

Validasi Metode Analisa Kadar Timbal (Pb) dalam Rambut Karyawan SPBU di Indarung

Corry Handayani *1, Ridha Zulhidayati ²

¹Teknik Industri, Sekolah Tinggi Teknologi Nasional Jambi
email : *1corry_037@yahoo.com

ABSTRAK

Timbal (Pb) adalah logam berat yang dapat menyebabkan keracunan dan terakumulasi dalam tubuh manusia. Mekanisme masuknya timbal kedalam tubuh manusia dapat melalui system pernafasan, oral, ataupun langsung melalui permukaan kulit. Timbal yang diabsorpsi dalam tubuh sebanyak 95% diikat oleh eritrosit kemudian diangkut oleh darah keorgan-organ tubuh dan kemudian akan disimpan dalam jaringan lunak (sum-sum tulang, sistim saraf, ginjal, hati) serta jaringan keras (tulang, kuku, rambut, gigi). Berdasarkan pada profesi seseorang, maka kontaminasi logam timbal (Pb) dapat terjadi karena berhubungan langsung atau tidak langsung dengan sumber pencemaran logam timbal (Pb). Telah dilakukan uji validasi metode destruksi basah untuk penentuan kadar timbal (Pb) dalam rambut. Destruksi basah menggunakan campuran HNO₃ dan HClO₄. Analisis kandungan timbal hasil destruksi dilakukan dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Untuk menentukan metode destruksi yang valid dilakukan validasi metode yang meliputi uji akurasi, presisi, dan linearitas serta penentuan LoD dan LoQ. Uji presisi dilakukan dengan menghitung persen recovery, yaitu 96,24%. Hasil uji presisi adalah 3,2%. Sementara itu, linearitas kurva standar diperoleh sebesar 0,9996 dengan LoD dan LoQ berturut-turut 0,0804 mg/g dan 0,2680 mg/g. Perhitungan konsentrasi Pb dalam sampel rambut hasil dari metode destruksi berturut-turut 0,0139 ppm dan 0,1648 ppm. Hasil ini lebih tinggi dari LoD namun lebih rendah dari LoQ. Berdasarkan hasil analisis dapat disimpulkan bahwa metode destruksi ini dapat dipercaya atau valid untuk analisa kadar logam timbal (Pb) dalam rambut dengan SSA.

Kata Kunci : timbal (Pb), validasi, SSA.

PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan dapat menyebabkan terjadinya bahaya toksik padamanusia, dapat menyebabkan perubahan biosfer atau perubahan lingkungan luar. Haruslah dibedakan antara pencemaran lingkungan secara kimia dan secara fisika. Pencemaran secara kimia terjadi jika lingkungan tercemar akibat kerja kimia dari zat berbahaya dan pencemaran fisika misalnya terjadi peningkatan suhu air permukaan akibat stasiun listrik dan peningkatan suara (Mutschler, 1991).

Istilah lingkungan mencakup semua yang mengelilingi masing-masing organisme, terutama udara, tanah dan air. Seperti kita ketahui bahwa lingkungan hidup merupakan bagian yang di dalamnya terdapat manusia dan sumber daya manusia yang tidak dapat terpisahkan, oleh karena itu adanya suatu industri yang semakin pesat perkembangannya dapat menimbulkan dampak negatif seperti terjadinya pencemaran lingkungan (air, udara dan tanah) oleh suatu zat kimia dari industri tersebut dan akibatnya akan dirasakan baik oleh pekerja industri tersebut maupun oleh masyarakat yang berada disekitar kawasan industri tersebut (Katzung, 2004).

Berdasarkan pada profesi seseorang, maka kontaminasi logam timbal (Pb) dapat terjadi karena berhubungan langsung atau tidak langsung dengan sumber pencemaran logam timbal (Pb), sehingga orang yang bekerja dalam

lingkungan kerja yang dekat sumber polusi, mempunyai resiko terkontaminasi. Pencemaran logam berat terhadap alam lingkungan merupakan suatu proses yang erat hubungannya dengan penggunaan logam tersebut oleh manusia. Pada awal digunakannya logam sebagai peralatan belum diketahui pengaruhnya terhadap lingkungan (Palar, 1994).

Logam berat dalam tubuh manusia biasanya terakumulasi pada beberapa organ tubuh seperti ginjal, hati, kuku, jaringan adiposa, dan rambut. Analisis kandungan logam berat pada darah ataupun urine tidak akurat. Logam berat yang berada pada darah atau urine tidak bertahan lama dan dapat segera dikeluarkan melalui siklus metabolisme tubuh sedangkan analisis logam berat melalui rambut lebih akurat. Hal ini disebabkan logam berat lebih bertahan lama di rambut. Jumlah logam dalam rambut berkorelasi dengan jumlah logam yang diabsorpsi oleh tubuh. Oleh karena itu, rambut dapat dipakai sebagai biopsi material. (Lawrence D. Wilson 2001)

Rambut dapat digunakan sebagai indikator pencemaran pada orang-orang di daerah industri berdasarkan tingkat mobilitas atau lamanya interaksi dengan pencemar logam timbal (Pb). Selanjutnya rambut secara unik juga dapat digunakan untuk membedakan pencemaran timbal (Pb) yang bersifat internal dan eksternal (Soemirat, 2002).

Manusia yang terpapar oleh Pb dalam batasan normal atau dalam batasan toleransi yaitu untuk rambut $< 12 \mu\text{g/g}$, maka daya racun yang dimiliki oleh Pb tidak akan berbahaya (Palar, 1994).

Dipilihnya SPBU (Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum) sebagai tempat penelitian karena merupakan salah satu tempat yang diperkirakan mempunyai tingkat pencemaran logam yang cukup tinggi. Salah-satunya adalah SPBU yang berlokasi di Indarung, diperkirakan emisi gas buang yang dikeluarkan dari kendaraan bermotor dapat menimbulkan kontaminasi terhadap tubuh para pekerja SPBU karena jalur tersebut cukup ramai dilalui kendaraan baik kendaraan pribadi maupun kendaraan umum. Jalur tersebut hampir tak pernah sepi dilalui kendaraan.

Kadar timbal (Pb) dalam rambut manusia dapat diukur dengan menggunakan metode analisis Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). Metode ini digunakan karena mempunyai kepekaan yang sangat tinggi sehingga mampu mendeteksi adanya logam berat seperti timbal (Pb) dalam kadar kecil (Darmono, 2001).

Validasi metode merupakan salah metode yang cukup penting dalam suatu analisis, karena dapat membuktikan kehandalan suatu metode dari suatu prosedur yang digunakan. Validasi metode analisis logam timbal (Pb) dapat dilakukan dengan beberapa parameter, yaitu: akurasi (ketepatan), uji sensitivitas (presisi), uji linieritas, *Limit of Detection* (LoD), serta uji lapang (Wegscheider, 1996)

Tujuan dari penelitian ini adalah Mengetahui perbedaan kadar timbal (Pb) dalam rambut pekerja SPBU di Indarung berdasarkan lokasi ramai dan lama masa kerja, Mengetahui hubungan antara lokasi dan lama masa kerja terhadap kadar timbal (Pb) dalam rambut pekerja SPBU di Indarung. Untuk mengetahui validitas metode analisis logam timbal (Pb) dalam sampel rambut dengan menggunakan SSA jika menggunakan metode destruksi basah HNO_3 , HClO_4 .

METODOLOGI PENELITIAN

Jenis penelitian yang dilakukan bersifat eksperimen. Penelitian ini dilakukan pada bulan januari 2016 di laboratorium KOPERTIS WILAYAH X . Sampel pada penelitian adalah rambut karyawan SPBU yang mengandung logam timbal (Pb) yang berada di Indarung. Untuk penelitian ini sampel diambil sekitar 5 gr dari rambut karyawan SPBU di Indarung. Alat yang digunakan pada

penelitian ini adalah : Timbangan analitik, beaker gelas 250 ml, Erlenmeyer 250 ml, labuukur 50 ml, pipet takar 5 ml, pipet takar 10 ml, pipet gondok 10 ml, gunting, bola karet, batang pengaduk, pipet tetes, hot plate, dan SSA (Spektrofotometer Serapan Atom). Bahan yang digunakan adalah :Pb(NO₃)₂ 99%, (Merck), aseton teknis, *acetone pro analyse* 99,5%, (Merck), HNO₃pekat 65%, (Merck),HClO₄pekat 37%, (Merck), aquabides dan sampel rambut petugas SPBU.

1. Preparasi Sampel

Metode destruksi basah dengan menggunakan asam HNO₃ dan HClO₄ (Anonim. 1996) :Memotong segmen rambut sekitar 5 sampai 10 mm panjang dan berat 2 mg. Menimbang sampel rambut dan dicuci dengan air deionisasi pada shaker mekanis kemudian direbus selama 15 menit dan didestruksi dengan campuran 1:5 HClO₄: HNO₃ hingga membentuk cairan hamper jernih. Mengencerkan sampel dalam labu ukur 10 mL dengan air deionisasi hingga tanda batas.

2. Persiapan kurva kalibrasi

Pembuatan larutan standar

Pembuatan Larutan Induk Pb 1000 ppm. Menimbang dengan teliti Pb(NO₃)₂ kemudian diencerkan dengan HNO₃ 1 M dalam labu ukur 1 L hingga tanda batas. Selanjutnya dilakukan pengenceran bertingkat sehingga didapatkan larutan standar dengan konsentrasi 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,1 ppm

Penentuan Konsentrasi Logam Pb pada Rambut Karyawan SPBU di Indarung dengan SSA

Analisa ini menggunakan SSA dengan lampu katoda Pb dan panjang gelombang 283,3 nm. Selanjutnya set Zero alat dengan menggunakan larutan blanko.

Ukur absorban larutan standar Pb dari konsentrasi rendah ke konsentrasi tinggi. Sampel yang sudah didestruksi hingga didapatkan larutan jernih diukur absorbannya, sehingga didapatkan kadar logamPb pada sampel.

Validasi Metode

Uji Akurasi (Ketepatan). Uji ini dilakukan dengan cara menambahkan larutanbaku pembanding (Pb 0,6 ppm) ke dalam sampel yang akan diperiksa sebelum didestruksi dengan 3 kali pengulangan, kemudian dilakukan uji blanko (tanpa penambahan larutan baku standar). Masing-masing sampel kemudian didestruksi dengan metode destruksi basah menggunakan HNO₃ dan HClO₄ dan diukur menggunakan AAS pada panjang gelombang 283,3 nm.

Uji presisi. Metode uji presisi dilakukan secara repitabilitas atau keterulangan dilakukan dalam kondisi yang sama dalam interval waktu yang singkat, yaitu dengan mengukur larutan sampel metode destruksi basah menggunakan HNO₃ dan HClO₄ dengan 3 kali ulangan pada hari yang sama, kemudian data hasil absorpsi dihitung simpangan bakunya.

Uji Linearitas. Uji ini dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi standar dengan beberapa macam konsentrasi standar Pb yang dimulai dari larutan tanpa Pb. Kemudian dilanjutkan dengan mengukur standar Pb 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 dan 1 ppm. Setelah itu didapatkan harga “r”.

Uji Limit Deteksi (LoD) dan Uji Limit Kuantitasi (LoQ). Uji ini dilakukan dengan mengukur konsentrasi standar yang paling rendah yang dapat terdeteksi absorbansinya.

LoD dapat dihitung dengan rumus :

$$\text{LoD} = 3 \times \text{SD}$$

LoQ dapat dihitung dengan rumus :

$$\text{LoQ} = 10 \times \text{SD}$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Penentuan Kadar Logam Pb Dengan Metode Destruksi Basah Menggunakan HNO₃ dan HClO₄

Pada penelitian ini dilakukan penentuan kadar logam Pb dengan sampel rambut karyawan SPBU di Indarung metode Destruksi basah menggunakan HNO₃ dan HClO₄ dibaca dengan menggunakan AAS pada panjang gelombang 283.3 nm. Hasilnya dapat dilihat pada tabel dibawah ini.

Tabel 4.1: Kadar Pb dalam sampel rambut

No	Sampel	Lama Masa Kerja (Th)	Rata-rata Kadar Pb (mg/g)
1	Sampel 1	1-4	0.0683
2	Sampel 2	5-8	0.5827
3	Sampel 3	9-12	0.7669
4	Sampel 4	9-12	0.8131

Pada tabel 4.1 didapatkan kadar Pb dalam rambut karyawan SPBU. Semakin lama masa kerjanya semakin tinggi kadar Pb dalam rambut karyawan tersebut, karena lebih lama terpapar pb . Dari tabel tersebut melihat kadar Pb yang paling tinggi terdapat pada karyawan dengan masa kerja paling lama yaitu 0.8131 mg/g dan yang terendah terdapat pada karyawan dengan masa kerja yaitu 0.0683mg/g.

Uji Akurasi

Efek Pb terhadap kesehatan terutama terhadap system haemotopoetic (system pembentuk darah), adalah menghambat sintesis hemoglobin dan memperpendek umur sel darah merah sehingga akan menyebabkan anemia. Pb juga menyebabkan gangguan metabolisme Fe dan sintesis globin dalam sel darah merah dan menghambat aktifitas berbagai enzim yang diperlukan untuk sintesis heme.

2. Uji Akurasi

Penetapan akurasi dilakukan untuk mengetahui keakuratan suatu metode pengukuran yang digunakan dalam analisis tertentu. Oleh karena itu, dilakukan evaluasi akurasi metode melalui uji perolehan kembali (*recovery*) untuk mengetahui adanya kadar logam yang hilang saat proses destruksi. Nilai presentase *recovery* yang mendekati 100% menunjukkan bahwa metode tersebut mempunyai ketepatan yang baik dalam menunjukkan tingkat kesesuaian nilai rata-rata dari suatu pengukuran yang sebanding dengan nilai sebenarnya.

Tabel 4.2: Nilai Perentase Recovery

Sampel	Berat Sampel	Volume Sampel	Spike Pb μg	Jumlah Pb Teoritis μg	Jumlah Pb Analisis μg	Recovery
A	2.0166	10 ml	-	-	6.43	-
A+2ml Pb 0.6 mg/ml	2.0230	10 ml	1.2	7.63	6.82	89.38 %
A+2ml Pb 0.6 ppm	2.0266	10 ml	1.2	7.63	6.68	87.53 %
A+2ml Pb 0.6 ppm	2.0564	10 ml	1.2	7.63	8.53	111.80 %
Rata-rata Destruksi						96.24 %

Dari tabel 4.2 memperlihatkan nilai % recovery untuk metoda destruksi basah dengan menggunakan HNO_3 dan HClO_4 mempunyai rata-rata recovery 96.24%. dengan demikian metoda destruksi ini sudah baik karena rata-rata recovery diperoleh 96.24% yang berada pada nilai kisaran persentase recovery yang disarakan, yaitu pada rentang $100\% \pm 15$ dengan nilai yang lebih mendekati 100%. rentang tersebut dianggap baik karena menunjukkan bahwa metoda tersebut mempunyai ketepatan yang baik dalam menunjukkan tingkat kesesuaian nilai rata-rata dari suatu pengukuran yang sebanding dengan nilai sebenarnya. dapat dikatakan pada proses destruksi tidak ada Pb yang hilang dan dapat dianggap akurat.

3. Uji Presisi

Uji presisi dilakukan dengan metode replitabilitas, yaitu pengulangan dilakukan dalam kondisi yang sama dalam interval waktu yang singkat.

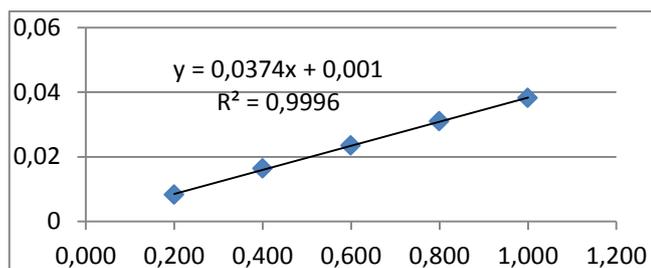
Tabel 4.3: Hasil Uji Presisi

Destruksi	Konsentrasi (ppm)			% RSD
	I	II	III	
	0.8423	0.8344	0.8842	3.2

Pada tabel 4.3 Dapat dilihat nilai % RSD metode destruksi sebesar 3.2% nilai yang diperoleh masih pada rentang yang disyaratkan yaitu $< 5\%$. Seluruh validasi metoda yang telah dilakukan dalam penelitian ini menunjukkan hasil uji dari metoda destruksi basah menggunakan HNO_3 dan HClO_4 pada metode ini diperoleh nilai uji recovery rata-rata adalah 96.24 %, berada pada rentang yang disyaratkan sehingga dapat dikatakan keakuratan metoda ini baik. % RSD metoda ini adalah 3.2 %. hasil ini dapat digolongkan dalam kategori teliti dapat disimpulkan bahwa metoda destruksi ini dapat dipercaya atau lebih valid untuk analisis Pb dalam Rambut dengan SSA.

4. Uji Linearitas

Uji linieritas suatu metode bertujuan membuktikan adanya hubungan yang linier antara konsentrasi analit yang sebenarnya dengan respon alat.



Gambar 1. Kurva kalibrasi standar

Berdasarkan pengukuran sederet larutan standar, diperoleh persamaan linear $y = 0,0374x + 0,001$ dan nilai koefisien korelasi (r) sebesar 0,9996. Pada gambar 4.5 dapat dilihat bahwa kurva kalibrasi standar tersebut mempunyai garis singgung yang linear.

Bentuk kurva yang didapatkan mengikuti hukum Lamber-Beer yaitu dengan meningkatnya konsentrasi maka absorbansi yang dihasilkan makin tinggi.

5. Penentuan Limit Deteksi, Penentuan Limit Kuantitasi

Parameter limit deteksi (LoD) instrumen menunjukkan konsentrasi terkecil yang dapat terbaca oleh instrumen. Pada konsentrasi terkecil yang berada pada limit deteksi alat sangat terbatas dalam membedakan antara sinyal analit dengan *noise*.

Tabel 4.4 Menunjukkan hasil perhitungan nilai limit deteksi yang merupakan penjumlahan antara nilai rata-rata konsentrasi terkecil ditambah dengan hasil

No	Konsentrasi	Absorban	Yi	Y-yi	(Y-yi) ²
1	0.200	0,0082	- 0.01376	0,02196	0,00048224
2	0.400	0.0163	-0.00072	0.01720	0.00028968
3	0.600	0.0235	0.01232	0,01118	0.000124992
4	0.800	0.031	0.02536	0.00564	0.00003
5	1.000	0.0382	0.03840	-0.0002	0.0004
Jumlah				0.000926914	
SY/X				0.0268	
LOD				0.0804	
LOQ				0.268	

perkalian tiga kali standar deviasi x/y , sehingga didapatkan limit deteksi sebesar 0.0804 mg/g.

Berdasarkan nilai tersebut dapat diketahui bahwa penggunaan instrumen pada penetapan Pb dalam sampel rambut dengan konsentrasi lebih besar dari 0,0804 mg/g dapat dipercaya sebagai sinyal alat terhadap analit. Namun, apabila konsentrasi analit kurang dari 0,0804 mg/g, sinyal yang dihasilkan tidak dipercaya sebagai analit, melainkan *noise*. Nilai 0,0804 mg/g merupakan konsentrasi terendah yang masih dapat dipercaya pada pengukuran dengan menggunakan instrumen yang dimaksud.

Sementara itu, H, batas deteksi (LoD) merupakan jumlah terkecil analit yang dapat dideteksi dan memberikan respon yang signifikan dibandingkan dengan respon blanko atau *noise* tetapi tidak dapat dikuantitasi sebagai nilai yang pasti (Ermer & Miller, 2005; Miller & Miller, 2005). Sementara, batas kuantitasi (LoQ) menurut ICH adalah konsentrasi terkecil dari analit dalam sampel yang dapat dikuantitasi pada *level* presisi dan akurasi yang sesuai (Ermer & Miller, 2005). Jika konsentrasi LoQ menurun maka presisi juga menurun. Jika presisi tinggi dipersyaratkan, maka konsentrasi LoQ yang lebih tinggi harus dilaporkan. Hasil perhitungan menunjukkan LoQ sebesar 0.2680mg/g.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan:

1. Dari proses destruksi basah didapatkan kadar timbal (Pb) dengan konsentrasi sampel tertinggi terdapat pada masa kerja 9–12 tahun dengan kadar 0.1648 mg/g, dan yang terendah terdapat pada masa kerja 1-4 tahun dengan kadar 0.0139 mg/g
2. Semakin lama masa kerja karyawan di SPBU Indarung maka kadar (Pb) pada rambut semakin meningkat.
3. Hasil uji validasi metode analisa kadar logam timbal (Pb) menggunakan pengoksidasi HNO₃ dan HClO₄ dengan SSA dapat digolongkan dalam kategori teliti atau valid, dapat ditunjukkan dengan nilai uji recovery 96.24%, presisi 3.2%. linieritas dengan r 0.9998, LoD 0.0804 mg/g, LoQ 0.2680mg/.

SARAN

1. Untuk penelitian selanjutnya disarankan analisa kadar timbal (Pb) menggunakan metode destruksi kering dan diukur dengan SSA
2. Untuk penelitian selanjutnya dilakukan analisa kadar timbal (Pb) dengan sampel yang berbeda (kuku) .
3. Untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan penyebaran kuisioner yang dapat mengetahui identitas dan pola hidup masyarakat (sampel)

DAFTAR PUSTAKA

Anderson, 1987. Sampel Pretreatment & Separation. New York.

Apriyanto, A. 1989. *Analisis Pangan*. Bogor: Departemen Pendidikan dan Kebudayaan.

ErvinaNurhayati, 2013 *Perbandingan Metode Destruksi Pada Analisis Pb Dalam Rambut*, FMIPA, Universitas Negeri Semarang.

Khophar,S,M.(1990).*Konsep Dasar Kimia Anorganik Logam* ,Jurusan Pendidikan FMIPA ,Universitas Negeri Yogyakarta.

Lawrence D. Wilson, M. D. (2001). *Tissue Mineral Analysis*, Medical Doctor About Hair Analysis 10(4).

Marganof, 2003.*Potensi Limbah Udang sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium dan Tembaga) di Perairan*. Makalah Pribadi Pengantar ke Falsafah Sains (PP702) Program Pasca Sarjana Institut Teknologi Bandung.

Naria, E. 2005.*Mewaspada Dampak Bahan PencemarTimbal (Pb)di Lingkungan Terhadap Kesehatan*.Bagian Kesehatan Lingkungan, Fakultas

Kesehatan Masyarakat Universitas Sumatra Utara. *Jurnal Komunikasi Penelitian Volume 17 (4) 2005.*

Nurhayati, dkk. 2004. *Biabsorpsi Timbal (Pb) DARI Limbah Electroplating Oleh Sacharomyces Cereveciae.* Skripsi Teknik Kimia UPN. Veteran. Jatim

Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat.* Jakarta : Rineka Cipta.

Palar, H. 2004. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat.* Rineka cipta. Jakarta. 78-86

Piotrowski, J. K. & D. O. Coleman. 1980. *Environmen Hazard of Heavy Metals.* Genewa: WHO.

Saeni, M., S. (2000). *Determination of Heavy Metal Pollution by Hair Analysis,* The Electronic Journal of the Indonesian Medical Association I(6): 1-10.

Sumardi. 2002. *Validasi Metode Pengujian.* Jakarta: Pusat Standardisasi dan Akreditasi Sekretariat Jendral Depertemen Pertanian.

Supriyanto, C., Samin, & Zainul, K. 2007. *Analisis Cemar Logam Berat Pb, Cu, dan Cd pada Ikan Air Tawar dengan Metode Spektrometri Nyala Serapan Atom (SSA).* *Prosding 3rd Seminar Nasional.* Yogyakarta: BATAN.

Saryan, L. A. & Zenz, C. 1994. *Lead and its compounds.* New York:

Sumardi. 2002. *Validasi Metode Pengujian.* Jakarta: Pusat Standardisasi dan Akreditasi Sekretariat Jendral Depertemen Pertanian.

Widowati, W. 2008. *Efek Toksik Logam.* Yogyakarta: Andi. Occupational Medicine.

Wegscheider. 1996. *Validation of Analytical Methods, in Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry.* Berlin: Springer Verlag.