagai logam dengan densitas, berat atom, atau nomor atom tinggi (Darmono, 1995).

Logam berat ialah unsur logam dengan berat molekul tinggi. Dalam kadar rendah logam berat pada umumnya sudah beracun bagi tumbuhan dan hewan, termasuk manusia. Termasuk logam berat yang sering mencemari habitat ialah Hg, Cr, Cd, As, Pb, Cd, Hg, Pb, Zn, dan Ni. Logam berat Cd, Hg, dan Pb dinamakan sebagai logam non esensial dan pada tingkat tertentu menjadi logam

beracun bagi makhluk hidup (Subowo dkk., 1999). Sumber potensi keracunan logam berat antara lain penambangan dan limbah industri, limpasan pertanian, paparan kerja, dan cat serta pengawetan kayu (Subowo dkk., 1999). Logam berat merupakan komponen alami tanah. Elemen ini tidak dapat didegradasi maupun dihancurkan. Logam berat dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui makanan, air minum, atau udara. Logam berat seperti tembaga, selenium, atau seng dibutuhkan tubuh manusia untuk membantu kinerja metabolisme tubuh. Akan tetapi, dapat berpotensi menjadi racun jika konsentrasi dalam tubuh berlebih. Logam berat menjadi berbahaya disebabkan sistem bioakumulasi, yaitu peningkatan konsentrasi unsur kimia didalam tubuh makhluk hidup (Purwaningsih D., 2009). Menurut Darmono (1995), faktor yang menyebabkan logam berat termasuk dalam kelompok zat pencemar adalah karena adanya sifat-sifat logam berat yang tidak dapat terurai (*non degradable*) dan mudah diabsorpsi. Organisme pertama yang terpengaruh akibat penambahan polutan logam berat ke tanah atau habitat lainnya adalah organisme dan tanaman yang tumbuh di tanah atau habitat tersebut. Dalam ekosistem alam terdapat interaksi antar organisme baik interaksi positif maupun negatif yang menggambarkan bentuk transfer energi antar populasi dalam komunitas tersebut. Dengan demikian pengaruh logam berat tersebut pada akhirnya akan sampai pada hierarki rantai makanan tertinggi yaitu manusia. Logam-logam berat diketahui dapat mengumpul didalam tubuh suatu organisme dan tetap tinggal dalam tubuh untuk jangka waktu lama sebagai racun yang terakumulasi (Saeni, 1997).

Di dalam perairan logam berkaitan dengan senyawa kimia atau dapat berbentuk berupa ion, hal ini bergantung pada kompartmen dimana tempat logam

tersebut berada. Selain itu, tingkat kadar logam pada setiap kompartmen sangat bervariasi tergantung pada lokasi dan tingkat pencemarannya (Lu, 1995)

2.2.1 Logam Berat Cr

Kromium atau dikenal dengan logam Cr merupakan salah satu logam mineral yang keberadaannya terkandung dalam lapisan bumi. Kromium adalah elemen yang secara alamiah ditemukan dalam konsentrasi yang rendah di batuan, hewan, tanaman, tanah, debu vulkanik dan juga gas. Logam Cr sering ditemukan dalam bentuk persenyawaan padat/mineral dengan unsur-unsur yang lain (Manahan, 1992). Kromium memiliki nomor atom 24 dan massa atom relatif 51,996 gram/mol, titik didih 2665°C, titik leleh 1875°C, dan jari-jari atom 128 pm (Sugiyarto, 2003). Kelimpahan kromium di kerak bumi 0,033% dengan beberapa isotop ^{52}Cr (84%), ^{50}Cr (4,5%), ^{54}Cr (2,45%). Logam Cr berwarna abu-abu dan keras dengan berat jenis 7,19 g/mL serta panas laten penguapannya 1474 kal/kg (Vogel, 1985). Logam ini memiliki tingkat oksidasi +2 sampai +6, namun yang sering dijumpai adalah tingkat oksidasi +3 dan +6 (Manahan, 1992). Kromium tidak larut dalam air dan asam nitrat, tetapi larut dalam asam sulfat encer dan asam klorida. Kromium juga tidak dapat bercampur dengan basa, halogen, peroksida, dan logam. Kromium harus dihindarkan dari panas api, percikan api dan sumber-sumber yang dapat menyebabkan kebakaran (Vogel, 1985).

Secara ilmiah kromium dapat ditemukan dalam batuan, tanah, debu vulkanik, binatang dan tumbuhan. Kromium di lingkungan umumnya berbentuk Cr (0), Cr (III) dan Cr(VI). Keberadaan krom di lingkungan sebagian besar dari limbah industri seperti industri baja, elektroplating, industri yang melakukan proses *tanning*, industri kimia, pencelupan tekstil dan sebagainya (Erenturk *et al.*,

2007). Tingkat oksidasi kromium yang penting adalah +3 dan +6 (Manahan, 1992). Kedua spesi krom tersebut mempunyai sifat dan dampak yang berbeda terhadap kesehatan manusia. Cr (III) dalam jumlah besar dapat mempengaruhi berbagai reaksi enzimatik dan dapat bereaksi dengan zat organik, namun demikian dilaporkan bahwa krom (III) dalam jumlah kecil diperlukan makhluk hidup dalam proses metabolisme glukosa, lemak dan protein (Sugiyarto, 2003).

Ion Cr^{6+} merupakan bentuk logam Cr yang paling banyak dipelajari sifat racunnya. Sifat racun yang dibawa oleh logam ini dapat mengakibatkan terjadinya keracunan kronis, akut dan dapat menyebabkan kanker (Palar, 1994). Cr^{6+} dalam sistem perairan lebih berbahaya dan beracun dari pada Cr^{3+} , hal ini disebabkan karena Cr^{6+} mempunyai kelarutan dan mobilitasnya sangat tinggi, sedangkan Cr^{3+} kelarutannya dan mobilitasnya yang rendah. Cr^{6+} bersifat sangat aktif dan beracun apabila terdapat dalam sistem biologis dikarenakan senyawa ini dapat berdifusi sebagai anion kromat CrO_4^{2-} yang mampu menembus membran sel dan menyebabkan oksidasi (Cotton, 1989).

Adanya logam kromium dalam tekstil kemungkinan berasal dari bahan kimia yang digunakan dalam proses tekstil maupun sebagai zat pengotor (*impurities*) yang terkandung dalam bahan kimia tersebut. Senyawa kromium di industri tekstil terutama digunakan dalam proses pencelupan kain dengan zat warna direk, krom dalam bentuk senyawa dikromat digunakan untuk fiksasi zat warna pada kain, sedangkan dalam pencelupan dengan zat warna mordan kromium digunakan dalam bentuk garam Cr(III) (Darmono, 2001). Salah satu zat warna direk adalah *Cango Red* (C.I Direct red 28) sedangkan contoh zat warna

direk adalah *Eriochrome Black T* (C.I *Mordant Black 11*). Zat warna direk adalah zat warna ozo yang mengandung gugus sulfonat, namun demikian afinitasnya terhadap serat selulosa kecil dibanding dengan zat warna asam atau basa. Hasil pencelupan kain katun dengan zat warna direk memiliki ketahanan terhadap pencucian yang kurang baik, sehingga dalam prakteknya memerlukan perlakuan setelah proses pencelupan menggunakan garam elektrolit yang disebut dengan proses fiksasi. Garam yang biasa digunakan adalah tembaga sulfat atau senyawa diklomat. Pada proses fiksasi atom oksigen pada gugus OH dalam zat warna akan membentuk kompleks dengan logam yang berasal dari garam elektrolit, menyebabkan ukuran molekul zat warna menjadi lebih besar dan kurang larut dalam air, sehingga tahan luntur terhadap pencucian menjadi meningkat (Effendi, 2003).

Disamping berasal dari bahan kimia yang digunakan dalam proses tekstil, keberadaan krom dalam tekstil juga dapat berasal dari pengotor zat warna. Zat warna tekstil yang digunakan memiliki kualitas teknis sehingga terdapatnya pengotor dalam zat warna termasuk logam-logam berat sangat dimungkinkan. Hal ini ditegaskan sebagaimana yang tercantum dalam kriteria ekolabel Uni-Eropa yang mempersyaratkan penggunaan zat warna yang memiliki kadar pengotor logam-logam berat dalam jumlah tertentu. Dalam ekolabel tersebut ditetapkan kadar Cr dalam zat warna yang digunakan dalam proses tekstil maksimum 100 ppm (Palar, 2008).

2.2.2 Logam Berat Pb

Penyebaran logam timbal di bumi sangat sedikit. Jumlah timbal yang terdapat diseluruh lapisan bumi hanyalah 0,0002% dari jumlah seluruh kerak

bumi. Jumlah ini sangat sedikit jika dibandingkan dengan jumlah kandungan logam berat lainnya yang ada di bumi (Palar, 2008). Selain dalam bentuk logam murni, timbal dapat ditemukan dalam bentuk senyawa inorganik dan organik. Semua bentuk timbal (Pb) tersebut berpengaruh sama terhadap toksisitas pada manusia (Darmono, 2001). Timah hitam/timbal mempunyai lambang unsur Pb (Plumbum). Timbal (Pb) adalah unsur berat pada sistem periodik di grup IV A dengan nomor atom 82 dan berat atom 207,19 g/mol. Densitas Pb adalah 11,3 mg/dm³, suhu lebur 330°C, umumnya berwarna kelabu biru, sangat lunak, mudah dituang, disolder dan dilas 20 (dengan api zat asam). Timbal tahan terhadap pengaruh sebagian terbesar asam (kecuali asam organik), karena garam timbal yang terbentuk pada permukaan tidak larut. Timbal cair membentuk suatu lapisan oksida pada permukaan (Alois and Gruber, 1985).

Timbal (Pb) banyak digunakan dalam pembuatan lempengan baterai dan aki. Selain itu logam Pb juga digunakan sebagai bahan peledak, pateri, pembungkus kabel, pigmen, cat anti karat dan pelapisan logam (Hutagalung, 1981). Menurut Palar (1994), timbal (Pb) dan persenyawaannya dapat berada dalam badan perairan secara alamiah dan sebagai dampak dari aktivitas manusia. Secara alamiah timbal (Pb) dapat masuk ke badan perairan melalui pengkristalan timbal (Pb) di udara dengan bantuan air hujan. Di samping itu proses pelapukan dari bantuan mineral akibat hempasan gelombang dan angin juga merupakan salah satu jalur sumber timbal (Pb) yang akan masuk ke badan perairan. Timbal (Pb) yang masuk ke dalam badan perairan sebagai dampak aktivitas manusia ada bermacam bentuk seperti air buangan dari yang berkaitan dengan Timbal (Pb), air buangan dari penambangan biji timah hitam dan sisa pembuangan industri baterai.

Dalam industri tekstil, logam timbal digunakan sebagai campuran pewarna, yaitu warna putih dari timbal putih $[Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3]$ dan warna merah dari timbal merah (Pb_3O_4). Pb ini akan terakumulasi sebagai limbah cair dari industri tekstil tersebut (Latifah dkk., 2014). Timbal merupakan pencemar yang toksik dan golongan logam berat dimana pada tingkat tertentu dapat mengganggu kesehatan manusia. Timbal (Pb) merupakan logam yang bersifat neurotoksin yang dapat masuk dan terakumulasi dalam tubuh manusia ataupun hewan, sehingga bahayanya terhadap tubuh semakin meningkat (Kusnoputranto, 2006). Menurut Gothberg (2008), tingginya kandungan Pb pada jaringan tumbuhan menyebabkan berkurangnya kadar klorofil daun sehingga proses fotosintesis terganggu, selanjutnya berakibat pada berkurangnya hasil produksi dari suatu tumbuhan. Tanaman mampu mengabsorpsi Pb sehingga dapat berperan dalam membersihkan polusi. Namun demikian, keefektifan tanaman dalam menyerap polutan sampai batas tertentu akan semakin berkurang dengan peningkatan konsentrasi polutan.

2.2.3 Toksisitas Logam Berat Cr

Toksisitas adalah kemampuan suatu molekul atau senyawa kimia dalam menimbulkan kerusakan pada bagian yang peka di bagian dalam maupun di bagian luar tubuh makhluk hidup (Durham, 1995). Toksisitas setiap logam berat di perairan berbeda-beda tergantung jenis logam dan jumlahnya. Toksisitas logam berat secara umum terhadap makhluk hidup di perairan dipengaruhi oleh bentuk logam dalam air, keberadaan logam-logam lain, pengaruh lingkungan, dan kemampuan organisme beraklimatisasi terhadap bahan toksik dari logam (Lu, 1995). Sedangkan toksisitas kromium sendiri dipengaruhi oleh bentuk oksidasi kromium, suhu, dan pH (Effendi, 2003).

Telah dilaporkan pada *United States Department of Labor* bahwa kontak kulit dengan senyawa Cr tertentu dapat menyebabkan penyakit kulit dan beberapa orang yang sensitif dapat meningkatkan reaksi alergi. Penelitian terhadap binatang diketahui bahwa Cr dapat meningkatkan resiko kanker paru-paru. Sebagai logam berat kromium termasuk logam yang mempunyai daya racun tinggi. Daya racun yang dimiliki oleh logam kromium ditentukan oleh valensi ion-nya. Ion krom (Cr^{6+}) merupakan bentuk logam kromium yang paling banyak dipelajari sifat racunnya bila dibandingkan dengan ion kromium (Cr^{2+}) dan kromium (Cr^{3+}). Sifat racun yang dibawa oleh logam ini juga dapat mengakibatkan terjadinya keracunan akut dan keracunan kronis (Permana *et al.*, 2015). Polutan logam tersebut sangat berbahaya apabila mencemari perairan, karena bersifat toksik, karsinogenik, bioakumulatif dan biomagnifikasi. Logam-logam berat yang terlarut dalam badan perairan pada konsentrasi tertentu akan berfungsi sebagai sumber racun bagi kehidupan perairan (Kosnett, 2007; Plaa, 2007; Wardhana, 2005).

Konsentrasi Cr yang berlebihan akan menimbulkan terganggunya biota perairan dan kesehatan manusia seperti anemia berat, kerusakan susunan saraf, terganggunya fungsi imun, mual, muntah, kerusakan ginjal yang dapat terjadi dalam jangka waktu yang panjang. Organisme air sangat dipengaruhi oleh keberadaan logam berat di dalam air seperti krom terutama pada konsentrasi yang melebihi batas normal. Logam berat yang terdapat di air akan terakumulasi kedalam tubuh organisme 100 sampai 1000 kali lebih besar dari lingkungan, akumulasi melalui proses ini disebut bioakumulasi (Permana dkk., 2015). Berdasarkan keputusan menteri negara KLH Kep. 02/Men-KLH/1998 tentang

pedoman penetapan baku mutu lingkungan, keberadaan Cr dalam lingkungan diharapkan nihil, sedangkan batas maksimal yang diperbolehkan adalah 1 ppm.

Efek racun akan timbul, jika menghirup udara tempat kerja yang terkontaminasi, misalnya dalam pengelasan *stainless steel*, kromat atau produksi pigmen krom, pelapisan krom, dan penyamakan kulit. Efek toksik kromium dapat merusak dan mengiritasi hidung, paru-paru, lambung dan usus. Dampak jangka panjang yang tinggi dari kromium menyebabkan kerusakan pada hidung dan paru-paru (Darmono, 2001). Mengonsumsi makanan berbahan kromium dalam jumlah yang sangat besar, menyebabkan gangguan perut, bisul, kejang, ginjal, kerusakan hati, dan bahkan kematian (Agustina dan Titin, 2010).

2.2.4 Toksisitas Logam Berat Pb

Kadar timbal dalam lingkungan meningkat karena penambangan, peleburan dan berbagai penggunaannya dalam industri. Timbal berupa serbuk berwarna abu-abu gelap digunakan antara lain sebagai bahan produksi baterai dan amunisi, komponen pembuatan cat, pabrik *tetraethyl lead*, pelindung radiasi, lapisan pipa, pembungkus kabel, gelas keramik, barang-barang elektronik, *tube* atau *container*, juga dalam proses mematri. Keracunan dapat berasal dari timbal dalam mainan, debu ditempat latihan menembak, pipa ledeng, pigmen pada cat, abu dan asap dari pembakaran kayu yang dicat, limbah tukang emas, industri rumah, baterai dan percetakan (Tandjung, 1995). Makanan dan minuman yang bersifat asam seperti air tomat, air buah apel dan asinan dapat melarutkan timbal yang terdapat pada lapisan mangkuk dan panci, sehingga makanan atau minuman yang terkontaminasi ini dapat menimbulkan keracunan. Bagi kebanyakan orang, sumber utama asupan Pb adalah makanan yang biasanya menyumbang 100 – 300

ug per hari. Timbal dapat masuk kedalam tubuh manusia melalui pernafasan, pemaparan maupun saluran pencernaan. Batas maksimal timbal dalam air 0,5 ppm berdasarkan SNI No. 7387:2009 timbal (plumbum /Pb) atau timah hitam adalah satu unsur logam berat yang lebih tersebar luas dibanding kebanyakan logam toksik lainnya.

Lebih kurang 90% partikel timbal dalam asap atau debu halus di udara dihisap melalui saluran pernafasan. Penyerapan di usus mencapai 5 – 15% pada orang dewasa. Pada anak-anak lebih tinggi yaitu 40% dan akan menjadi lebih tinggi lagi apabila si anak kekurangan kalsium, zat besi dan zinc dalam tubuhnya (Darmono, 2001). Laporan yang dikeluarkan Poison Center Amerika Serikat menyatakan anak-anak merupakan korban utama ketoksikan timbal; dengan 49% dari kasus yang dilaporkan terjadi pada anak-anak berusia kurang dari 6 tahun. Yang lebih mengkhawatirkan adalah efeknya terhadap kecerdasan (IQ) anak-anak, sehingga menurunkan prestasi belajar mereka, walaupun kadar timbal di dalam darah mereka tidak dianggap toksik. Timbal (Plumbum) beracun baik dalam bentuk logam maupun garamnya. Garamnya yang beracun adalah: timbal karbonat (timbal putih); timbal tetraoksida (timbal merah); timbal monoksida; timbal sulfida; timbal asetat (merupakan penyebab keracunan yang paling sering terjadi).

Secara umum gejala keracunan timbal terlihat pada system pencernaan berupa muntah-muntah, nyeri kolik abdomen, rasa logam dan garis biru pada gusi, konstipasi kronis. Pada sistem syaraf pusat berupa kelumpuhan (*wrist drop, foot drop*, biasanya terdapat pada pria dewasa). Sistem sensoris hanya sedikit mengalami gangguan, sedangkan ensefalopati sering ditemukan pada anak-anak.

Gejala keracunan ini pada sistem jantung dan peredaran darah berupa anemia, basofilia pungtata, retikulosis, berkurangnya trombosit dan sel polimorfonuklear, hipertensi dan nefritis, artralgia (rasa nyeri pada sendi). Gejala pada bagian kandungan dan kebidanan berupa gangguan menstruasi, bahkan dapat terjadi abortus. Diagnosis dapat dilakukan melalui pemeriksaan urine (jumlah koproporfirin III meningkat). Pemeriksaan ini merupakan pemeriksaan yang paling dianjurkan sebagai *screening test* pada keracunan timbal. Kadar timbal dalam urin juga bisa membantu menegakkan diagnosis, ketika kadarnya diatas 0,2 mikrogram /liter, dianggap sudah cukup bermakna untuk diagnosis keracunan timbal. Pemeriksaan sinar-x pada anak-anak untuk melihat garis yang radio-opak pada metafisis tulang-tulang panjang bisa digunakan untuk menegakkan diagnosis keracunan timbal (Darmono, 2001).

2.3 ICP (*Inductively Coupled Plasma*)

Inductively Coupled Plasma merupakan teknik analisis yang digunakan untuk deteksi dari *trace metals* dalam sampel lingkungan pada umumnya. Prinsip utama ICP dalam penentuan elemen adalah pengaptonisasi elemen sehingga memancarkan cahaya panjang tertentu yang kemudian dapat diukur. Teknologi dengan metode ICP yang digunakan pertama kali pada awal tahun 1960 dengan tujuan meningkatkan perkembangan teknik analisis (Thomas R, 2008). Dengan kata lain, ICP digunakan untuk mengukur kandungan unsur-unsur logam dalam sampel dengan menggunakan plasma sebagai energinya. Setiap atom mempunyai beberapa kemungkinan tingkat energi. Transisi elektron dari tingkat energi lebih tinggi ke tingkat energi lebih rendah menghasilkan spektrum yang sesuai dengan aturan dalam mekanika kuantum. Jika sejumlah energi dikenakan pada atom,

maka akan tereksitasi dan elektron dari kulit terluar akan pindah ke tingkat energi lebih tinggi dan akan kembali satu tingkat atau lebih ke tingkat energi dasar. Instrumen (alat ukur) ICP dengan komponennya antara lain sampel *introduction system*,

nebulizer, spray

torch, electric

generator

system, signal

processing

dan *spectraling*,

menganalisis rentang konsentrasi yang lebar (*wide dynamic range concentration*) dari ppb sampai % (persen). Untuk mendapatkan hasil akurat maka perlu mengkalibrasi kembali setelah n kali pengukuran (Syarbaini, 2015).



chamber,

optical

system,

dapat

Gambar 1.2 Instrumen ICP

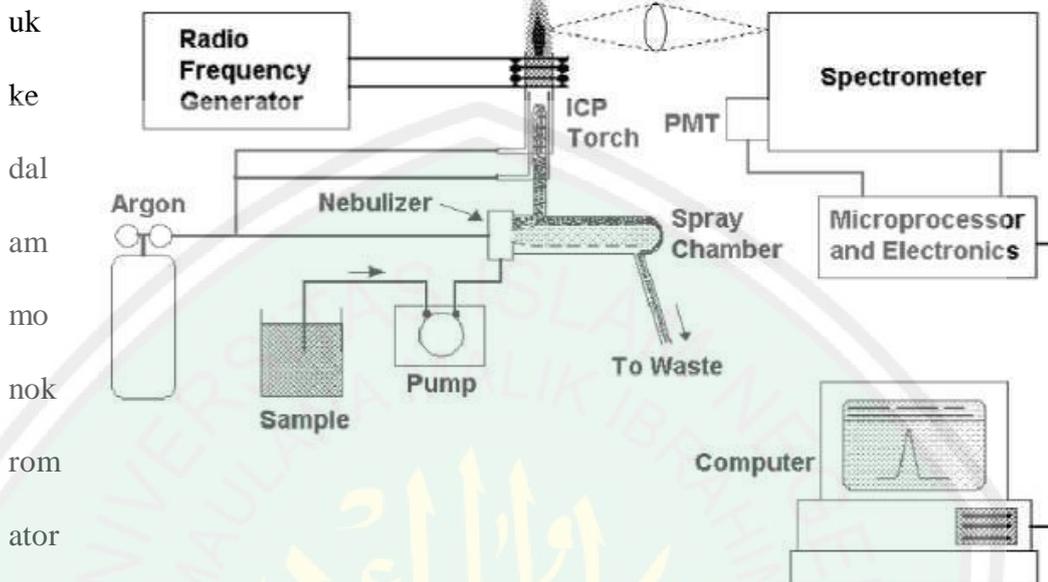
Perangkat keras ICP dirancang untuk menghasilkan plasma, yang merupakan gas di mana terdapat atom dalam keadaan terionisasi. Dasar pengaturan suatu ICP terdiri dari tiga tabung konsentris, yang sering dibuat dari silika. Tabung-tabung tersebut yaitu *outer loop*, *loop* menengah, dan *loop* dalam, yang membentuk obor suatu ICP. Obor terletak dalam kumparan pendingin air frekuensi (rf) generator radio. Sebagai gas mengalir diperkenalkan ke senter, bidang rf diaktifkan dan gas di wilayah koil dibuat elektrik konduktif. Pembentukan plasma tergantung pada kekuatan medan magnet yang cukup dan pola aliran gas mengikuti pola simetris *rotationally* tertentu. Plasma dikelola oleh pemanasan induktif gas yang mengalir. Induksi medan magnet menghasilkan

frekuensi tinggi arus listrik yang melingkar dalam konduktor. Konduktor, pada akhirnya di panaskan sebagai hasil dari tahanan tersebut. Untuk mencegah kemungkinan arus pendek serta krisis, plasma harus terisolasi dari sisa instrumen (Charles *et al.*, 1997).

Isolasi dicapai oleh aliran gas secara bersamaan melalui sistem. Tiga gas mengalir melalui sistem gas luar, gas menengah, dan gas dalam atau gas pembawa. Gas yang luar biasanya adalah Argon atau Nitrogen. Gas luar digunakan untuk beberapa tujuan yaitu memelihara plasma, memantapkan/menstabilkan posisi plasma, dan memisahkan plasma dari tabung luar pada suhu tinggi. Argon biasanya digunakan sebagai gas *intermediate* dan gas pembawa. Tujuan dari gas pembawa adalah menyampaikan sampel untuk plasma (Syarbaini, 2015).

Sampel yang telah mengalami preparasi diantarkan pada plasma melewati *nebulizer* dan *spray chamber*. *Nebulizer* berfungsi untuk mengubah cairan sampel menjadi aerosol. Sedangkan *spray chamber* berfungsi untuk mentransportasikan aerosol ke plasma, pada *spray chamber* ini aerosol mengalami desolvasi atau volatisasi yaitu proses penghilangan pelarut sehingga didapatkan aerosol kering yang bentuknya telah seragam (Alcock *et al.*, 1995). RF generator adalah alat yang menyediakan tegangan (700-1500 Watt) untuk menyalakan plasma dengan Argon sebagai sumber gas-nya. Tegangan ini ditransferkan ke plasma melalui *load coil*, yang mengelilingi puncak dari obor. Saat sampel gas masuk ke dalam plasma terjadi eksitasi atom, Atom yang tereksitasi kembali ke keadaan dasar dengan memancarkan energi pada panjang gelombang tertentu. Panjang gelombang setiap unsur memiliki sifat yang khas. Intensitas energi yang

dipancarkan pada panjang gelombang sebanding dengan jumlah (konsentrasi) dari unsur dalam sampel yang dianalisis. Selanjutnya panjang gelombang tersebut masuk



dan diteruskan ke detektor. Lalu diubah menjadi sinyal listrik oleh detektor dan masuk ke dalam integrator untuk diubah ke dalam sistem pembacaan data (Veldijk, 1993).

Gambar 1.3 Prinsip Kerja ICP

Sebuah ICP mensyaratkan bahwa unsur-unsur yang harus dianalisis adalah larutan. Larutan dalam bentuk pelarut air lebih disukai daripada pelarut organik, Untuk larutan organik memerlukan perlakuan khusus sebelum injeksi ke dalam ICP. Sampel padat juga tidak diperbolehkan, karena dapat terjadi penyumbatan pada instrumentasi. Nebulizer yang mengubah larutan menjadi aerosol. Cahaya yang dipancarkan oleh unsur atom-atom dalam ICP harus dikonversi ke sinyal listrik yang dapat diukur secara kuantitatif. Hal ini dilakukan dengan memecahkan cahaya menjadi komponen radiasi (hampir selalu melalui suatu kisi difraksi) dan

kemudian mengukur intensitas cahaya dengan tabung *photomultiplier* pada panjang gelombang yang spesifik untuk setiap baris elemen. Cahaya yang dipancarkan oleh atom atau ion dalam ICP diubah menjadi sinyal-sinyal listrik oleh *photomultiplier* dalam spektrometer. Setiap elemen akan memiliki panjang gelombang tertentu dalam spektrum yang dapat digunakan untuk analisis. Dari segi limit, ICP memiliki deteksi limit lebih baik dibanding flame AAS, namun lebih besar limitnya bila dibandingkan dengan sistem tungku karbon. Gas pada AAS menggunakan acetilene dan udara atau N₂O sedangkan pada ICP menggunakan Argon sebagai gas pembakar dengan pemakaian 1 tabung argon selama kurang lebih 4 jam (Vella dkk., 1993).

Menurut Murr (2008) *Inductively Coupled Plasma* (ICP) dapat menganalisa persampel terhadap mineral untuk mengetahui kadar logam sampai satuan ppb (*part per billion*) dan ppt (*part per trilyun*). Metode analisis menggunakan ICP ini dilakukan untuk perconto yang memiliki kadar logam yang rendah. Ada 3 tipe ICP yang sering digunakan yaitu *ICP AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)*, *ICP MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)*, *ICP OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy)*. Keuntungan menggunakan ICP mencakup kemampuan untuk mengidentifikasi dan mengkuantifikasi semua elemen dengan pengecualian Argon; karena sensitivitas panjang gelombang bervariasi untuk setiap penentuan suatu unsur. ICP cocok untuk semua konsentrasi; tidak memerlukan sampel yang banyak; deteksi batas umumnya rendah untuk elemen dengan jumlah 1 - 100 g/L (Vella dkk., 1993).

Keuntungan terbesar memanfaatkan suatu ICP ketika melakukan analisis kuantitatif adalah kenyataan bahwa analisis multielemental dapat dicapai, dan cukup cepat. Analisis sempurna multielemen dapat dilakukan dalam waktu 30 detik, memakai hanya 0,5 ml larutan sampel. Meskipun dalam teori, semua unsur kecuali Argon dapat ditentukan menggunakan ICP, unsur-unsur yang tidak stabil tertentu memerlukan fasilitas khusus dalam penangananasap radioaktif plasma. Selain itu, sebuah ICP sulit menganalisis unsur halogen, perlu optic husus untuk transmisi dari panjang gelombang yang rendah (Murr, 2008).

2.3.1 ICP MS

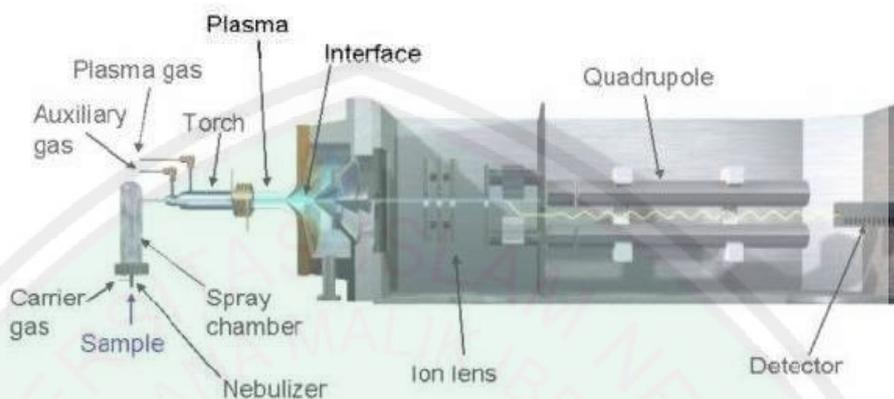
Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry adalah seperangkat alat untuk menentukan unsur dan isotop secara simultan yang terkandung dalam berbagai jenis cuplikan. Alat ini adalah gabungan plasma ICP sebagai sumber ionisasi dengan spektrometer masa (MS) sebagai pemilah dan pencacah ion. Metode ini lazim disebut ICP MS (Vella *et al.*, 1993).



Gambar 1.4 Intrumen ICP MS

Prinsip kerja ICP MS dengan menggabungkan ICP suhu tinggi (induktif ditambah plasma) sumber dengan spektrometer massa. ICP sumber mengubah atom dari unsur unsur dalam sampel untuk ion. Ion ini kemudian dipisahkan dan dideteksi oleh spektrometer massa. Berikut merupakan gambaran singkat ICP MS menganalisis sampel. Saat ini penggunaan ICP MS sudah meluas dalam berbagai

bidang seperti geologi, industri, makanan, kesehatan, lingkungan dan lain-lain sebagainya. ICP MS mempunyai beberapa komponen utama di antaranya adalah ICP, interface, lensa, mass analyzer dan detektor (Date, A. R., Gray A. L, 1989).



Gambar 1.5 Prinsip Kerja ICP MS

2.3.2 ICP AES

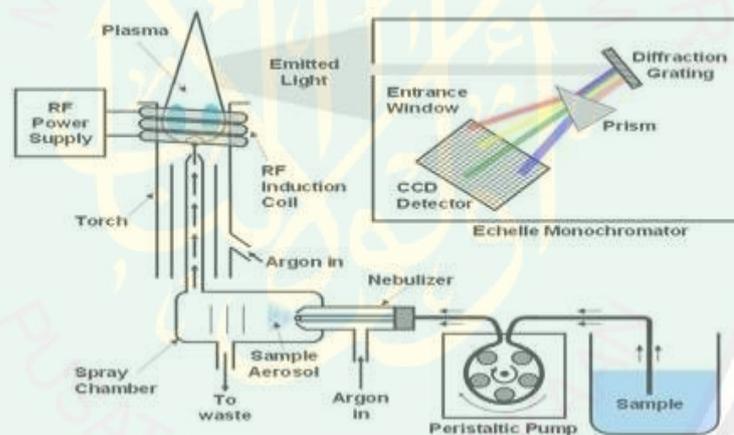


Gambar 1.6 Instrumen ICP AES.

Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP AES) adalah salah satu teknik dalam spektroskopi atom yang memanfaatkan plasma sebagai sumber atomisasi dan eksitasi. ICP AES digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif unsur logam dalam suatu sampel. Sampel diberikan suhu yang sangat tinggi dari plasma argon (hingga 10.000 K) yang memecah sampel menjadi atom-atom, kemudian diionisasi dan dieksitasikan. Ketika elektron yang sudah tereksitasi di dalam ion ini kembali ke tingkat energi yang

lebih rendah, maka akan memancarkan cahaya. Panjang gelombang yang dipancarkan oleh elemen tertentu berfungsi sebagai “sidikjari” untuk elemen itu. Dengan data panjang gelombang dan jumlah cahaya yang dihasilkan kemudian bisa ditentukan elemen apa dan konsentrasinya. Berikut adalah gambar skema sederhana dari ICP AES.

Secara sederhana, pada ICP AES sampel dilewatkan pada plasma sehingga partikel-partikel elektron pada atom akan mengalami eksitasi, dan pada saat kembali ke keadaan awal, akan memancarkan cahaya dengan panjang gelombang tertentu yang diproses oleh monokromator dan merubahnya menjadi satu garis spectrum sehingga melalui detektor bisa diketahui kandungan unsure logam dan kadarnya di dalam sampel. Untuk lebih jelasnya, diuraikan dalam gambar berikut.



Gambar 1.7 Prinsip Kerja ICP AES

Sampel yang berbentuk larutan di dalam tempat sampel dipompakan ke dalam *nebulizer* oleh pompa peristaltic. Pada *nebulizer*, digunakan aliran argon untuk merubah larutan menjadi butir-butir cairan atau aerosol. Setelah *nebulizer*, sampel akan masuk ke *spray chamber*. *Spray chamber* berfungsi untuk mentransportasikan aerosol ke plasma. Pada spray ini, aerosol mengalami desolvasi atau volatilisasi yaitu proses penghilangan pelarut sehingga didapatkan

aerosol kering yang bentuknya telah seragam. Kemudian masuk ke daerah plasma untuk atomisasi.



2.3.3 ICP OES

ICP OES merupakan perangkat canggih untuk penentuan logam dalam berbagai matriks sampel yang berbeda. ICP dikembangkan untuk spektrometri emisi optik oleh Fassel *et al.* di *Iowa State University*, Amerika Serikat dan oleh Greenfield *et al.* di Albright and Wilson, Ltd, Inggris pada pertengahan 1960-an. Instrumen ICP OES yang tersedia secara komersial pertama kali diperkenalkan pada tahun 1974 (Hou and Jones, 2000). Untuk mendapatkan informasi kualitatif, yaitu unsur apa yang terdapat dalam sampel, melibatkan identifikasi adanya emisi pada panjang gelombang khas dari unsur yang dituju. Secara umum, setidaknya tiga garis spektrum dari unsur yang diperiksa untuk memastikan bahwa emisi yang diamati memang benar merupakan milik unsur yang dituju. Terkadang gangguan garis spektral dari unsur lain mungkin membuat suatu ketidakpastian tentang adanya unsur dalam plasma. Untungnya, dari sejumlah besar garis emisi yang tersedia untuk sebagian besar unsur memperbolehkan salah satu garis emisi yang dapat mengatasi gangguan tersebut dengan cara memilih diantara beberapa garis emisi yang berbeda untuk unsur yang dituju (Charles *et al.*, 1997).



Gambar 1.8 Instrumen ICP OES

Untuk mendapatkan informasi kuantitatif, seberapa banyak suatu unsur terdapat dalam sampel, dapat dicapai dengan menggunakan plot intensitas emisi terhadap konsentrasi yang disebut kurva kalibrasi. Larutan dengan konsentrasi

analit yang diketahui, disebut larutan standar, dimasukkan ke dalam ICP dan intensitas emisi khas untuk setiap unsur, atau analit, diukur. Intensitas ini kemudian dapat diplot terhadap konsentrasi standar untuk membentuk kurva kalibrasi bagi setiap unsur. Ketika intensitas emisi dari analit diukur, intensitas diperiksa terhadap kurva kalibrasi unsur tersebut untuk menentukan konsentrasi sesuai dengan intensitasnya (Boss and Kenneth, 1997).

Dibandingkan dengan teknik lain, ICP OES memiliki suhu atomisasi yang lebih tinggi, lingkungan yang lebih *inert* dan kemampuan alami untuk penentuan hingga 70 elemen secara bersamaan. Hal ini membuat ICP lebih tahan terhadap gangguan matriks, dan lebih mampu untuk mengoreksinya ketika terjadi gangguan matriks. ICP OES menyediakan batas deteksi serendah, atau lebih rendah dari pesaing terbaiknya, GF AAS. Selain itu, ICP tidak menggunakan elektroda, sehingga tidak ada kontaminasi dari pengotor yang berasal dari bahan elektroda. ICP juga relatif lebih mudah dalam perakitannya dan murah, dibandingkan dengan beberapa sumber lain, seperti LIP (*laser-induced plasma*). Berikut ini adalah beberapa sifat yang paling menguntungkan dari sumber ICP (Hou and Bradley, 2000):

- a. Suhu tinggi (7000-8000 K).
- b. Kerapatan elektron tinggi ($10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)
- c. Derajat ionisasi yang cukup besar untuk banyak unsur.
- d. Kemampuan analisa multiunsur secara bersamaan (lebih dari 70 unsur termasuk P dan S).
- e. Emisi *background* (latar belakang) rendah, dan gangguan kimia yang relatif rendah.

- f. Stabilitas tinggi yang menyebabkan akurasi dan presisi yang sangat baik.
- g. Batas deteksi yang sangat baik untuk sebagian besar unsur (0,1- 100 ng/mL).
- h. *Linear dynamic range* (LDR) yang lebar (4-6 kali lipat).
- i. Dapat diterapkan untuk unsur-unsur refraktori.
- j. Analisis dengan biaya efektif

2.3.3.1

Prinsip Kerja

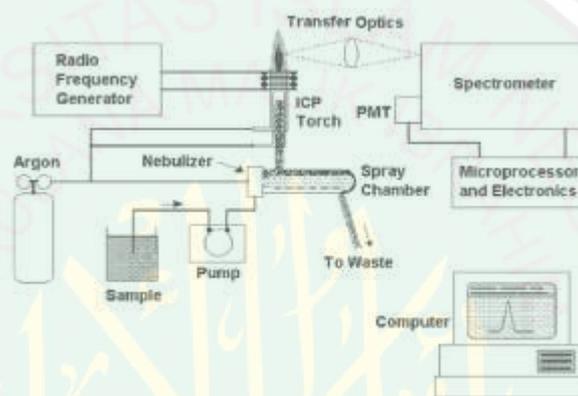


Figure 3-1. Major components and layout of a typical ICP-OES instrument.

Gambar 1.9 Prinsip Kerja ICP OES

Teknik ini didasarkan pada emisi spontan foton dari atom dan ion yang telah tereksitasi dalam *radio frequency (RF) discharge*. Sampel cair dan gas dapat diinjeksikan langsung ke instrumen, sedangkan sampel padat memerlukan ekstraksi atau digesti asam sehingga analit akan didapatkan dalam bentuk larutan. Larutan sampel diubah menjadi aerosol dan diarahkan ke saluran pusat plasma. Pada bagian inti *inductively coupled plasma* (ICP) suhunya sekitar 10.000 K, sehingga aerosol cepat diuapkan. Unsur analit dibebaskan sebagai atom-atom bebas dalam bentuk gas. Eksitasi tumbukan lebih lanjut dalam plasma menghasilkan energi tambahan untuk atom sehingga mempromosikannya ke keadaan tereksitasi. Energi yang cukup mengubah atom menjadi ion dan

selanjutnya mempromosikan ion ke keadaan tereksitasi. Kedua jenis keadaan tereksitasi dari atom dan ion kemudian dapat kembali ke keadaan dasar melalui emisi foton. Foton ini memiliki energi khas yang ditentukan oleh struktur tingkat energi terkuantisasi untuk atom atau ion. Dengan demikian panjang gelombang dari foton dapat digunakan untuk mengidentifikasi unsur-unsur asalnya. Total jumlah foton berbanding lurus dengan konsentrasi unsur dalam sampel (Hou and Jones, 2000).

Pada ICP OES, gas argon diarahkan melalui *torch* yang terdiri atas tiga tabung konsentris yang terbuat dari kuarsa atau beberapa bahan lain yang sesuai. Sebuah kumparan tembaga, yang disebut *load coil*, mengelilingi ujung atas *torch* dan terhubung ke generator frekuensi radio (*radio frequency*, RF). Bila daya RF diterapkan pada *load coil*, arus bolak-balik bergerak di dalam kumparan, atau bersilasi, pada tingkat yang sesuai dengan frekuensi generator. Osilasi RF dari arus dalam kumparan ini menyebabkan terbentuknya medan listrik dan medan magnet RF di bagian atas *torch*. Dengan gas argon yang berputar melalui *torch*, bunga api yang diterapkan pada gas menyebabkan beberapa elektron akan terlepas dari atom argonnya. Elektron ini kemudian terperangkap dan diakselerasi dalam medan magnet. Menambahkan energi pada elektron dengan menggunakan kumparan dengan cara ini dikenal sebagai *inductive coupling*. Elektron berenergi tinggi ini selanjutnya bertumbukan dengan atom argon lainnya, menyebabkan lepasnya lebih banyak elektron. Ionisasi tumbukan gas argon ini berlanjut dalam reaksi berantai, mengubah gas menjadi plasma yang terdiri atas atom argon, elektron, dan ion argon, membentuk apa yang dikenal sebagai *inductively coupled plasma (ICP) discharge*. *ICP discharge* tersebut

kemudian dipertahankan dalam *torch* dan *load coil* selama energi RF masih terus ditransfer melalui proses *inductive coupling* (Boss and Kenneth, 1997). Terdapat beberapa fungsi *ICP discharge* (selanjutnya disebut sebagai ICP atau "plasma"). Fungsi pertama dari plasma suhu tinggi adalah menghilangkan pelarut dari aerosol atau desolvasi, biasanya menyisakan sampel sebagai partikel garam mikroskopis. Langkah selanjutnya melibatkan dekomposisi partikel garam menjadi gas molekul individu (penguapan) yang kemudian terdisosiasi menjadi atom (atomisasi). Setelah sampel aerosol terdesolvasi, teruapkan dan teratomisasi, plasma memiliki satu, atau mungkin dua fungsi yang tersisa yaitu eksitasi dan ionisasi. Agar atom atau ion dapat memancarkan radiasi khasnya, salah satu elektronnya harus dipromosikan ke tingkat energi yang lebih tinggi melalui proses eksitasi (Boss and Kenneth, 1997).

2.3.3.2 Instrumentasi

a. *Nebulizer*

Nebulizer adalah alat yang mengubah cairan menjadi aerosol yang dapat dibawa ke plasma. Banyak gaya yang dapat digunakan untuk memecah cairan menjadi aerosol; namun, hanya dua yang berhasil digunakan dengan ICP, gaya pneumatik dan gaya mekanik ultrasonik. Kebanyakan *nebulizer* ICP komersial adalah dari jenis pneumatik. *Nebulizer* ini menggunakan aliran gas berkecepatan tinggi untuk membuat aerosol (Boss and Kenneth, 1997).

b. Pompa

Pompa memanfaatkan serangkaian rol yang mendorong larutan sampel melalui selang dengan menggunakan proses yang dikenal sebagai gerakan peristaltik. Pompa tersebut tidak kontak dengan larutan, hanya dengan selang

yang membawa larutan dari bejana sampel ke *nebulizer* (Boss and Kenneth, 1997).

c. *Spray Chamber*

Spray chamber ditempatkan diantara *nebulizer* dan *torch*. Fungsi utama dari *spray chamber* adalah menghilangkan tetesan besar dari aerosol. Fungsi kedua dari *spray chamber* adalah untuk melancarkan *pulse* yang terjadi selama nebulisasi yang sering disebabkan oleh pemompaan larutan. Secara umum, *spray chamber* ICP dirancang untuk memungkinkan tetesan dengan diameter sekitar 10 mm atau lebih kecil lolos ke plasma (Boss and Kenneth, 1997).

d. *Torch*

Torch terdiri atas tiga tabung konsentris untuk aliran argon dan injeksi aerosol. Jarak antara dua tabung luar dipertahankan sempit sehingga gas yang dihantarkan diantaranya mengalir dengan kecepatan tinggi. Salah satu fungsi dari gas ini adalah untuk menjaga dinding kuarsa *torch* dingin. Untuk ICP argon, aliran gas luar biasanya sekitar 7-15 L/menit. Ruang antara aliran luar dan aliran dalam menghantarkan gas langsung di bawah toroid plasma. Dalam operasi normal *torch*, aliran ini, sebelumnya disebut aliran tambahan tapi sekarang disebut aliran gas menengah, sekitar 1,0 L/menit. Aliran menengah biasanya digunakan untuk mengurangi pembentukan karbon pada ujung tabung injektor ketika sampel organik sedang dianalisis. Namun, hal tersebut juga dapat meningkatkan kinerja dengan sampel air. Aliran gas yang membawa aerosol sampel diinjeksikan ke plasma melalui tabung atau injektor pusat. Karena diameter di ujung injektor kecil, kecepatan gas argon 1 L/menit yang digunakan untuk nebulisasi dapat membentuk lubang melalui plasma (Boss and Kenneth, 1997).

e. Generator Radio Frequency

Generator *Radio Frequency (RF)* adalah alat yang menyediakan daya untuk pembentukan dan pemeliharaan *plasma discharge*. Daya ini, biasanya berkisar antara 700-1500 watt, ditransfer ke gas plasma melalui *load coil* di sekitar bagian atas *torch*. *Load coil*, yang bertindak sebagai antena untuk mentransfer daya RF ke plasma, biasanya terbuat dari tabung tembaga dan didinginkan dengan air atau gas selama pengoperasian. Kebanyakan generator RF yang digunakan untuk ICP OES beroperasi pada frekuensi antara 27 dan 56 MHz (Boss and Kenneth, 1997).

f. Transfer Optik

Radiasi emisi dari daerah plasma yang dikenal sebagai zona analitis normal (NAZ) disampel untuk pengukuran spektrometri. Radiasi tersebut biasanya dikumpulkan oleh fokus optik seperti lensa cembung atau cermin cekung. Optik ini kemudian memfokuskan citra plasma ke celah masuk dari alat pendispersi panjang gelombang atau spektrometer (Boss and Kenneth, 1997).

g. Pendispersi Panjang Gelombang

Tahapan selanjutnya dalam ICP OES adalah diferensiasi radiasi emisi suatu unsur dari radiasi yang dipancarkan oleh unsur dan molekul lainnya. Pemilihan emisi ini dapat dilakukan dengan beberapa cara. Dispersi panjang gelombang yang berbeda secara fisik dengan *diffraction grating* (kekisi difraksi) adalah yang paling umum. Perangkat lain yang kurang umum digunakan yaitu prisma, *filter* dan interferometer (Boss and Kenneth, 1997). Kekisi difraksi refleksi adalah sebuah cermin dengan garis yang berjarak sangat dekat di permukaannya. Kebanyakan kekisi yang digunakan pada instrumen ICP OES

memiliki garis, atau alur, kepadatan 600-4200 garis per milimeter. Ketika cahaya mengenai kisi tersebut, cahaya terdifraksi dengan sudut yang tergantung pada panjang gelombang cahaya dan kepadatan garis kisi (Boss and Kenneth, 1997). Untuk memisahkan cahaya polikromatik, kisi digabungkan dalam instrumen optik yang disebut spektrometer. Spektrometer menerima cahaya putih atau radiasi polikromatik dan mendispersikannya menjadi radiasi monokromatik. Satu atau lebih celah keluar pada bidang atau lingkaran keluar kemudian digunakan untuk memungkinkan panjang gelombang tertentu lolos ke detektor sambil menghalangi panjang gelombang yang lain (Boss and Kenneth, 1997). Ketika beberapa celah keluar dan detektor digunakan dalam spektrometer yang sama, perangkat ini disebut polikromator. Setiap celah keluar di polikromator sejajar dengan garis emisi atom atau ion dari unsur tertentu yang memungkinkan analisis multiunsur secara bersamaan. Di sisi lain, sebuah monokromator biasanya hanya menggunakan satu celah keluar dan detektor. Monokromator digunakan dalam analisis multiunsur dengan pemindaian secara cepat, atau *slewing*, dari satu garis emisi ke garis emisi yang lain. Hal ini dapat dilakukan dengan mengubah sudut difraksi kisi dengan cara memutarinya atau dengan memindahkan detektor di bidang keluar dari monokromator dan membiarkan kisi berada pada posisi tetap (Boss and Kenneth, 1997).

h. Detektor

Setelah garis emisi yang tepat diisolasi oleh spektrometer, detektor dan elektronik yang terkait digunakan untuk mengukur intensitas garis emisi. Sejauh ini detektor yang paling banyak digunakan untuk ICP OES adalah tabung *photomultiplier* atau PMT. PMT adalah tabung vakum yang berisi bahan

fotosensitif yang disebut *photocathode*, yang melepaskan elektron ketika terkena cahaya. Elektron yang dilepaskan dipercepat menuju *dynode* yang melepaskan 2-5 elektron sekunder untuk setiap satu elektron yang mengenai permukaannya. Elektron sekunder tersebut mengenai *dynode* yang lain, sehingga melepaskan lebih banyak lagi elektron yang mengenai *dynode* lainnya, menyebabkan efek penggandaan di sepanjang perjalanannya. PMT biasanya memiliki 9 sampai 16 tahap *dynode*. Tahap terakhir adalah pengumpulan elektron sekunder dari *dynode* terakhir dengan menggunakan anoda. Sebanyak 10 elektron sekunder dapat dikumpulkan sebagai hasil dari foton tunggal yang mengenai *photocathode* PMT yang memiliki sembilan *dynode*. Arus listrik yang dihasilkan diukur pada anoda kemudian digunakan sebagai ukuran relatif dari intensitas radiasi yang mencapai PMT (Boss and Kenneth, 1997).

i. Komputer dan Prosesor

Setiap instrumen ICP OES komersial yang tersedia saat ini menggunakan beberapa jenis komputer untuk mengendalikan spektrometer dan untuk mengumpulkan, memanipulasi, dan melaporkan data analitis (Boss and Kenneth, 1997).

2.4 AAS

Absorption

(Atomic

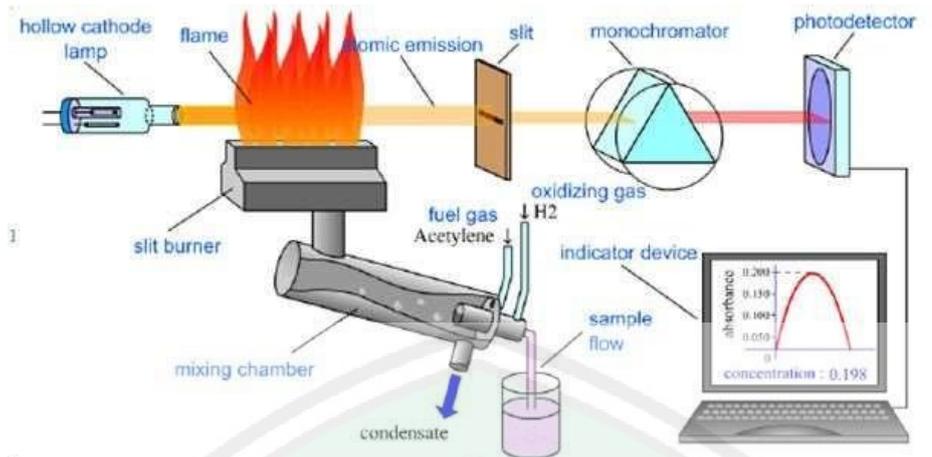


Spectrometry)

Gambar 1.10 Instrumen AAS

AAS merupakan instrumen yang digunakan untuk menentukan kadar suatu unsur dalam senyawa berdasarkan serapan atomnya. Digunakan untuk analisis senyawa anorganik, atau logam (golongan alkali tanah unsur transisi). Spektrum yang diukur adalah pada daerah UV-Vis. Sampel yang diukur harus dalam bentuk larutan jernih. Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya (Christina P, 2006).

Sampel diatomisasi dengan nyala maupun dengan tungku. Pada atomisasi temperatur harus benar-benar terkontrol dengan sangat hati-hati agar proses atomisasinya sempurna. Biasanya temperatur dinaikkan secara bertahap, untuk menguapkan dan sekaligus mendisosiasikan senyawa yang dianalisis. Sumber radiasi harus bersifat sumber yang kontinyu. Analisis dengan AAS menganut hukum Lambert Beer untuk menyatakan hubungan antara absorbansi yang terukur dengan konsentrasi sampel (J, Basset et al.1939).



Gambar 1.11 Prinsip Kerja AAS

2.4.1 Prinsip Kerja

Instrumen AAS memiliki prinsip kerja sebagai berikut:

1. Sumber sinar atau sistem, untuk menghasilkan sinar dengan energi tertentu dan sesuai dengan atom penyerap. Sumber radiasi harus dapat mengisinkan radiasi dengan energi yang sama dengan absorpsi atom sampel. Sistem pengatoman atom-atom bebas sebagai media absorpsi atau sel serapan. Sistem pengatoman (atomizer) ada dua tipe pengatoman yaitu flame dan flameless.
 - a. Proses flame atomizer ada 2 metode yaitu:
 - 1) Pembakaran gas aliran turbulen.
 - 2) Pembakaran gas aliran laminar.
 - b. Proses flameless atomizer ada 3 metode yaitu:
 - 1) Grafik funance atau elektro thermal atomizer (ETA).
 - 2) Pembentukan senyawa hidrida.
 - 3) Pembentukan uap dingin (*cold vapor generation*).
 - c. Proses pengatoman dalam nyala:
 - 1) Larutan sampel di bawah oleh gas oksidan dan akan membentuk kabut.

- 2) Kabut larutan akan terbakar dalam nyala dan terjadi penguapan pelarut sehingga analit tertinggal sebagai kabut padatan.
 - 3) Kabutan padatan akan terbentuk gas dan selanjutnya akan menjadi atom bebas.
 - 4) Atom-atom bebas akan menyerap energi radiasi dari HCl dan mengalami eksitasi yang kemudian akan kembali dalam keadaan dasar sambil mengisikan energi. Dalam proses ini ada proses lain yang juga dapat terjadi kondensasi larutan kabut, eksitasi atom-atom gas, ionisasi atom-atom bebas dan reaksi antara atom analit dengan air.
2. Monokromator untuk keperluan menyeleksi berkas/spectra sesuai yang dikehendaki.
 3. Detector atau system fotometri untuk mengukur intensitas sinar sebelum dan sesudah melewati medium serapan (medium serapan adalah atom bebas).
 4. Sistem pembacaan, merupakan bagian yang menampilkan suatu angka atau gambar yang dapat dibaca.

2.6 Validasi Metode

Validasi metode merupakan suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu berdasarkan percobaan laboratorium untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. Parameter validasi metode antara lain Linieritas, LOD, LOQ, Presisi, Akurasi (Harmita, 2004). Menurut Harvey (2000), validasi merupakan suatu proses evaluasi kecermatan dan keseksamaan yang dihasilkan oleh suatu prosedur dengan nilai yang dapat diterima.

2.6.1 Linieritas

Linieritas merupakan kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linieritas suatu metode merupakan ukuran seberapa baik kurva kalibrasi yang menghubungkan antara respon (y) dengan konsentrasi (x) (Riyanto, 2012).

Linieritas dapat diukur dengan melakukan pengukuran tunggal pada konsentrasi yang berbeda beda. Data yang diperoleh selanjutnya diproses dengan metode kuadrat terkecil, untuk selanjutnya dapat ditentukan nilai kemiringan (*slope*) intersep dan koefisien korelasinya (Riyanto, 2012).

2.6.2 LOD (*Limit of Detection*)

Limit deteksi atau batas deteksi adalah jumlah terendah analit dalam sampel yang dapat dideteksi tetapi tidak harus kuantitatif sebagai nilai yang pasti. Batas kuantitatif merupakan parameter tes kuantitatif untuk tingkat terendah senyawa dalam matriks sampel dan digunakan untuk penentuan kotoran dan produk terdegradasi (EMEA, 1995). Batas deteksi dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

Keterangan :

Q : LOD (limit deteksi)

k : 3

Sb : Simpangan baku respon analitik dari blanko

SI : Arah garis linear (kepekaan arah) dari kurva antar respon terhadap konsentrasi = *slope* (b pada persamaan garis $y = a + bx$)

2.6.3 LOQ (*Limit of Quantification*)

LOQ merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama. Batas deteksi dan kuantitasi dapat dihitung secara statistik melalui garis regresi linier dari kurva kalibrasi. Nilai pengukuran akan sama dengan nilai b pada persamaan garis linier $y = a + bx$, sedangkan simpangan baku blanko sama dengan simpangan baku residual ($S_{y/x}$). Batas kuantitasi (LOQ) Karena $k = 10$, Simpangan baku (S_b) = $S_{y/x}$, maka: $LOQ = (10 S_{y/x})/S_l$. Batas pengukuran kuantitatif (LOQ) yaitu konsentrasi terendah suatu analit yang dapat ditentukan dengan presisi dapat diterima (pengulangan) dan akurasi dibawah kondisi yang dinyatakan tes. Limit kuantitasi (LOQ) atau biasa disebut juga limit pelaporan (*limit of reporting*) adalah konsentrasi terendah dari analit dalam contoh yang dapat ditentukan dengan tingkat presisi dan akurasi yang dapat diterima, dibawah kondisi pengujian yang disepakati (Riyanto, 2012).

2.6.4 Presisi

Presisi adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen (Riyanto,2012). Metode dengan presisi yang baik ditunjukkan dengan perolehan relatif standar deviasi (RSD) <5 % pada konsentrasi analit 100 ppm, <7% pada konsentrasi analit 10 ppm dan <11 % pada konsentrasi analit 1 ppm (AOAC, 2002). Simpangan baku (SD) dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Keterangan:

SD : Standar deviasi (simpangan baku)

x : Konsentrasi hasil analisis

n : Jumlah pengulangan analisis

\bar{x} : Konsentrasi rata-rata hasil analisis

Relatif standar deviasi (RSD) dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

Keterangan :

%RSD : Relatif standar deviasi

\bar{x} : Konsentrasi rata-rata hasil analisis

SD : Standar deviasi

2.6.5 Akurasi

Akurasi merupakan suatu kedekatan kesesuaian antara hasil suatu pengukuran dan nilai benar dari kuantitas yang diukur atau suatu pengukuran posisi yaitu seberapa dekat hasil pengukuran dengan nilai benar yang diperkirakan. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Akurasi ditentukan dengan dua cara yaitu metode simulasi atau metode penambahan baku (*standart addition method*). Dalam metode simulasi, sejumlah analit bahan murni (senyawa pembanding kimia CRM atau SRM) ditambahkan kedalam campuran bahan pembawa sediaan (plasebo) lalu campuran tersebut dianalisis dan hasilnya dibandingkan dengan kadar analit yang ditambahkan (kadar yang sebenarnya). Sedangkan dalam metode

penambahan baku, sampel dianalisis lalu sejumlah tertentu analit yang diperiksa ditambahkan kedalam sampel dicampur dan dianalisa lagi. Persen perolehan kembali dapat ditentukan dengan persamaan berikut (AOAC, 2002).

$$\frac{C}{S} = \frac{R_1}{R_2}$$

C = kadar analit dalam sampel

S = kadar analit yang ditambahkan pada sampel

R1 = respon yang diberikan sampel

R2 = respon yang diberikan standar

$$\frac{C_f}{C_a} = \frac{C_a^*}{C_a}$$

Keterangan :

C_f : Konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran

C_a : Konsentrasi sampel sebenarnya

C_a* : Konsentrasi analit yang ditambahkan

2.6 Destruksi

Metode destruksi merupakan suatu metode yang sangat penting didalam menganalisis suatu materi atau bahan. Metode ini bertujuan untuk merubah sampel menjadi bahan yang dapat diukur (Oliviyanti, 2007).

2.6.1 Destruksi Kering

Destruksi kering merupakan penguraian perombakan senyawa organik dalam sampel menjadi anorganik dengan jalan pengabuan sampel dan memerlukan suhu pemanasan tertentu (Raimon, 1992). Destruksi kering merupakan perombakan logam organik 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 system ini terlebih dahulu ditinjau jenis logam yang akan dianalisis. Apabila oksida-oksida logam yang terbentuk bersifat kurang stabil, maka perlakuan ini tidak memberikan hasil yang baik. Contoh logam yang dapat dianalisis dengan metode destruksi basah adalah Fe, Cu, dan Zn oksidanya yang terbentuk adalah Fe_2O_3 , FeO , CuO , dan ZnO . Semua oksida logam tersebut 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 (Oliviyanti, 2007).

2.6.2 Destruksi Basah

Destruksi basah adalah proses perombakan logam organik dengan menggunakan asam kuat, baik tunggal maupun campuran, kemudian dioksidasi menggunakan zat oksidator sehingga dihasilkan logam anorganik bebas. Destruksi basah sangat sesuai untuk penentuan unsur-unsur logam yang mudah menguap. Pelarut-pelarut yang dapat digunakan untuk destruksi basah adalah HNO_3 dan HClO_4 . Pelarut-pelarut tersebut dapat digunakan secara 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. Pada umumnya pelaksanaan kerja destruksi basah dilakukan dengan menggunakan metode Kjeldhal (Raimon, 1993).

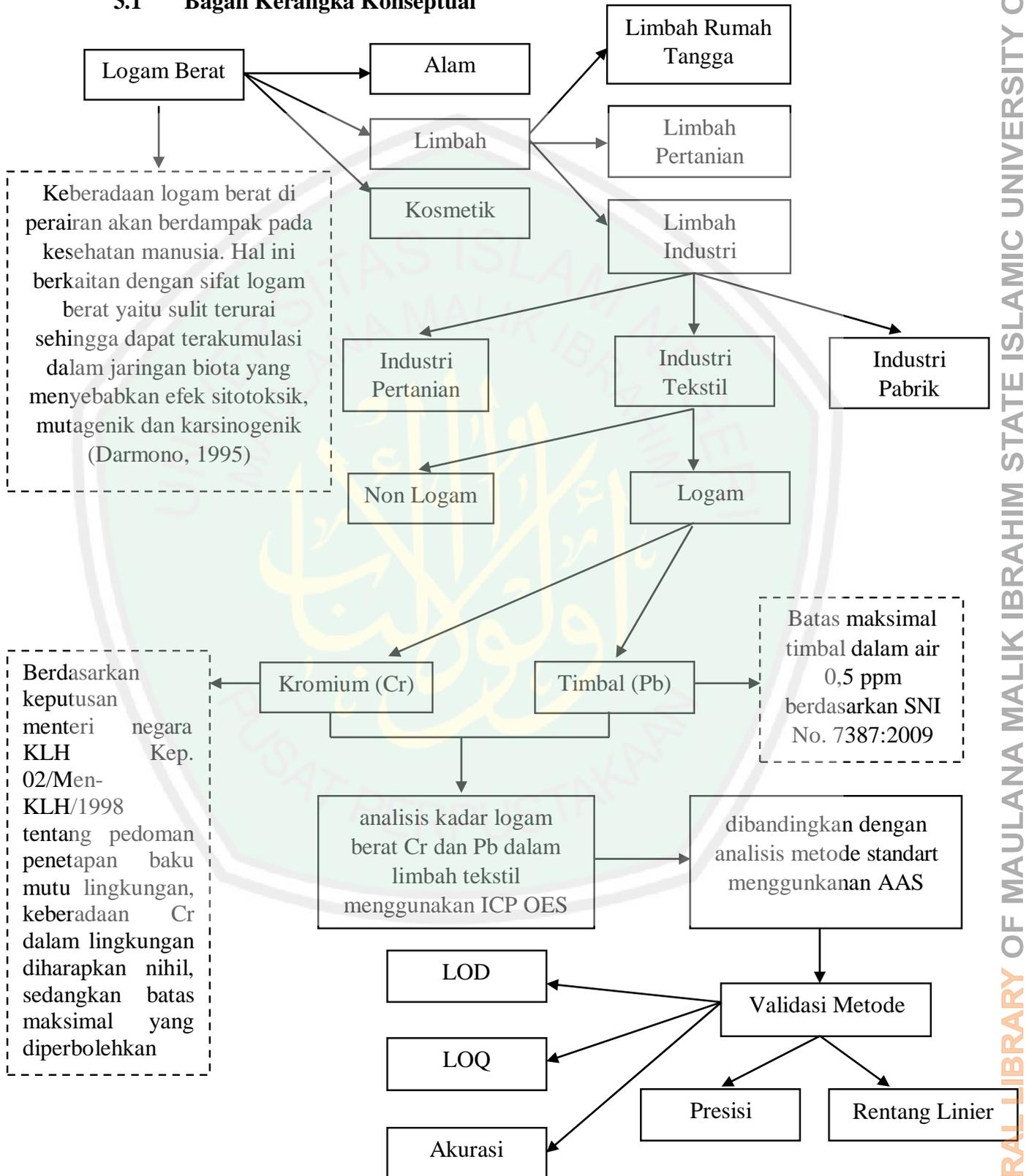
Menurut Sumardi (1981), metode destruksi basah lebih baik daripada cara kering karena tidak banyak bahan yang hilang dengan suhu pengabuan yang sangat tinggi. Hal ini merupakan salah satu faktor mengapa cara basah lebih sering digunakan oleh para peneliti. Di samping itu destruksi dengan cara basah biasanya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



BAB III

KERANGKA KONSEPTUAL

3.1 Bagan Kerangka Konseptual



Keterangan bagan:

-  : Poin permasalahan
 : Penjelasan permasalahan
→ : Penjabaran permasalahan

3.2 Uraian Kerangka Konseptual

Pencemaran oleh logam berat merupakan masalah yang serius bagi lingkungan, terutama di kota-kota besar yang memiliki pertumbuhan industri yang meningkat. Hal ini disebabkan oleh tidak terkontrolnya tingkat polusi dan peningkatan dalam penggunaan bahan industri yang digunakan. Selain itu, kontaminasi logam berat juga dapat disebabkan oleh emisi proses industri, transportasi, aktivitas pertanian dan aktivitas domestik.

Industri tekstil merupakan salah satu penyumbang limbah yang mengandung logam dan dapat mencemari lingkungan. Logam berat merupakan pencemar yang berbahaya karena bersifat toksik dan mempengaruhi berbagai aspek dalam perairan, baik secara biologis maupun ekologis. Peningkatan kadar logam berat pada perairan akan mengakibatkan logam berat yang semula dibutuhkan untuk proses metabolisme berubah menjadi racun bagi makhluk hidup. Selain bersifat racun, logam berat di perairan dapat terakumulasi dalam sedimen yang pada gilirannya juga dapat terakumulasi dalam organisme. Diantara banyaknya logam berat, timbal dan kromium adalah contoh logam yang terdapat pada limbah tekstil dan berpengaruh terhadap lingkungan.

Timbal banyak digunakan dalam industri misalnya sebagai aditif dalam bahan bakar dan pigmen dalam cat. Dalam industri tekstil Pb (Pb_3O_4) sering digunakan sebagai pewarna merah pada kain karena warnanya yang intens dan tahan lama. Namun berbahaya apabila terakumulasi dalam tubuh manusia maupun pada makhluk hidup besar. Diharapkan dalam pengolahan limbah, kadar logam berat timbal tidak melebihi batas maksimal timbal dalam air sebesar 0,5 ppm berdasarkan SNI No. 7387:2009. Logam lain yang dapat dihindari adalah Cr (kromium) yang digunakan sebagai bahan pewarna dan pengikat. Logam berat kromium pada limbah tekstil diharapkan pula tidak melebihi batas maksimal kromium dalam air yakni 1 ppm berdasarkan keputusan menteri negara KLH Kep. 02/Men-KLH/1998 tentang pedoman penetapan baku mutu lingkungan.

Berdasarkan penjelasan diatas maka perlu dilakukan adanya analisis kadar logam berat kromium dan timbal pada limbah tekstil agar tidak mencemari lingkungan serta dapat dilakukan pengolahan limbah lebih baik untuk mengurangi kadar logam berat dalam limbah yang akan dibuang. Pada penelitian ini sampel diambil dari sungai di kota Malang yang diduga tercemar oleh limbah industri tekstil. Sampel tersebut selanjutnya dianalisis kadar logam berat kromium dan timbal menggunakan instrumen ICP OES dan dibandingkan dengan analisis metode standart menggunakan AAS. Data yang diperoleh dilakukan validasi metode dengan perhitungan LOQ, LOD, Akurasi, Presisi dan rentang linier serta dianalisis kesesuaiannya pada pedoman penetapan baku mutu lingkungan dan SNI No. 7387: 2009.

3.3 Hipotesa

1. Sungai yang tercemar limbah *tekstil* mengandung kadar logam Pb dan Cr melebihi batas yang diperbolehkan yakni berdasarkan keputusan Menteri Negara KLH Kep. 02/Men-KLH/1998 tentang pedoman penetapan baku mutu lingkungan dengan batas maksimal yang diperbolehkan adalah 1 ppm, sedangkan batas maksimal timbal dalam air 0,5 ppm berdasarkan SNI No. 7387:2009.
2. Analisis logam berat Cr dan Pb menggunakan metode ICP OES dan AAS memenuhi validasi standart Linieritas, LOD, LOQ, Akurasi dan Presisi.
3. Perbandingan metode AAS dan ICP OES secara statistika dengan uji T menggunakan SPSS menunjukkan perbedaan yang tidak signifikan.

BAB IV

METODE PENELITIAN

4.1 Jenis dan Rancangan Penelitian

Analisis kadar kromium dan timbal pada limbah tekstil dilakukan secara kuantitatif menggunakan ICP OES dan AAS sebagai metode standar. Penelitian ini menggunakan metode *deskriptif eksperimental* dengan sampel diambil dari sungai yang diduga tercemar oleh limbah tekstil. Sampel diuji kuantitatif untuk mengidentifikasi kadar Timbal dan Kromium serta dilakukan validasi metode.

4.2 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Robotik LPPM (Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat) Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Jasa Tirta dan Laboratorium Kimia Analisis Jurusan Farmasi Universitas Islam Maulana Malik Ibrahim Malang yang dimulai pada bulan April hingga bulan November.

4.3 Variabel Penelitian dan Definisi Operasional

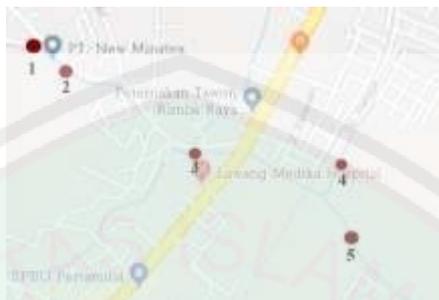
4.3.1 Variabel Bebas

Variabel bebas dalam penelitian ini adalah perbandingan metode analisis logam berat Cr dan Pb menggunakan ICP OES dan AAS.

4.3.2 Variabel Kontrol

Variabel kontrol dalam penelitian ini adalah metode preparasi sampel menggunakan destruksi basah menggunakan HNO₃ pekat, pengambilan sampel pada pagi hari (jam 6 pagi) serta diambil dalam 5 titik. Pengambilan sampel

dilakukan di lima titik sungai Bedali Lawang. Pengambilan titik sampel dilakukan 5 tempat berbeda. Setiap masing masing titik diambil 1 liter sampel sehingga diperoleh total sampel 5 liter dengan peta pengambilan sampel dapat dilihat pada Gambar 5.1



**Gambar 5.1. Peta pengambilan sampel limbah di sungai Bedali, Lawang
Kabupaten Malang Jawa Timur**

Sampel pertama berada dititik sebelum sungai tercemar limbah, sampel kedua diambil dekat dengan titik keluarnya limbah, sampel ketiga diambil di pertemuan 2 sungai, sampel ke empat diambil di jarak 250 meter setelah sampel ke 3 dan sampel kelima diambil di air sungai yang masuk ke persawahan warga.

4.3.3 Variabel terikat

Variabel terikat pada penelitian ini adalah nilai parameter validasi metode (LOD, LOQ, Presisi, Linieritas dan Akurasi) analisis logam berat Cr dan Pb menggunakan ICP OES dan AAS.

4.3.4 Definisi Operasional

1. Logam berat merupakan senyawa yang berbahaya bila terakumulasi didalam tubuh makhluk hidup. Dampak yang diperoleh dari logam yang terakumulasi dalam tubuh sangat bermacam diantaranya iritasi kulit,

gangguan pencernaan, kanker dan sebagainya. Logam berat yang sering terdapat pada limbah tekstil adalah Pb dan Cr karena keduanya digunakan dalam penambahan warna maupun sebagai mordan.

2. Analisis logam berat kromium dan timbal pada sungai yang tercemar limbah tekstil dilakukan menggunakan instrumen AAS dan ICP OES. AAS dan ICP OES dikenal mampu menganalisis kadar logam berat pada suatu sediaan sampel. Keduanya memiliki kelebihan dan kekurangan masing masing, namun ICP OES dikenal lebih menutupi kekurangan AAS serta ICP OES mampu menganalisis logam berat dalam sekali waktu dengan berbagai senyawa yang dibaca.
3. Validasi metode merupakan suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu berdasarkan percobaan laboratorium untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. Parameter validasi metode antara lain Linieritas, LOD, LOQ, Presisi, Akurasi.

4.4 Alat dan Bahan Penelitian

4.4.1 Alat

Alat yang dibutuhkan dalam penelitian ini yakni pipet, satu buah labu ukur 1000 mL merk iwaki; satu buah labu ukur 100 mL merk iwaki; satu buah timbangan analitik tipe 210- Lc; Hotplate IKA RW 20 Digital; dua buah gelas ukur 5 mL dan 500 mL merk iwaki; AAS (APHA.322 B-2005); ICP OES (IK/LEL-ITS/ICP).

4.4.2 Bahan

Bahan-bahan yang dibutuhkan pada penelitian ini meliputi HNO₃ pekat (PT. Bratachem); akuades ± 1000 mL (Merck); sampel air sungai ± 1500 mL; serbuk Pb(NO₃)₂ (Merck); Cr(NO₃)₂.9H₂O (Merck).

4.5 Prosedur Penelitian

4.5.1 Pengambilan Sampel

Cara pengambilan sampel dan penentuan lokasi sampel berdasarkan SNI 6989.57:2008 tentang metoda pengambilan contoh air permukaan. Pengambilan sampel dilakukan menggunakan alat pengambil sampel sederhana berupa ember plastik yang dilengkapi dengan tali gayung plastik yang bertangkai panjang atau menggunakan botol biasa secara langsung dengan syarat alat pengambil sampel terbuat dari bahan yang tidak mempengaruhi sampel; mudah dicuci dari bekas sampel sebelumnya; sampel mudah dipindahkan ke dalam wadah penampung tanpa ada sisa bahan tersuspensi di dalamnya; mudah dan aman dibawa; kapasitas alat sesuai tujuan pengujian. Pemilihan alat pengambil sampel sederhana ini dipilih karena kondisi sungai yang tidak terlalu dangkal dan bisa dijangkau dengan alat pengambil sampel sederhana.

Langkah awal dalam menentukan lokasi pengambilan sampel air sungai adalah mengetahui keadaan geografi sungai dan aktifitas di sekitar daerah aliran sungai (Hadi, 2007). Selanjutnya dipilih lokasi pengambilan sampel air sungai meliputi:

1. Daerah air sungai, yaitu lokasi yang belum tercemar. Lokasi ini berperan untuk identifikasi kondisi asal atau *base line system* tata air
2. Daerah yang potensial terkontaminasi, yaitu lokasi yang mengalami perubahan kualitas air oleh aktivitas industri. Lokasi ini dipilih untuk mengetahui hubungan antara pengaruh aktivitas tersebut dan penurunan kualitas air sungai.
3. Daerah muara, untuk mengetahui pengaruh campuran air sungai yang tidak tercemar dengan air sungai yang tercemar.
4. Daerah 1/3 panjang sungai.
5. Daerah pemanfaatan air sungai, yaitu lokasi di mana air sungai dimanfaatkan untuk dialirkan ke persawahan warga.

4.5.2 Preparasi Sampel

Sampel air sungai diambil 5 liter dan disaring kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur. Sebelum di pekatkan sampel ditambah dengan HNO_3 pekat dan H_2SO_4 sebanyak 5 mL dengan perbandingan 1:1 sebagai asam kuat hingga warna cuplikan berubah sedikit cerah. Kemudian cuplikan dipanaskan dengan kompor listrik hingga volumenya menjadi 150 mL. Hasil pemekatan tersebut selanjutnya disaring hingga diperoleh hasil larutan jernih (Rusnawati dkk, 2018).

4.5.3 Preparasi Larutan Standar

4.5.3.1 Preparasi Larutan Standar Pb

Terlebih dahulu dilakukan pembuatan larutan induk Pb 1000 ppm dengan cara melarutkan sebanyak 1,6005 gram serbuk $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ke dalam labu ukur 1000

mL, kemudian ditambah aquades sampai tanda batas dan dihomogenkan sehingga diperoleh konsentrasi 1000 ppm.

4.5.3.2 Preparasi Larutan Standar Cr

Larutan kromium 1000 ppm dibuat dengan cara menimbang 7,6923 gram $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan di dalam labu takar 1000 mL hingga tanda batas dengan aquades sehingga diperoleh konsentrasi 1000 ppm.

4.5.4 Pembuatan Kurva Standar Menggunakan AAS dan ICP OES

4.5.4.1 Pembuatan Kurva Standar Pb dan Cr Menggunakan AAS

Larutan standar Pb dan Cr 1000 ppm dipipet sebanyak 0,0001; 0,0005; 0,001; 0,0015 dan 0,002 kedalam labu ukur volume 100 mL, kemudian ditambahkan dengan aquades hingga tanda batas, sehingga diperoleh larutan standar Pb dan Cr konsentrasi 0,001 ppm; 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,015 ppm; 0,002 ppm. Blangko digunakan aquades dan selanjutnya diinjeksi ke AAS.

Selanjutnya dilakukan Pengukuran larutan standar dan larutan sampel dengan alat AAS. Pertama-tama membuka gas terlebih dahulu, kemudian kompresor, lalu ducting, main unit, dan komputer secara berurutan. Program AAS dibuka pada komputer, kemudian melakukan setup pada program AAS. Kemudian memasukkan larutan blanko, mendiampkannya hingga nyala stabil, kemudian pengukuran dilanjutkan dengan mengukur deret standar (dari deret yang paling rendah konsentrasinya) dengan urutan 0,001 ppm; 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,015 ppm; 0,002 ppm. Setiap pergantian pengukuran larutan standar

dilakukan pengukuran blanko. Selanjutnya melakukan pengukuran sampel air sungai. Setelah pengukuran selesai, data dapat diperoleh dengan mengklik icon print atau pada baris menu dengan mengklik file lalu print.

4.5.4.2 Pembuatan Kurva Standar Pb dan Cr Menggunakan ICP OES

Larutan standar kromium 1000 ppm dipipet sebanyak 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; dan 0,4 mL kedalam labu ukur volume 100 mL, kemudian ditambahkan dengan akuades hingga tanda batas, sehingga diperoleh larutan standar krom konsentrasi 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; dan 4 ppm. Blangko digunakan akuades dan selanjutnya diinjeksi ke ICP OES

4.5 Analisis Data

Analisa data merupakan suatu langkah yang paling menentukan dari suatu penelitian, karena analisa data berfungsi untuk menyimpulkan hasil penelitian. Sampel yang diperoleh dianalisis menggunakan Uji Presisi, Akurasi, LOD, LOQ, Linieritas dan selanjutnya dilakukan Uji t.

BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian tentang analisis kadar timbal (Pb) dan kromium (Cr) pada limbah *tekstil* dengan instrumen AAS dan ICP OES bertujuan untuk menentukan metode terbaik diantara kedua instrumen dalam pembacaan zat kimia pada limbah yang dianalisis. Penelitian ini dilakukan dengan beberapa tahapan penelitian. Tahapan tahapan tersebut adalah pengambilan sampel, preparasi sampel, pembuatan kurva standar dan analisis data.

5.1 Preparasi sampel

Metode pengambilan sampel merupakan tahap awal dari sebuah penelitian. Teknik pengambilan sampel dilakukan berdasarkan SNI 6989.57:2008 tentang metode pengambilan contoh air permukaan. Sampel yang digunakan merupakan air sungai yang tercemar oleh limbah industri *tekstil* di Bedali Lawang dan diambil sebanyak 1 liter di masing-masing titik.

Sampel pertama berada dititik sebelum sungai tercemar limbah sebagai pembandingan air sungai yang belum tercemar oleh limbah *tekstil*, sampel kedua diambil dekat dengan titik keluarnya limbah sehingga diperoleh kadar konsentrasi limbah tercemar tertinggi serta diperoleh konsentrasi pencemaran limbah yang masuk ke air sungai, sampel ketiga diambil di pertemuan 2 sungai sehingga dapat diketahui pengaruh pertambahan debit volume air sungai, sampel ke empat diambil di jarak 250 meter setelah sampel ke 3 sehingga dapat diketahui jarak

limbah tersebut dapat mencemari sungai dan sampel kelima diambil di air sungai yang masuk ke persawahan warga sehingga dapat diketahui adanya logam berat pada air yang mengalir.

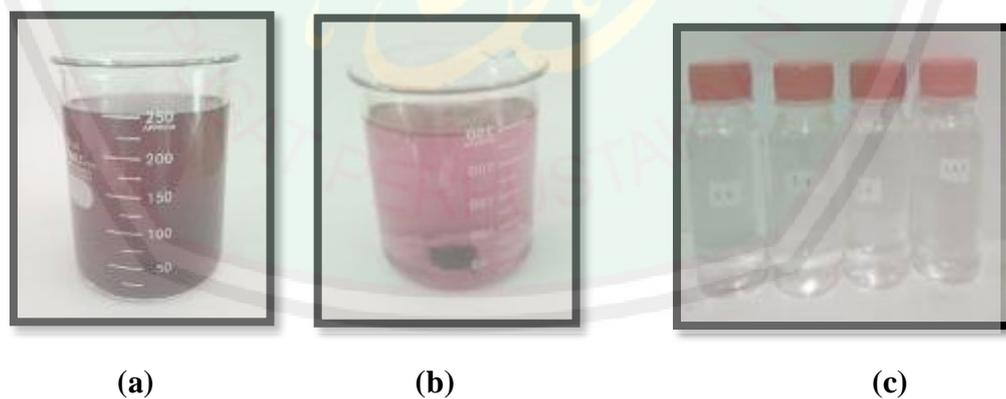
Preparasi sampel dilakukan dengan metode destruksi basah, langkah awal yang dilakukan adalah dengan mengambil sampel limbah sebanyak 1000 mL dan ditambahkan dengan H_2SO_4 dan HNO_3 sebagai destruktur dengan perbandingan $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (2:1). Pemilihan destruktur kombinasi ini dikarenakan pada percobaan sebelumnya penggunaan destruktur HNO_3 menghasilkan sampel yang kurang jernih dan saat dilakukan pembacaan menggunakan instrumen kurang baik, maka digunakan destruktur kombinasi $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (2:1). Penggunaan kombinasi larutan destruksi ini dipilih berdasarkan penelitian oleh very dkk. (2014) yang menunjukkan bahwa $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (2:1) memiliki nilai pembacaan linieritas dan absorbansi yang lebih baik. Dari penambahan $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ diperoleh hasil reaksi sebagai berikut:



$\text{Pb}(\text{CH}_2\text{O})_3 / \text{Cr}(\text{CH}_2\text{O})_2$ didekomposisi (oksidasi) oleh asam nitrat (HNO_3) akan menghasilkan CO_2 dan NO_3 , gas ini dapat meningkatkan tekanan pada proses destruksi. Akibat dekomposisi bahan organik oleh asam nitrat, unsur yang diteliti terlepas dari ikatannya dengan bahan organik, kemudian diubah dalam bentuk

garamnya menjadi logam(NO_3)_x yang mudah larut dalam air (Danko, dkk., 2000). Menurut Gonzalez, Mario H. Et al. (2015) gas NO dihasilkan selama oksidasi bahan organik oleh asam nitrat, kemudian gas NO yang diuapkan dari larutan bereaksi dengan oksigen menghasilkan gas NO_2 , gas ini diserap kembali di larutan. Adanya gas NO_2 mengindikasikan bahwa bahan organik telah dioksidasi asam nitrat.

Pada tahap selanjutnya sampel yang telah ditambah destruktur dipanaskan pada suhu 80°C selama 10 jam. Suhu tersebut dipilih karena pada percobaan awal menggunakan suhu 40°C berlangsung selama 30 jam. Sedangkan penggunaan suhu 100°C menghasilkan sampel yang rusak atau hangus yang disebabkan oleh karbon pada sampel cepat hancur dan melebihi titik didihnya (Mucthadi, 2009). Setelah destruksi dilakukan dengan waktu 10 jam. Sampel yang volumenya sudah berkurang dan sudah mulai terdapat endapan dipisahkan dengan menggunakan kertas saring sehingga diperoleh larutan jernih dan siap untuk dianalisis menggunakan AAS dan ICP OES.



Gambar 5.1 Proses preparasi sampel
(a) Sampel limbah tekstil yang tercemar limbah

- (b) Sampel limbah telah ditambahkan $H_2SO_4 + HNO_3$ dan dipanaskan**
(c) Sampel telah di saring

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.

5.2 Pembuatan Kurva Standar Timbal (Pb) dan Kromim (Cr) Menggunakan AAS dan ICP OES

Kurva kalibrasi standar merupakan bagian penting dalam melakukan pengujian kadar suatu unsur dalam analisis AAS. Kurva standar merupakan kurva yang digunakan untuk menyatakan hubungan antara berkas radiasi yang diabsorpsi. Berdasarkan hukum Lambert-Beer, yaitu $A = a.b.C$. Dimana A adalah absorbansi, a adalah absorptivitas, b adalah tebal nyala dan C adalah konsentrasi.

Konsentrasi larutan Pb dan Cr standar untuk ICP OES yang digunakan adalah 0,5 ppm; 1 ppm; 1,5 ppm; 2 ppm dan 2,5 ppm. Sedangkan pengencerannya dibuat dari larutan stok Pb 1000 ppm kemudian dilarutkan dalam pelarut H_2SO_4 hal ini dilakukan untuk memudahkan pembacaan logam timbal pada sampel. Perlakuan tersebut juga dilakukan pada pembuatan larutan standar Cr.

5.3 Validasi Metode

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya.

5.3.1 Linieritas

Linieritas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linieritas ditentukan dari nilai koefisien korelasi pada kurva regresi hasil pengukuran larutan standar. Linier yang baik akan menghasilkan nilai koefisien korelasi mendekati angka 1. Nilai koefisien korelasi untuk verifikasi metode analisis ini dapat dilihat pada kurva kalibrasi masing masing logam dengan menggunakan instrumen AAS dan ICP OES sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.1 sampai gambar 5.4. Hasil data kurva standar Pb dan Cr AAS dapat dilihat pada Lampiran 3 dan Lampiran 4.

Tabel 5.1 Nilai persamaan kurva regresi Pb dan Cr menggunakan AAS dan ICP OES.

Instrumen	Logam	Persamaan Kurva Regresi	Nilai Regresi (R ²)
AAS	Pb	$y = 0,4375x + 0,0016$	0,9975
	Cr	$y = 0,4326c + 0,0005$	0,9968
ICP OES	Pb	$y = 215,45x + 6,381$	0,9972
	Cr	$y = 3913,6x + 372$	0,9972

Berdasarkan Tabel 5.1 dapat dilihat bahwa semua logam yang diuji memenuhi syarat keberterimaan Metode US.EPA 2007 yaitu nilai R² lebih besar dari 0,995 Nilai tersebut mempunyai arti bahwa instrumen AAS dan ICP OES dalam kondisi baik. Dari persamaan pada tabel 5.1 dapat diketahui bahwa y adalah absorbansi dan b adalah *slope*, x adalah konsentrasi dan a adalah intersep. Dilihat dari persamaan tersebut, semakin besar nilai absorbansi yang dihasilkan, maka semakin besar nilai konsentrasi yang diperoleh. Absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi, maka apabila konsentrasinya tinggi maka nilai

absorbansinya juga akan tinggi, sedangkan apabila konsentrasinya rendah maka absorbansinya juga akan rendah. Koefisien korelasi (r) pada penelitian memenuhi keberterimaan.

Persamaan garis lurus yang diperoleh dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi sampel karena terdapat hubungan yang linier antara konsentrasi (C) dan absorbansi (A) hasil perhitungan konsentrasi logam Pb dan Cr dapat dilihat pada Tabel 5.2 dan Tabel 5.3.

Tabel 5.2 Hasil perhitungan konsentrasi sampel dengan AAS

Sampel	Logam	Konsentrasi (ppm)
1	Pb	0,38
	Cr	1,1638*
2	Pb	0,9153*
	Cr	7,02107*
3	Pb	0,826*
	Cr	6,1217*
4	Pb	0,8073*
	Cr	5,6674*
5	Pb	0,686*
	Cr	2,0547*

Tabel 5.3 Hasil perhitungan konsentrasi sampel dengan ICP OES

Sampel	Logam	Konsentrasi (ppm)
1	Pb	0,895*
	Cr	12,138*
2	Pb	1,817*
	Cr	40,022*
3	Pb	1,729*
	Cr	38,121*
4	Pb	1,709*
	Cr	33,665*
5	Pb	1,588*

	Cr	15,057*
--	----	---------

Berdasarkan tabel 5.2 dan Tabel 5.3 hasil pembacaan konsentrasi Pb dan Cr menggunakan AAS dan ICP OES pada sampel yang telah tercemar dan diberi tanda * merupakan limbah *tekstil* dengan konsentrasi melebihi batas yang telah diperbolehkan oleh Menteri Negara KLH Kep.02/Men-KLH/1998 tentang pedoman penetapan baku mutu lingkungan yakni sebesar 1 ppm untuk senyawa Cr dan batas maksimum kadar Pb dalam air sendiri sebesar 0,5 ppm berdasarkan SNI No. 7387:2009. Sampel 1 memiliki konsentrasi Pb dan Cr terendah, hal tersebut dikarenakan sampel 1 belum tercemar oleh limbah *tekstil*. Sedangkan sampel 2 memiliki konsentrasi logam berat Pb dan Cr tertinggi dibandingkan sampel lainnya, sampel 2 merupakan tempat keluarnya limbah secara langsung dan seiring dengan mengalirnya air sungai semakin menjauh dari sumber limbah konsentrasi sampel semakin menurun hal tersebut dapat dilihat dari konsentrasi 3, 4, 5 semakin menurun. Pencemaran limbah merupakan salah satu bentuk kerusakan alam yang dilakukan oleh manusia, Allah Ta'ala berfirman

ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ بِمَا كَسَبَتْ أَيْدِي النَّاسِ لِيُذِيقَهُمْ بَعْضَ الَّذِي عَمِلُوا لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ (٤١)

“Dan bila dikatakan kepada mereka: “Janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi,” mereka menjawab: “Sesungguhnya kami orang-orang yang mengadakan perbaikan”. Ingatlah, sesungguhnya mereka itulah orang-orang yang membuat kerusakan, tetapi mereka tidak sadar” (QS al-Baqarah:11-12).

Syaikh Abdurrahman as-Sa'di berkata, “Melakukan maksiat di muka bumi (dinamakan) “berbuat kerusakan” karena perbuatan tersebut menyebabkan rusaknya apa yang ada di muka bumi. Demikian juga karena melakukan perbaikan di muka bumi adalah dengan memakmurkan bumi dengan ketaatan dan keimanan kepada Allah, yang untuk tujuan inilah Allah menciptakan manusia dan menempatkan mereka di bumi, serta melimpahkan rezeki kepada mereka, agar mereka menjadikan (nikmat tersebut) sebagai penolong mereka untuk melaksanakan ketaatan dan ibadah kepada Allah, maka jika mereka melakukan perbuatan yang bertentangan dengan ketaatan kepada Allah (maksiat) berarti mereka telah mengusahakan (sesuatu yang menyebabkan) kerusakan dan kehancuran di muka bumi (KLH dan Majelis Lingkungan Hidup PP Muhamadiyah, 2011)

5.5.2 Batas Deteksi (LOD) dan Batas Kuantifikasi (LOQ) Pb dan Cr

Nilai batas deteksi (LOD) merupakan nilai batas konsentrasi terendah dari analit yang masih dapat terdeteksi oleh alat spektrofotometer serapan atom. Sedangkan batas kuantisasi (LOQ) adalah jumlah terkecil dari analit yang terkandung dalam sampel yang dapat dikuantifikasi secara presisi dan akurasi (Harmita, 2004). Berdasarkan perhitungan LOD dan LOQ pada lampiran 2 diperoleh hasil LOD dan LOQ pada senyawa Pb dan Cr menggunakan instrumen ICP OES dan AAS pada Tabel 5.4.

Nilai LOD Pb menggunakan instrumen AAS dan ICP OES yang diperoleh yaitu sebesar 0,0286 ppm dan 0,1853 ppm. Sedangkan nilai LOD Cr menggunakan instrumen AAS dan ICP OES yang diperoleh yaitu sebesar 0,0324 ppm dan 0,1447 ppm. Artinya batas konsentrasi terendah tersebut masuk dalam konsentrasi timbal dan kromium yang dianalisis menggunakan AAS dan ICP OES. Nilai LOQ menggunakan instrumen AAS dan ICP OES yang diperoleh yaitu sebesar 0,0953 ppm dan 0,6176 ppm. Sedangkan nilai LOQ Cr menggunakan instrumen AAS dan ICP OES yang diperoleh yaitu sebesar 0,1079 ppm dan 0,4823 ppm. Artinya konsentrasi dari analit yang terkandung dalam sampel yang dianalisis masuk ke dalam rentang konsentrasi timbal dan kromium yang dianalisis menggunakan AAS dan ICP OES. Nilai LOQ ini merupakan nilai kuantitatif yang tepat karena LOQ itu sendiri sudah terkuantifikasi secara presisi dan akurasi. Nilai dari LOD yang dihasilkan selalu kurang dari nilai LOQ. Perhitungan LOD dan LOQ AAS dan ICP OES dapat dilihat pada Lampiran 5.

Tabel 5.4 LOD dan LOQ pada senyawa Pb dan Cr menggunakan instrumen ICP OES dan AAS

No	Logam	Instrumen	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
1	Pb	AAS	0,0286	0,0953
2	Cr	AAS	0,0324	0,1079
3	Pb	ICP OES	0,1853	0,6176
4	Cr	ICP OES	0,1447	0,4823

Pada penelitian ini menunjukkan limit deteksi ICP OES lebih besar dibandingkan dengan AAS. Hal tersebut dimungkinkan analisis dengan menggunakan instrumen ICP OES ini terdapat penyimpangan yang disebabkan

oleh gangguan dari luar seperti gangguan elektrik dari alat/instrumen serta dapat disebabkan oleh masa penyimpanan sampel yang telah dipreparasi (Torowati dkk., 2014). Pada penelitian yang telah dilakukan, sampel disimpan selama 3 minggu sebelum dilakukan analisa tanpa dilakukan penyimpanan pada lemari es dan dilakukan di laboratorium berbeda, sedangkan masa penyimpanan sampel paling baik adalah 3 hari sebelum pembacaan dilakukan dan laboratorium yang sama sehingga meminimalisir adanya kontaminasi yang masuk pada sampel dan menjaga kestabilan sampel (Jayusmar, 2000).

5.5.4 Presisi

Presisi adalah ukuran kedekatan hasil analisis yang diperoleh dari serangkaian pengukuran ulangan dari ukuran yang sama. Salah satu teknik yang digunakan untuk menentukan nilai presisi adalah dengan teknik *repeatability*. Uji presisi (keseksamaan) ditentukan dengan parameter RSD (Relative Standard Deviasi) dengan rumus: (Harmita, 2004). Presisi dilakukan pada 5 sampel yang berbeda dengan perlakuan yang sama serta dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali. Hasil verifikasi metode ini dapat dilihat pada Tabel 5.5 dan Tabel 5.6.

Hasil pengujian presisi logam Pb dan Cr menggunakan instrumen AAS dan ICP OES menunjukkan nilai %RSD yang memenuhi persyaratan presisi yaitu ≤ 2 % yang berarti hasil individual sampel dan nilai rata-rata memiliki derajat kesesuaian yang homogen, sedangkan nilai %RSD sampel 3 pada logam Cr menunjukkan hasil yang tidak memenuhi syarat yakni 2,6618 dan sampel 2 logam Pb 2,3846, hal ini disebabkan penyebaran hasil individual menunjukkan nilai yang

memiliki selisih yang cukup jauh sehingga penyebaran tidak homogen, sehingga pada penelitian ini semakin sedikit selisih konsentrasi sampel maka hasil %RSD akan semakin baik. Perhitungan presisi dapat dilihat pada Lampiran 5.3.

Tabel 5.5 Presisi Pb dan Cr Menggunakan AAS

Sampel	Logam	%RSD
1	Pb	0,476
	Cr	0,3222
2	Pb	0,4415
	Cr	0,0158
3	Pb	0,3148
	Cr	0,0068
4	Pb	0,189
	Cr	0,07234
5	Pb	0,291
	Cr	0,2063

Tabel 5.6 Presisi Pb dan Cr Menggunakan ICP OES

Sampel	Logam	%RSD
1	Pb	0,66789
	Cr	0,7471
2	Pb	2,38462
	Cr	1,0311
3	Pb	1,3787
	Cr	2,6618
4	Pb	1,9117
	Cr	0,1835
5	Pb	0,47692
	Cr	0,7406

5.5.5 Akurasi

Accuracy adalah ukuran yang menunjukkan derajat hasil analisis dengan kadar yang sebenarnya. Pada penelitian ini, metode yang digunakan adalah

penambahan baku, dimana sampel dianalisis lalu sejumlah analit (variasi konsentrasi pada persamaan regresi) ditambahkan ke dalam sampel, dicampur dan dianalisis lagi. Selisih kedua hasil dibandingkan dengan kadar yang sebenarnya.

Tabel 5.7 Hasil Perhitungan Akurasi Pb dan Cr menggunakan AAS

Sampel	Logam	Kadar analit dalam sampel (ppm)	%Recovery
1	Pb	0,3851	99,5%
	Cr	1,1587	100,54%
2	Pb	0,9249	99,7%
	Cr	4,6836	99,94%
3	Pb	0,8265	100,2%
	Cr	6,043	101,3%
4	Pb	0,8087	100%
	Cr	5,9375	95,43%
5	Pb	0,6902	99,9%
	Cr	2,0297	101,31%

Tabel 5.8 Hasil Perhitungan Akurasi Pb dan Cr menggunakan ICP OES

Sampel	Logam	Kadar analit x dalam sampel (ppm)	%Recovery
1	Pb	0,936	98,7%
	Cr	1,4663	129,3%
2	Pb	1,979	93,3%
	Cr	38,111	105,27%
3	Pb	1,77	99%
	Cr	38,2415	99,93%
4	Pb	1,750	100%
	Cr	34,9483	96,67%
5	Pb	1,632	99,1%
	Cr	22,7214	98,67%

Langkah melakukan analisis validasi metode akurasi adalah dengan menambahkan standar Pb pada sampel sebesar 1 ppm sebanyak 1 mL dan menambahkan standar Cr 1,5 ppm sebanyak 1 mL pada sampel selanjutnya

dilakukan pembacaan menggunakan AAS dan ICP OES sehingga diperoleh hasil pada Tabel 5.7 dan Tabel 5.8 dengan menunjukkan nilai % *recovery* antara 93% - 105%.

5.6 Uji t

Uji-t dua sampel independen (Independen Sampel t-Test) digunakan untuk membandingkan selisih dua purata (mean) dari dua sampel yang independen dengan asumsi data terdistribusi normal. Pada penelitian ini dilakukan perbandingan penggunaan dua alat yang berbeda antara ICP OES dan AAS dan diperoleh data pada lampiran 3. Dari hasil yang diperoleh dapat diketahui bahwa terdapat perbedaan yang signifikan dalam analisis menggunakan instrumen AAS dan ICP OES. Nilai signifikansi yang diperoleh yakni 0,012, nilai tersebut $<0,05$ sehingga kedua instrumen mempunyai perbedaan kemampuan pembacaan sampel yang signifikan. Perbedaan signifikan tersebut dapat disebabkan oleh waktu penyimpanan sampel sebelum dilakukan pembacaan tidak disimpan pada lemari es dalam jangka waktu lama sehingga dapat terjadi kontaminasi serta tempat melakukan preparasi sampel dan tempat instrumen yang digunakan untuk menganalisa sampel berbeda sehingga pada jarak tempuh yang dilakukan dapat mengkontaminasi sampel.

BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dan hasil yang telah diperoleh, didapatkan kesimpulan sebagai berikut:

1. Limbah *tekstil* mengandung logam Pb dan Cr melebihi batas yang ditentukan yakni berdasarkan SNI no. 7387:2009 sebesar 0,5 ppm untuk senyawa Pb dan 1,5 ppm untuk senyawa Cr berdasarkan keputusan menteri negara KLH Kep. 02/Men-KLH/1998 tentang pedoman penetapan baku mutu lingkungan.
2. Nilai parameter validasi metode logam Pb dan Cr menggunakan AAS dan ICP OES menunjukkan nilai linieritas (r) memenuhi syarat $\geq 0,995$. LOD masing-masing Pb dan Cr AAS 0,0286 ppm dan 0,0324 ppm sedangkan LOD ICP OES Pb dan Cr 0,1853 ppm dan 0,1447 ppm; LOQ Pb dan Cr 0,0953 ppm dan 0,1079 ppm sedangkan LOQ logam Pb dan Cr ICP OES 0,6176 ppm dan 0,4823 ppm. Presisi logam Pb dan Cr menggunakan instrumen AAS dan ICP OES menunjukkan nilai %RSD yang memenuhi persyaratan presisi yaitu ≤ 2 %, sedangkan nilai %RSD sampel 3 pada logam Cr menunjukkan hasil yang tidak memenuhi syarat yakni 2,6618% dan sampel 2 logam Pb 2,3846. Akurasi logam Pb dan Cr menggunakan

AAS dan ICP OES menunjukkan nilai % *recovery* antara 93% - 105% dengan penambahan 1 ppm Pb dan 1,5 ppm Cr.

3. Terdapat perbedaan yang signifikan dalam analisis menggunakan instrumen AAS dan ICP OES. Nilai signifikan yang diperoleh yakni 0,012, nilai tersebut $<0,05$ sehingga kedua instrumen mempunyai perbedaan kemampuan pembacaan sampel yang signifikan dimana hasil tersebut tidak sesuai dengan hipotesis.

6.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, hal yang perlu diperhatikan untuk diperbaiki dan dikembangkan pada penelitian selanjutnya adalah perlu dilakukan penelitian analisis logam berat yang sama dengan memperhatikan metode dan analisis yang dilakukan, melakukan analisis logam lain untuk mengetahui logam-logam yang terdapat dalam limbah tekstil dan memungkinkan mencemari lingkungan, perlakuan sampel perlu diperhatikan seperti jarak, waktu preparasi sampel, penyimpanan sampel dan waktu pembacaan sampel.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, T. 2010. Kontaminasi Logam Berat Pada Makanan Dan Dampaknya Pada Kesehatan. *Teknubuga Volume 2 No 2*. TJP Fakultas Teknik UNNES.
- Alcock, NW Flane. 1995. flameless and plasma spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 67 (12) 503R-506R.
- Alois S., Karl G. 1985, *Pengetahuan Bahan Dalam Pengerjaan Logam*. Bandung: Angkasa.
- AOAC. 2002. *Official Method of Official Analytical Chemist*. Washington, D.C: Benyamin Franklin Station.
- Badan Standardisasi Nasional. 2009. Batas Maksimum Cemar Logam Berat dalam Makanan. SNI 7387:2009. Hal 4;13;20.
- Basset J et all.1985. Buku Ajar VOGEL, Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik. London : Woolwich Polytechnic.
- Boss, C. B dan Kenneth J. F., 1997. *Concept, Instrumentation and techniques in inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry*. Second Edition. USA: Perkin Elmer.
- Charles B. Boss and Kenneth J. Fredden. 1997. Concept, Instrumentation, and Technique in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Second Edition. USA: Perkin Elmer
- Christina P, Maria.2006. *Instrumentasi Kimia I*. Yogyakarta : STTN-BATAN.
- Cotton dan Wilkinson. 1989, *Kimia Anorganik Dasar*. Cetakan Pertama. Jakarta: UI-Press
- Dahlan, E.N. 2004. *Studi Kemampuan Tanaman dalam Menjerap dan Menyerap Timbal Emisi dari Kendaraan Bermotor (Thesis)*. Bandung: Fakultas Pascasarjana IPB.
- Darmono. 1995. *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta: UI Press.
- Darmono. 2001. *Lingkungan Hidup dan Pencemaran: Hubungannya dengan Toksikologi Senyawa Logam*. Jakarta: UI Press.
- Date. A.R and Gray. A.L. 1989. Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. New York: Chapman and Hall, Inc.
- Departemen Kesehatan Republik Indonesia. (1995). *Farmakope Indonesia*. Edisi IV. Jakarta: Departemen Kesehatan Republik Indonesia. Hal. 1083, 1084.

- DR.P.V Chadha. 1995. *Timbal, Ilmu Forensik dan Toksikologi*. Edisi 5. Jakarta: Penerbit Widya Medika. 268 - 272.
- Durham, T. 1995. *Toksikologi Lingkungan*. Yogyakarta: UGM Press.
- Effendi, H. 2003. *Telaah Kualitas Air bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan*. Cetakan Kelima. Yogyakarta : Kanisius.
- EMA. 1995. The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products. ICH Topic Q 2 B. Validation of Analytical Procedures: Methodology. Diakses pada tanggal 8 Januari 2018 pukul 10.13 WIB. http://www.pharmacontract.ch/support/pdf_support/Q2a.pdf.
- Erenturk, S and Malkoc. E. 2007. *Removal of Lead(II) by Adsorption Onto Viscum Album L.: Effect of Temperature and Equilibrium Isotherm Analyses, Applied Surface Science, vol. 253. pp. 4727-4733.*
- Fernanda, L. 2012. Studi kandungan logam berat timbal (Pb), nikel (Ni), Kromium (Cr) dan Kadmium (Cd) pada kerang hijau (Pernaviridis) dan sifat fraksionasinya pada sedimen laut [Thesis]. Depok: Universitas Indonesia.
- Garno. 2004. Biomanipulasi, paradigma baru dalam pengendalian limbah organik budidaya perikanan di waduk dan tambak [Internet]. Diunduh pada 21 Januari 2018. Tersedia pada : <http://www.iptek.net.id>
- Ginting, Ir. Perdana. 2007. *Sistem Pengelolaan Lingkungan Dan Limbah Industri, Cetakan pertama*. Bandung: Yrama Widya. Hal 37-200.
- Gothberg, A. 2008. Metal Fate and Sensitivity In The Aquatic Tropical Vegetable Ipomea Aquatica. *Departement of Applied Enviromental Science*. Stockholm University. pp. 1 - 39.
- Hadi, A. 2007. *Prinsip pengolahan, pengambilan sampel lingkungan*. Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama.
- Harmita. 2004. *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metoda dan Cara Perhitungannya*. Majalah Ilmu Kefarmasian. Vol.1. Hal. 119, 122.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. USA: The McGraw-Hill Companies.
- Haryadi, S. 2003. Pencemaran daerah aliran sungai (DAS). Di dalam Manajemen Bioregional Jabodetabek: Tantangan dan Harapan. *Workshop Pengembangan Konsep Bioregional Sebagai Dasar Pengelolaan Kawasan Secara Berkelanjutan*. Bogor: Pusat Penelitian Biologi LIPI. Halaman 165-172.

- Hendrawan. 2005. Kualitas Air Sungai Dan Situ Di DKI Jakarta. *Makara Teknologi*. Jakarta: Universitas Indonesia. (9) : 13-19.
- Hendry Matthew MD. 2014. *Treatment of Common Acute Poisoning* . 4th edition, Edinburgh: Churchill Livingstone.
- Homan CS, Brogan GX, Lead Toxicity. 1993. Viccellio P, Editor. *Handbook of Medical Toxicology*. First edition. Boston: Little Brown and Co.
- Hook, R.S. 2012. *Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas*. Anal. Chem., 58 (1). pp. 97-105
- Hutagalung. 2017. *Pencemaran Laut oleh Logam Berat: Status Pencemaran Laut di Indonesia dan Teknik Pemantauanya. P3O-LIPI*. Jakarta.
- Jayusmar. 2000. Pengaruh Suhu dan Tekanan Pengempaan Terhadap Sifat Fisik Wafer Ransum Komplit Dari Limbah Pertanian Sumber Serat dan Leguminosa Untuk Ternak Ruminansia. Fakultas Peternakan. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- John W., Sons Ltd. Chichester. 2000. *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry* Xiandeng Hou and Bradley T. Jones in Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.) pp. 9468–9485
- Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup No. Kep. 02/MENKLH/1998 Tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan. Jakarta: Sekretariat Menteri Negara KLH.
- Kependudukan dan Lingkungan Hidup. 2015. Sistem Informasi Pelaporan wilayah tercemar
- KLH dan Majelis Lingkungan Hidup PP Muhammadiyah. 2011. Akhlaq Lingkungan: Panduan Berperilaku Ramah Lingkungan.
- Kosnett, M.J. 2007. *Heavy metal intoxication and chelators*. In katzung B.G (ed): *Basic and Clinical Pharmacology*. 10th Ed (International Ed), mc Graw Hill., New York
- Kristanto, P. 2002. *Ekologi Industri*. Yogyakarta: Penerbit ANDI. Hal 20 dan 167-170
- Kristianingrum, S. 2009. Kajian Berbagai Metode Analisis Residu Pestisida dalam Bahan Pangan. *Seminar Kimia Nasional Pendidikan FMIPA UNY*. Yogyakarta. 17 Oktober 2009. 91-95
- Kusnopranto, H. 1986. *Kesehatan Lingkungan*. Jakarta: Universitas Indonesia
- Lu, F. 2016. *Toksikologi Dasar edisi kedua*. Penerbit Universitas Indonesia. Jakarta
- Manahan, S.E. 1992. *Enviromental Chemistry*. 6th. Ed. Lewis Publisher. USA.

- Mathur, V., and Mathur, N.K., 2005 *Fenugreek and Other Lesser Known Legume Galactomannan*. Polysaccharides Scope for Developments.
- Miller, J.N and Miller, J.C. 2000. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 4th ed. Harlow: Prentice Hall.
- Mulyani, O. 2007. Perbedaan destruksi basah dengan destruksi kering. Bandung : Institut Teknologi Bandung.
- Murr, 2008. ICP- MC. *The Quadrupole Mass Analyzer*. University of Missouri Research Reactor Center.
- Palar, H., 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta: Rineka Cipta.
- Peraturan Pemerintah Republik Indonesia. 2001. Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air. Jakarta: Kementerian Lingkungan Hidup.
- Permana, I., et al., 2015. *Toksitas Logam Krom (Cr) Terhadap Kelangsungan Hidup*. Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan Universitas Padjajaran.
- Plaa, G.L. 2007. Introduction to toxicology: occupational and environmental. In katzung B.G. (ed): *Basic and Clinical Pharmacology*. 10th Ed (International Ed). Boston. New York: Mc Graw Hill p. 958-970
- Porpraset C. 1989. *Organic Water Recycling*. Chicester : Jhon Wiley and Sons.
- Prayitno N., dkk. 2008. *Jurnal Pascapanen dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan Vol. 3 No. 1*. Kandungan Logam Berat (Hg, Pb, Cd dan Cu) Pada Ikan Air dan Sedimen di Waduk Cirata, Jawa Barat.
- Purwaningsih, D. 2009. Adsorpsi Multi Logam Ag(I), Pb(II), Cr(III), Cu(II) dan Ni(II) pada Silika dari Abu Sekam Padi. *Jurnal Penelitian Saintek. Vol. 14, No.1, April*
- Purwanto.2007. *Metodologi Penelitian Kuantitatif*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar.
- Bouman, R. W. J. M. 1987. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*. New York : John Wiley and Sons.
- Underwood,. R.A.Day, Jr/A.L. 1980. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga
- Ridha, M. P., et al., 2016. *Study Self Purification Sungai Brantas Akibat Pembuangan Instalasi Pengolahan Air Limbah Rumah Potong Hewan Gadang, Kota Malang Dengan Metode Streeter-Phelps*. Univ. Brawijaya
- Riyanto, 2012. Validasi dan Verifikasi Metode Uji. Sleman: Penerbit Deepublish.

- Saeni, M. S. 1989. *Kimia Lingkungan*. Bogor. Pusat Antar Universitas Ilmu Hayati. IPB
- Shivastava P, A Saxena, dan A Swarup. 2003. Heavy metal pollution in a Sewage-field Lake of Bhopal, (m. p) India. *Lakes and Reservoirs: Research and Management* 8 (1) : 1-4
- SNI No. 7387:2009 tentang batas maksimum cemaran logam pada pangan
- Snyder, L.R., Kirkland, J.J., dan Glajch, J.L. 1997. *Practical HPLC Method Development*. Edisi 2. New York: A John Willey and Sons Inc. Hal. 21-97.
- Subowo, dkk. 1999. Pengaruh Logam Berat Pb dalam Tanah terhadap Kandungan Pb, Pertumbuhan dan asil Tanam Caisem (*Brassica rapa*). Prosiding Seminar Sumber Daya Tanah, Iklim dan Pupuk. Puslittanak. Bogor.
- Sugiyarto, dkk. 2003. *Kimia Organik II Common Textbook (Edisi Revisi)*. Yogyakarta: Jurusan Kimia FPMIPA UNY.
- Sugiyono. 2010. *Statistika untuk penelitian*. Bandung: Alfabeta
- Suharty, N. Sri. 1999. *Kualitas Fisik Kimia*. Laporan Penelitian. Surakarta: FMIPA UNSEM.
- Suprihatin dan Suparno. 2013. *Teknologi Proses Pengolahan Air*. Bogor: IPB Press.
- Syarbaini, 2015. *Teknologi ICP MS dan Aplikasinya Untuk Studi Radioaktivitas Lingkungan*. Pusat Pengembangan Pengelolaan Limbah Radioaktif. BATAN.
- Tetrasari, H. 2003. *Validasi Metode Analisis*. Pusat Pengkajian Obat dan Makanan BPPOM
- Thomas R. 2008. *Practical Guide To ICP – MS A Tutorial for Beginners*. Second Edition. USA: CRC Press
- Sugihartini, N., dkk. 2014. Validasi metode Analisa Penetapan kadar Epigallocatekin Galat Dengan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi
Validation Method of Quantitative Analysis of Epigallocatechin Gallat by High Performance Liquid Chromatography. *Pharmaciana*, Vol. 4, No. 2, 2014: 111-115
- Vela, N.P., *et al* 1993. Elemental spesiasi dengan spektrometer massa plasma. *Analytical Chemistry* (13) 585A-597A.
- Vogel. 1985. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*. Edisi kelima. Bagian I. PT Kalman Pustaka : Jakarta.

Wardhana, W.A., 2004 *Dampak Pencemaran Lingkungan*. Yogyakarta: Penerbit Andi.





LAMPIRAN

Lampiran 1. Foto sampling dan hasil destruksi

Limbah tekstil
H₂SO₄



Limbah ditambah HNO₃ dan



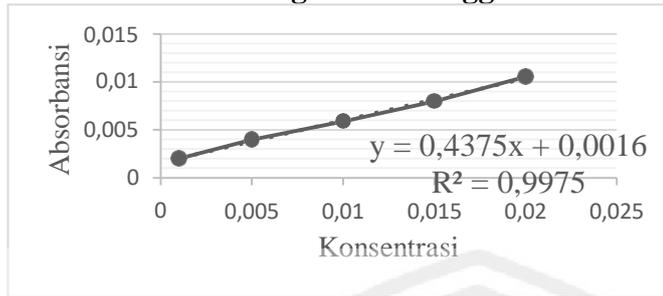
Sampel setelah di oven



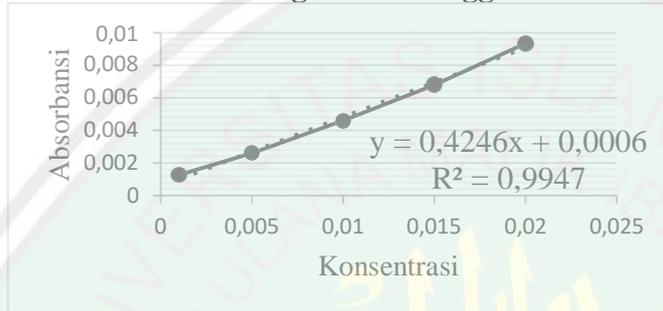
Sampel setelah disaring

Lampiran 2. Kurva Standar

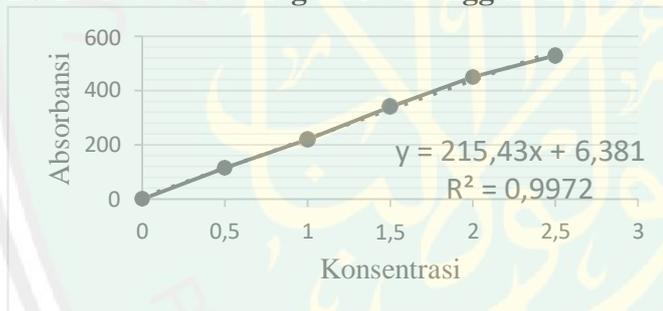
2.1 Kurva standar logam Pb menggunakan AAS



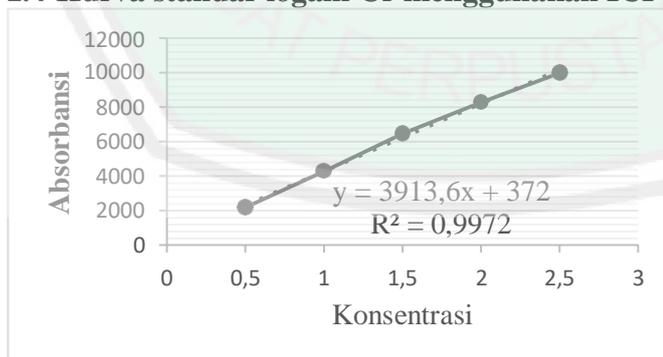
2.2 Kurva standar logam Cr menggunakan AAS



2.3 Kurva standar logam Pb menggunakan ICP OES



2.4 Kurva standar logam Cr menggunakan ICP OES



Lampiran 3. Data Kurva Standar AAS

Sampel	Logam	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi Rata Rata
1	Pb	0,001	0,00201
	Cr	0,001	0,00105
2	Pb	0,005	0,00399
	Cr	0,005	0,00259
3	Pb	0,01	0,00588
	Cr	0,01	0,00458
4	Pb	0,015	0,00798
	Cr	0,015	0,00678
5	Pb	0,02	0,01052
	Cr	0,02	0,00932

Dari data nilai absorbansi diatas, kemudian diolah menggunakan *Microsoft Excel*

2013, sehingga didapatkan kurva kalibrasi.

Lampiran 4. Data Kurva Standar ICP OES

Sampel	Logam	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi rata rata
1	Pb	0,5	115
	Cr	0,5	2193
2	Pb	1	220
	Cr	1	4289
3	Pb	1,5	340
	Cr	1,5	6467
4	Pb	2	450
	Cr	2	8283
5	Pb	2,5	529
	Cr	2,5	9980

Dari data nilai absorbansi diatas, kemudian diolah menggunakan *Microsoft Excel*

2013, sehingga didapatkan kurva kalibrasi.



Lampiran 5. Analisis Data

Lampiran 5.1 LOD LOQ Logam Pb dan Cr AAS

Keterangan :

Q : LOD / LOQ

k : 3 (LOD)

: 10 (LOQ)

Sb : Simpangan baku respon analitik dari blanko

SI : Arah garis linear (kepekaan arah) dari kurva antar respon terhadap konsentrasi = *slope* (b pada persamaan garis $y = a + bx$)

Konsentrasi Pb (ppm)	Absorbansi (y)	yi	y - yi	(y-yi) ²
0,001	0,00201	0,00204	-2,75E-05	7,5625E-10
0,005	0,00399	0,00379	0,0002025	4,10062E-08
0,01	0,00588	0,00598	-9,5E-05	9,025E-09
0,015	0,007498	0,00816	-0,0006645	4,4156E-07
0,02	0,01052	0,01035	0,00017	2,89E-08
Σ				5,21248E-07

$$= -1,73749E-07$$

$$SB = \sqrt{= 0,000416832}$$

$$LOD Pb = 0,002858279 \text{ ppm}$$

$$LOQ Pb = 0,009527598 \text{ ppm}$$

Konsentrasi Cr (ppm)	Absorbansi (y)	yi	y - yi	(y-yi) ²
0,001	0,00125	0,00933	-0,008076	6,52218E-05
0,005	0,00259	0,00266	-7,3E-05	5,329E-09
0,01	0,00458	0,00483	-0,000246	6,0516E-08
0,015	0,00678	0,00699	-0,000209	4,3681E-08
0,02	0,00932	0,00915	0,000168	2,8224E-08
Σ				6,53595E-05

$$\text{LOD Cr} = \text{ppm} \text{ —————}$$

$$SB = \sqrt{=0,004667602}$$

$$\text{LOD Cr} = \text{ppm} \text{ —————}$$

$$\text{LOQ Cr} = \text{ppm} \text{ —————}$$

Lampiran 5.2 LOD LOQ Pb dan Cr ICP OES

Konsentrasi Pb (ppm)	Absorbansi (y)	yi	y - yi	(y-yi) ²
0,5	115	114,096	0,904	0,817216
1	220	221,811	-1,811	3,279721
1,5	340	329,526	10,474	109,704676
2	450	437,241	12,759	162,792081
2,5	529	544,956	-15,956	254,593936
Σ				531,18763

$$\text{LOD Pb} = \text{—————}$$

$$SB = \sqrt{=13,30648501}$$

$$\text{LOD Pb} = \text{—————}$$

$$\text{LOQ Pb} = \text{—————}$$

Konsentrasi Cr (ppm)	Absorbansi (y)	yi	y - yi	(y-yi) ²
0,5	2193	2328,5	-135,5	18360,25
1	4289	4285	4	16
1,5	6467	6241,5	225,5	50850,25
2	8283	8198	85	7225
2,5	9.980	10154,5	-174,5	30450,25
Σ				106901,75

$$\text{LOD Cr} = \text{ppm} \text{ —————}$$

$$SB = \sqrt{=188,7694802}$$

$$\text{LOD Cr} = \text{ppm} \text{ —————}$$

$$\text{LOQ Cr} = \text{—————}$$

Lampiran 5.3 Presisi

Lampiran 5.3.1 Presisi logam Pb dan Cr AAS

Perhitungan standar deviasi dapat dilakukan pada *Ms. Excel* dengan rumus

=STDEV(konsentrasi pengulangan) selanjutnya dihitung %RSD dengan rumus

sebagai berikut:

Keterangan :

%RSD : Relatif standar deviasi

\bar{x} : Konsentrasi rata-rata hasil analisis

SD : Standar deviasi

Sampel 1

— 0,476%

Sampel 2

— 0,4415%

— 0,0158%

Sampel 3

— 0,3148%

— 0,0068%

Sampel 4

— 0,189%

— 0,07234%

Sampel 5

— 0,291%

— %

Lampiran 5.3.1 Presisi logam Pb dan Cr ICP OES

Perhitungan standar deviasi dapat dilakukan pada *Ms. Excel* dengan rumus

=STDEV(konsentrasi pengulangan) selanjutnya dihitung %RSD dengan rumus

sebagai berikut:

Keterangan :

%RSD : Relatif standar deviasi

x : Konsentrasi rata-rata hasil analisis

SD : Standar deviasi

Sampel 1

0,667887%

Sampel 2

2,3846 %

1,0311 %

Sampel 3

1,3787%

2,6618%

Sampel 4

1,9117 %

0,1835 %

Sampel 5

0,476919%

%

Lampiran 5.4 Akurasi

Lampiran 5.4.1 Akurasi Pb Cr menggunakan AAS

Sampel	Logam	Absorbansi (R1)	Konsentrasi (ppm)
1	Pb	0,1677	0,38
	Cr	0,504	1,1638
2	Pb	0,4014	0,9153
	Cr	3,0378	7,02107
3	Pb	0,3626	0,826
	Cr	2,6487	6,1217
4	Pb	0,3542	0,8073
	Cr	2,4522	5,6674
5	Pb	0,3017	0,686
	Cr	0,8894	2,0547

Sampel	Logam	Absorbansi (R2)	Konsentrasi (ppm)
1	Pb	0,6032	1,375
	Cr	1,1564	2,6719
2	Pb	0,8381	1,912
	Cr	3,6864	8,5202
3	Pb	0,8013	1,828
	Cr	3,3061	7,6413
4	Pb	0,7922	1,807
	Cr	3,0714	7,0988
5	Pb	0,7388	1,685
	Cr	1,5467	3,5743

—————)

C = kadar analit dalam sampel

S = kadar analit yang ditambahkan pada sampel

R1 = respon yang diberikan sampel

R2 = respon yang diberikan standar

_____)

Keterangan :

Cf : Konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran

Ca : Konsentrasi sampel sebenarnya

Ca* : Konsentrasi analit yang ditambahkan

Akurasi Pb AAS

Sampel 1: $C = \text{_____}) = 0,3851 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 2: $C = \text{_____}) = 0,9249 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 3: $C = \text{_____}) = 0,8265 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 4: $C = \text{_____}) = 0,8087 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 5: $C = \text{_____}) = 0,6902 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Akurasi Cr AAS

Sampel 1: $C = \text{_____}) = 1,1587 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 2: $C = \text{_____}) = 4,6836 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 3: $C = \text{_____}) = 6,043 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 4: $C = \text{_____}) = 5,9375 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 5: $C = \text{_____}) = 2,0297 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Lampiran 5.4.2 Akurasi Pb Cr menggunakan ICP OES

Akurasi Pb ICP OES

Sampel 1: $C = \text{_____}) = 0,936 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 2: $C = \text{_____}) = 1,979 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 3: $C = \text{_____}) = 1,77 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 4: $C = \text{_____}) = 1,7509 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 5: $C = \text{_____}) = 1,632 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Akurasi Cr AAS

Sampel 1: $C = \text{_____}) = 1,4663 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 2: $C = \text{_____}) = 38,11 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 3: $C = \text{_____}) = 38,2415 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 4: $C = \text{_____}) = 34,9483 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Sampel 5: $C = \text{_____}) = 22,7214 \text{ ppm}$

%recovery = _____

Lampiran 5.5 Uji T

Independent Samples Test

	Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
	F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
								Lower	Upper
HA Equal variances assumed	30,045	,000	2,802	18	,012	14,738840	5,260638	3,686650	25,791030
HA Equal variances not assumed			2,802	9,000	,021	14,738840	5,260638	2,838451	26,639229