

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Karakteristik Sulfur dioksida

Sulfur dioksida (SO_2) adalah gas yang sangat mudah terlarut dalam air (solubility: 85 g/L pada 25°C , 1 atm), memiliki bau namun tidak berwarna. Bau yang dihasilkan berbeda-beda tergantung dari sensitivitas tiap individu, tetapi umumnya berada pada rentang 0.3-1.4 ppm (Baxter, 2000; Wellburn, 1994). SO_2 juga merupakan gas yang tidak mudah terbakar, tidak eksplosif dan relatif stabil. Kerapatan SO_2 setara dengan dua kali udara ambien yaitu 2.62 g/L pada 25°C , 1 atm (Lide, 2003). Apabila SO_2 kontak dengan uap air dapat membentuk asam sulfat (H_2SO_4), dimana dapat memberikan efek yang keras terhadap iritasi mata, membrane selaput lendir dan kulit (Komarsky et al., 2003). Molekular relatif SO_2 adalah 64.06 g dan memiliki titik didih -10°C serta titik leleh -75.5°C . Sedangkan tekanan uap SO_2 adalah 331 kPa at 20°C , 462 kPa at 30°C , 842 kPa at 50°C dengan waktu tinggal SO_2 di atmosfer adalah sekitar 10 hari.

Sulfur dioksida memiliki kelarutan yang sangat tinggi di dalam air. Badan air permukaan menerima sulfur dioksida dari atmosfer melalui deposisi kering dan deposisi basah, dari limpasan permukaan dan dari drainase dibawah permukaan tanah. Diperkirakan 70% dari sulfat di air hujan berasal dari pelarutan sulfur dioksida. Kandungan hidrogen sulfida menyatakan di lautan mungkin terjadi oksidasi sulfur dioksida dalam beberapa jam. Senyawa sulfur yang terkandung di lautan dapat pula berasal dari sungai yang kemudian bermuara di laut.

Tingkat deposisi SO_2 di suatu wilayah sangat dipengaruhi oleh arah angin di wilayah tersebut. Seperti penelitian yang telah dilakukan di Canada tingkat deposisi SO_2 tertinggi ditemukan di sepanjang arah tenggara dan deposisi terendah ditemukan di arah barat daya. Hasil tersebut sesuai dengan fakta bahwa arah angin dari tenggara selalu konsisten selama musim kemarau, dan arah angin dari barat daya selalu konsisten selama musim penghujan.

2.2 Sumber Sulfur dioksida

Sulfur sendiri terdapat dalam hampir semua material mentah yang belum diolah seperti minyak mentah, batu bara, dan bijih-bijih yang mengandung metal seperti alumunium, tembaga, seng, timbal dan besi. Di daerah perkotaan, yang menjadi sumber sulfur utama adalah kegiatan pembangkit tenaga listrik, terutama yang menggunakan batu bara ataupun minyak diesel sebagai bahan bakarnya, juga gas buang dari kendaraan yang menggunakan diesel dan industri-industri yang menggunakan bahan bakar batu bara dan minyak mentah. Hasil pembakaran batubara dapat melepaskan lebih dari 65% SO₂ ke udara, atau lebih dari 13 ton per tahun. Namun, jumlah tersebut tergantung pada jumlah sulfur yang terkandung di dalam batubara, pada ukuran normal jumlah sulfur berada pada rentang 0.7% - 2% (w/w).

Pembakaran bahan-bahan yang mengandung sulfur dapat menghasilkan kedua bentuk sulfur oksida (SO₃ dan SO₂), tetapi jumlah relatif masing-masing tidak dipengaruhi oleh jumlah oksigen yang tersedia. Di udara SO₂ selalu terbentuk dalam jumlah besar. Jumlah SO₂ yang terbentuk bervariasi dari 1 sampai 10% dari total SO_x. Setelah berada di atmosfer sebagai SO₂, lama kelamaan SO₂ berubah bentuk atau mengalami dekomposisi menjadi SO₃ (kemudian menjadi H₂SO₄) oleh proses-proses fotolitik dan katalitik seperti pada reaksi



Jumlah SO₂ yang teroksidasi menjadi SO₃ dipengaruhi oleh beberapa faktor termasuk jumlah air yang tersedia, intensitas, waktu dan distribusi spektrum sinar matahari, Jumlah bahan katalik, bahan sorptif dan alkalin yang tersedia. Pada malam hari atau kondisi lembab atau selama hujan, SO₂ di udara diabsorpsi oleh droplet air alkalin dan bereaksi pada kecepatan tertentu untuk membentuk sulfat di dalam droplet. Umumnya reaksi oksidasi melibatkan reaksi fase homogen (oksidasi di fase gas) dan reaksi heterogen gas-padat (oksidasi di permukaan area). Reaksi fase gas termasuk oksidasi fotokimia secara langsung dan oksidasi melalui reaksi dengan gas dan senyawa lain termasuk O, O₂, O₃, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, OH, hydrogen, atau beberapa ion logam berat. Jalan/alur ketika terjadi oksidasi secara langsung dimulai dengan molekul gas sulfur dioksida saling bereaksi satu sama lain kemudian membentuk SO₃

yang kemudian teroksidasi oleh gas lain atau droplet air membentuk sulfat. Konstanta laju untuk oksidasi SO_2 dengan berbagai gas tersebut bervariasi mulai dari 2×10^{-24} sampai $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{molekul.s}$ dan reaksi dengan N_2O_5 adalah reaksi yang paling cepat. Reaksi heterogen gas-padat termasuk oksidasi sulfur dioksida di permukaan karbon aktif, oksida logam, dan partikel lain. Reaksi tersebut sangat dipengaruhi oleh tingkat oksidasi, tempertur dan kelembaban.

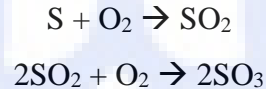
Oksidasi sulfur dioksida menjadi sulfat meningkat ketika droplet awan memapari sulfur dioksida dan NH_3 . Banyak penelitian yang mempelajari fenomena tersebut dan ditemukan sulfur dioksida dapat teroksidasi menjadi sulfat lebih cepat akibat adanya NH_3 pada saat bereaksi dibandingkan ketika droplet awan hanya menabrak sulfur dioksida saja. Sedangkan menurut Fung (1991), dari reaksi oksidasi sulfur dioksida menjadi sulfat ditemukan bahwa oksidasi dengan menggunakan H_2O_2 lebih kuat dibandingkan dengan O_3 .

Selain berasal dari hasil pembakaran, pencemar SO_2 juga dapat berasal dari sumber alami seperti dari gunung berapi atau panas bumi dengan tingkat emisi yang berubah-ubah. Emisi SO_2 dari alam atau pergerakan gunung berapi sangat tinggi pada saat tingkat pergerakan lava yang juga tinggi dan saat setelah letupan. Sedangkan emisi rendah terjadi saat pembentukan kulit gunung yang baru, dimana aktivitas gunung berapi menjadi pasif (Edmonds, M. 2003). Pola paparan dan durasi sering menunjukkan perbedaan daerah dan musim yang signifikan, bergantung pada sumber dominan, distribusi ruang, cuaca dan pola penyebaran. Selain berasal dari gunung api, SO_2 juga dapat dihasilkan dari pembusukan bahan organik oleh mikroba dan reduksi sulfat secara biologis

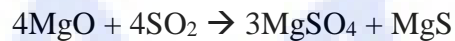
2.3 Reaksi Pembentukan Sulfur Dioksida (SO_2)

Gas sulfur oksida atau sering ditulis dengan SO_x terdiri atas gas SO_2 dan gas SO_3 yang keduanya memiliki sifat berbeda (Wardhana, 1995). Istilah SO_x digunakan untuk menunjukkan adanya emisi campuran ikatan sulfur dengan oksigen ke udara. Pembakaran bahan-bahan yang tidak mengandung sulfur dapat menghasilkan kedua bentuk sulfur oksida, tetapi jumlahnya relatif tidak dipengaruhi oleh jumlah oksigen

yang tersedia. Walaupun udara tersedia dalam jumlah cukup, SO₂ selalu terbentuk dalam jumlah besar. Mekanisme pembentukan SO_x dapat dituliskan dalam dua tahap reaksi sebagai berikut:



Gas buangan hasil pembakaran pada umumnya mengandung gas SO₂ lebih banyak dari pada gas SO₃ sehingga jumlah gas SO₂ menjadi lebih dominan. Namun demikian apabila gas SO₂ bertemu dengan oksigen yang ada di udara dapat membentuk gas SO₃. Gas SO₂ juga dapat membentuk garam sulfat apabila bertemu dengan oksida logam, yaitu melalui proses kimiawi berikut ini:



Udara yang mengandung uap air akan bereaksi dengan gas SO₂ sehingga membentuk asam sulfit (Wardhana, 1995).

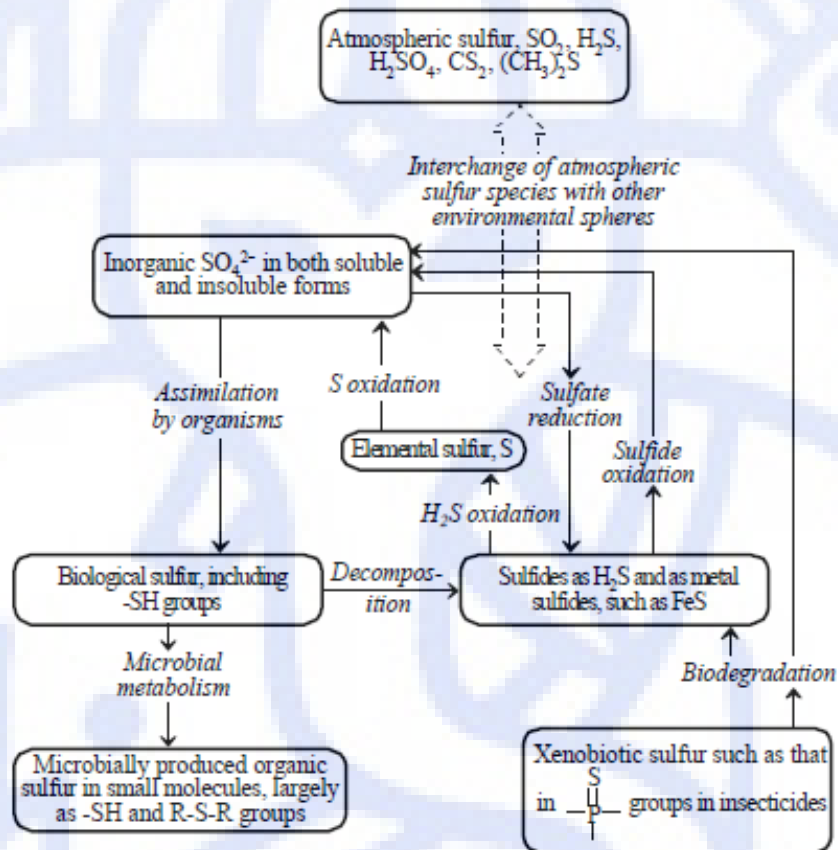


Adanya SO₃ di udara dalam bentuk gas hanya mungkin jika konsentrasi uap air sangat rendah. Jika uap air terdapat dalam jumlah cukup, biasanya SO₃ dan air akan segera bergabung membentuk droplet asam sulfat dengan reaksi sebagai berikut:



Oleh karena itu komponen normal yang terdapat di dalam atmosfer bukan SO₃ melainkan H₂SO₄. Tetapi jumlah H₂SO₄ atmosfer ternyata lebih tinggi daripada yang dihasilkan dari emisi SO₃. Hal ini menunjukkan bahwa produksi H₂SO₄ juga berasal dari mekanisme-mekanisme lainnya. Setelah berada di atmosfer, sebagian SO₂ akan diubah menjadi SO₃ (kemudian menjadi H₂SO₄) oleh proses-proses fotolitik dan katalitik. Jumlah SO₂ yang teroksidasi menjadi SO₃ dipengaruhi beberapa faktor, termasuk jumlah air yang tersedia, intensitas, waktu dan distribusi spectrum sinar matahari, serta jumlah katalitik yang tersedia (Kristanto, 2002). Tidak terdapatnya konsentrasi SO₂ yang tinggi di udara yang jauh dari sumber pencemar bukan berarti bahwa sumber tersebut tidak atau sedikit menghasilkan SO₂, karena bisa jadi SO₂ telah diubah ke dalam bentuk lain seperti asam sulfit atau sulfat seperti pada penjelasan diatas.

Di atmosfer siklus sulfur yang cukup kompleks yang terjadi seperti ditunjukkan pada **Gambar 2. 1** berikut (Manahan, 2000)



Gambar 2. 1 Siklus Sulfur

Sumber: Manahan, 2000

2.4 Dampak Pencemar Sulfur Dioksida

2.4.1 Dampak terhadap manusia

Sulfur dioksida memberikan efek iritasi pada mata, tenggorokan dan sistem pernafasan. Paparan SO_2 dalam jangka pendek dengan konsentrasi yang tinggi dapat menyebabkan inflamasi dan iritasi, yang memberikan efek terbakar pada mata, batuk, susah bernafas dan sesak pada dada. Seseorang yang mengidap penyakit asma sangat sensitif terhadap gas SO_2 pada konsentrasi 0.2 - 0.5 ppm (Baxter, 2000). Untuk paparan dalam jangka panjang dengan konsentrasi rendah (1-5 ppm) mungkin berbahaya untuk seseorang dengan indikasi penyakit liver dan penyakit paru-paru. Beberapa efek

kesehatan yang dapat terjadi akibat paparan SO₂ pada variasi konsentrasi ditunjukkan pada **Tabel 2. 1** berikut

Tabel 2. 1 Efek kesehatan paa pernafasaan akibat paparan SO₂

Konsentrasi (ppm)	Lama Paparan	Efek Terhadap Kesehatan
400	-	Ederma paru-paru, pendarahan, bronchitis
20	-	Iritasi pada mata dan batuk
15	1 jam	Penurunan kemampuan paru-paru
10	10 menit	Bronchospasm
8	-	Iritasi tenggorokan
5	10 menit	Peningkatan masalah pernafasan pada orang dewasa dalam keadaan diam
1	10 menit	Peningkatan masalah pernafasan pada orang dewasa dalam keadaan istirahat
0.5	10 menit	Peningkatan masalah pernafasan pada orang dewasa dalam keadaan diam bekerja
0.5	-	Bau mulai tercium
0.19	24 jam	Mulai muncul masalah pernafasan pada orang dewasa
0.07	Sehari-hari	Mulai muncul masalah pernafasan pada orang anak-anak

Sumber: Harrop, 2002

Di udara, SO₂ terkonversi menjadi pencemar sekunder seperti aerosol sulfat. Aerosol yang dihasilkan sebagai pencemar sekunder umumnya mempunyai ukuran yang sangat halus sehingga dapat terhisap ke dalam sistem pernafasan bawah. Aerosol sulfat yang masuk ke dalam saluran pernafasan dapat menyebabkan dampak kesehatan yang lebih berat daripada partikel-partikel lainnya karena mempunyai sifat korosif dan karsinogen. Oleh karena gas SO₂ berpotensi untuk menghasilkan aerosol sulfat sebagai pencemar sekunder, kasus peningkatan angka kematian karena kegagalan pernafasan

terutama pada orang tua dan anak-anak sering berhubungan dengan konsentrasi SO_2 dan partikulat secara bersamaan (Harrop, 2002).

Dalam bentuk gas, SO_2 dapat menyebabkan iritasi pada paru-paru yang menyebabkan timbulnya kesulitan bernafas, terutama pada kelompok orang yang sensitive seperti orang berpenyakit asma, anak-anak dan lansia. SO_2 juga mampu bereaksi dengan senyawa kimia lain membentuk partikel sulfat yang jika terhirup dapat terakumulasi di paru-paru dan menyebabkan kesulitan bernapas, penyakit pernapasan, dan bahkan kematian (EPA, 2007).

2.4.2 Dampak Terhadap Lingkungan

Tingginya kadar SO_2 di udara merupakan salah satu penyebab terjadinya hujan asam. Hujan asam disebabkan oleh belerang (sulfur) yang merupakan pengotor dalam bahan bakar fosil serta nitrogen di udara yang bereaksi dengan oksigen membentuk sulfur dioksida dan nitrogen oksida. Zat-zat ini berdifusi ke atmosfer dan bereaksi dengan air untuk membentuk asam sulfat dan asam nitrat yang mudah larut sehingga jatuh bersama air hujan. Air hujan yang asam tersebut dapat meningkatkan kadar keasaman tanah dan air permukaan yang terbukti berbahaya bagi kehidupan ikan dan tanaman.

Kelebihan zat asam pada danau dapat mengakibatkan sedikitnya species yang bertahan. Jenis Plankton dan invertebrata merupakan makhluk yang paling pertama mati akibat pengaruh pengasaman. Apabila didanau memiliki pH dibawah 5, lebih dari 75 % dari spesies ikan mengalami kepunahan (Anonim, 2002). Hal ini disebabkan oleh pengaruh rantai makanan, yang secara signifikan berdampak pada keberlangsungan suatu ekosistem. Tidak semua danau yang terkena hujan asam dapat menjadi pengasaman, dimana telah ditemukan jenis batuan dan tanah yang dapat membantu menetralkan keasaman. Selain menyebabkan hujan asam, SO_2 juga dapat mengurangi jarak pandang karena gas maupun partikel SO_2 mampu menyerap cahaya sehingga menimbulkan kabut. Selain dampak tersebut, dampak lain yang mungkin terjadi antara lain:

- Racun bagi manusia, hujan asam juga dapat berdampak bagi kesehatan manusia. Hujan asam dapat menyebar ke sungai, danau dan tempat menampunyan air, pH yang terlalu rendah sangat tidak baik untuk manusia
- Kerusakan lingkungan, hujan asam dapat menyebabkan tumbuhan mati. Hujan asam juga dapat menghancurkan zat lilin yang terdapat pada tumbuhan. Nutrisi yang ada pada tumbuhan tersebut menghilang, sehingga tanaman tersebut dapat dengan mudah terserang penyakit seperti jamur. Kerusakan hutan yang paling banyak terkena dampaknya adalah di pegunungan, karena di daerah tersebut sering terjadi hujan.
- Hujan asam juga dapat mengganggu estetika bangunan. Hujan asam bersifat korosif sehingga bangunan-bangunan menjadi lapuk dan berkarat.

2.4.3 Dampak Terhadap Tanaman

Sulfur dioksida juga berbahaya bagi tanaman. Adanya gas ini pada konsentrasi tinggi dapat membunuh jaringan pada daun. Pinggiran daun dan daerah diantara tulang-tulang daun rusak. Secara kronis SO_2 menyebabkan terjadinya khlorosis (hilangnya zat hijau daun). Kerusakan tanaman ini dapat diperparah dengan kenaikan kelembaban udara. SO_2 diudara dapat berubah menjadi asam sulfat. Oleh karena itu, didaerah dengan tingkat pencemaran SO_2 yang tinggi, tanaman dapat rusak oleh aerosol asam sulfat.

Kadar SO_2 yang tinggi di hutan menyebabkan noda putih atau coklat pada permukaan daun, jika hal ini terjadi dalam jangka waktu yang lama dapat menyebabkan kematian tumbuhan tersebut. Menurut Soemarmoto (1992), dari analisis daun yang terkena deposisi asam menunjukkan kadar magnesium yang rendah. Sedangkan magnesium merupakan salah satu nutrisi assensial bagi tanaman. Kekurangan magnesium disebabkan oleh pencucian magnesium dari tanah karena pH yang rendah dan kerusakan daun meyebabkan pencucian magnesium di daun.

Pada dasarnya ekosistem darat tumbuhan mudah terpengaruh. Perbedaan dalam kerentanan pada berbagai spesies tanaman yang berbeda telah didokumentasi dengan baik. Hal ini konsisten dengan adanya beragam spesies tanaman dari pusat kota dan

daerah industri, sedangkan spesies yang sama dekat dengan daerah perbatasan. Kerentanan selalu mencerminkan perbedaan dalam faktor genetik, umur, atau keadaan fisiologis. Tidak hanya adanya perbedaan antara spesies tetapi seringkali terdapat keragaman antara genotif tanaman. Dalam sejumlah kasus terjadi seleksi genetik didalam beberapa komunitas tanaman alamiah terhadap daya tahan pencemaran atmosfer. Pengaruh sulfur dioksida dan presipitasi asam paling nyata dan buruk dalam ekosistem hutan yang berbatasan dengan peleburan atau beberapa sumber pusat pencemaran lainnya. Sejalan dengan penelitian lainnya, spesies lumut bertambah dan diversivitas meningkat dengan meningkatnya jarak dari gedung dibandingkan dengan sisi arus angin naik. Jenis pepohonan tertentu, sweet birch dan pinus putih, diketahui paling rentan terhadap pencemaran atmosfer.

2.4.4 Dampak Terhadap Hewan

Hujan asam yang dapat menurunkan pH air yang berpengaruh terhadap perikanan komersial. Menurut Wright dkk (1977), Norwegia penurunan penangkapan ikan salmon di sungai-sungai selama seratus tahun yang lalu di Norwegia, disebabkan oleh penurunan pH yang tetap. Dengan penurunannya pH terjadi serangkaian perubahan kimiawi yang menyebabkan penurunan laju daur zat makanan dalam sistem perairan. Dengan demikian, terdapat penurunan jumlah bahan organik dalam suatu daerah dan suatu pergeseran keadaan oligotropik di danau. Perubahan ekologis mengikuti pengaruh umum zat toksik terhadap ekosistem.

Sebagaimana tumbuhan, hewan juga memiliki ambang toleransi terhadap hujan asam. Spesies hewan tanah yang mikroskopis langsung mati saat pH tanah meningkat karena sifat hewan mikroskopis adalah sangat spesifik dan rentan terhadap perubahan lingkungan yang ekstrim. Spesies hewan yang lain juga terancam karena jumlah produsen (tumbuhan) semakin sedikit. Berbagai penyakit juga terjadi pada hewan karena kulitnya terkena air dengan keasaman tinggi. Hal ini jelas dapat menyebabkan kepunahan spesies.

2.4.5 Dampak Terhadap Material

Kerusakan oleh pencemaran SO₂ juga dialami oleh bangunan yang bahan-bahannya seperti batu kapur, batu pualam, dolomit dimana dapat rusak akibat adanya SO₂ di udara. Efek dari kerusakan ini tampak pada penampilannya, integritas struktur, dan umur dari gedung tersebut. Ancaman serius juga dapat terjadi pada bangunan tua serta monument termasuk candi dan patung. Hujan asam dapat merusak batuan sebab dapat melarutkan kalsium karbonat, meninggalkan kristal pada batuan yang telah menguap. Seperti halnya sifat kristal semakin banyak jumlahnya maka tingkat perusakan pada batuan juga semakin meningkat.

2.5 Pengukuran Konsentrasi SO₂

Pengukuran konsentrasi SO₂ di udara ambien dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa metode baik secara aktif sampling ataupun pasif sampling antara lain metode pararosanilin, absorpsi H₂O₂, UV Fluorescence, dan gas kromatografi. Pengukuran dengan menggunakan metode pararosanilin terulis pada SNI-19-7119-7-2005. Prinsip pengukuran dari metode pararosanilin adalah SO₂ diudara diserap oleh larutan Kalium atau Natrium Tetra Chloro Mercurate (TCM) dan membentuk senyawa kompleks Dichloro Sulfido Merkurat seperti pada reaksi berikut



Senyawa kompleks yang terbentuk ini tahan terhadap oksidasi oleh oksigen. Selanjutnya senyawa ini direaksikan dengan pararosanilin dan Formaldehida yang dapat membentuk senyawa kompleks Pararosaniline Methyl Sulfonat yang berwarna merah ungu pada pH $1,6 \pm 0,1$. Intensitas warna yang terjadi diukur dengan Spektrofotometer pada panjang gelombang 550 nm.

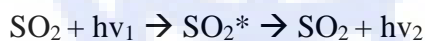


Gangguan yang mungkin terjadi dengan metode ini adalah senyawa oksida-oksida nitrogen, ozon dan logam berat seperti besi, magan, chromium. Gangguan oksida nitrogen dikurangi dengan penambahan Asam Sulfamat, sedangkan gangguan ozon dapat dikurangi dengan cara membiarkan sampel selama beberapa waktu. Gangguan logam berat dapat diatasi dengan penambahan EDTA dan Asam Fosfat.

Gangguan dari Fe^{+3} dengan konsentrasi 60 μg , Mn^{+2} dengan konsentrasi 10 μg , dan Cr^{+3} dengan konsentrasi 10 μg dalam 10 ml TCM dapat ditoleransi.

Metode lain yang dapat dilakukan adalah dengan menggunakan absorpsi dengan larutan Hidrogen peroksida. Prinsip dari metode ini adalah sulfur dioksida dioksidasi oleh hydrogen peroksida menjadi asam sulfat. Oksidasi yang terjadi dari S (IV) menjadi S (VI) oleh hydrogen peroksida sangat cepat. Sulfat yang terkumpul di larutan absorber dapat ditentukan oleh beberapa metode. Tidak seperti metode lain yang menentukan SO_2 di atmosfer, metode absorpsi hydrogen peroksida ini menentukan jumlah sulfat yang diproduksi oleh SO_2 itu sendiri. Konsekuensinya, imperitive partikulat sulfat mengalami perpindahan dari aliran udara ke dalam larutan. Sebelum partikulat sulfat sampai ke larutan hydrogen peroksida, partikulat tersebut harus dihilangkan dengan menggunakan filter. Filter yang dapat digunakan adalah polytetrafluoroetilen (PTFE) atau membran poly karbonat (James, 1988).

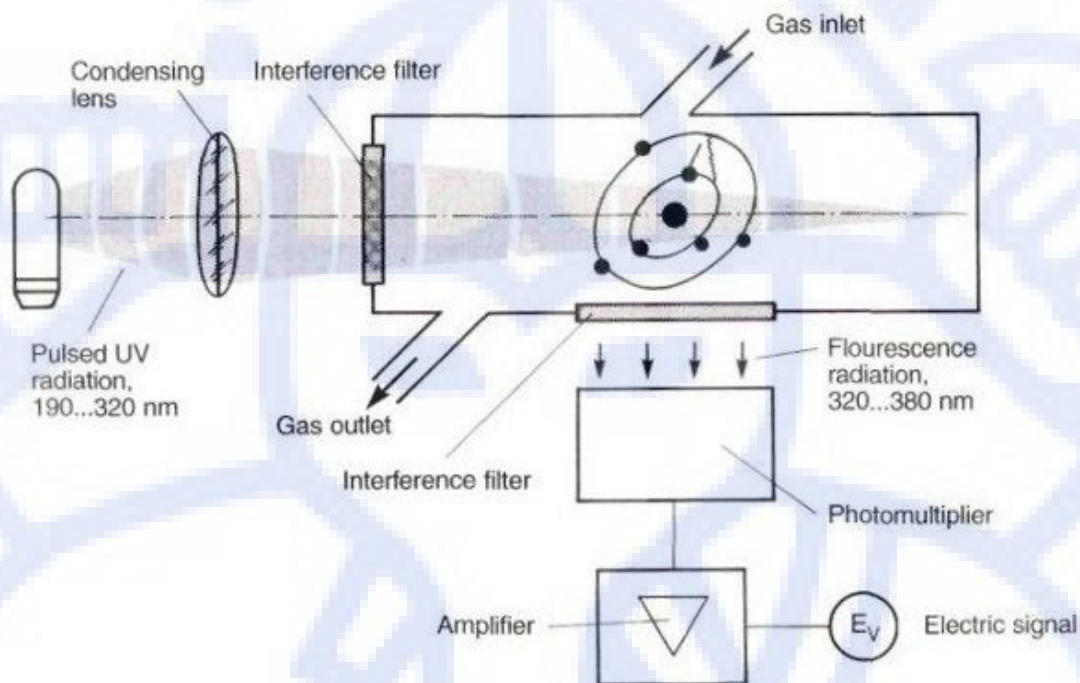
Kedua metode diatas merupakan metode manual untuk menentukan SO_2 di udara ambien. Selain metode manual, SO_2 dapat pula diukur dengan metode otomatis yaitu dengan metode UV Fluorescence. Prinsip dari metode ini adalah SO_2 di udara disedot menggunakan pompa kemudian disinari oleh seberkas sinar UV dengan panjang gelombang 216 nm sehingga molekul SO_2 dapat tereksitasi. Akibatnya, SO_2 kembali ke ground state dengan mengemisikan sinar fluorescence dengan panjang gelombang 240-420 nm. Sinar yang dipancarkan kemudian dilewatkan melalui *bandwinth* filter kemudian masuk ke dalam tabung photomultiplier (PM). Banyaknya sinar yang lewat sebanding dengan konsentrasi SO_2 yang terukur di udara ambien (James,1988) Persamaan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut



Dimana : hv_1 = sinar UV yang ditembakkan

hv_2 = sinar fluorescence

$\text{SO}_2 = \text{SO}_2$ yang tereksitasi



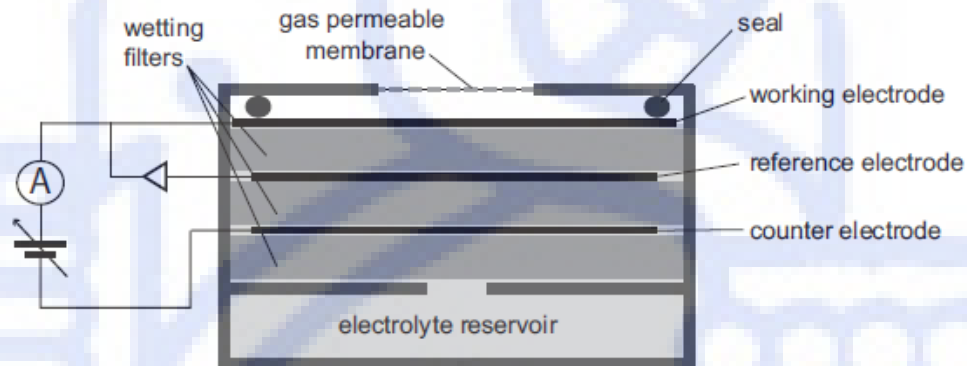
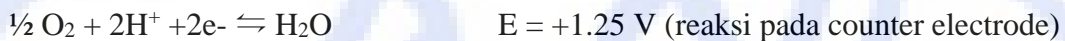
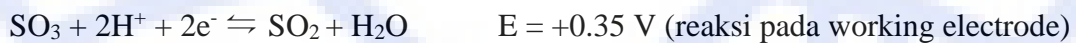
Gambar 2. 2 Ilustrasi UV Flourescence
Sumber: Ioana, 2010

2.6 Sensor Elektrokimia

Sensor secara umum didefinisikan sebagai alat yang mampu menangkap fenomena fisika atau kimia kemudian mengubahnya menjadi sinyal elektrik baik arus ataupun tegangan. Secara umum sensor terbagi menjadi dua bagian, yaitu sensor fisika dan sensor kimia. Salah satu jenis sensor kimia yang sering digunakan untuk mendeteksi polutan gas yaitu sensor elektrokimia. Sensor elektrokimia merupakan peralatan deteksi yang bekerja berdasarkan reaksi antara komponen sensor dengan analit yang dapat berupa gas atau ion, menghasilkan sinyal elektrik yang setara dengan konsentrasi analit.

Sensor gas elektrokimia mengandung sebuah membran gas dan dua atau tiga elektroda yang kontak dengan sebuah elektrolit (lihat **Gambar 2. 3**). Gas yang masuk ke dalam sensor dideteksi melalui membran gas yang membatasi kecepatan difusi gas terhadap sensor, hal ini menentukan tingkat sensitifitas sensor. Ketika gas mencapai *working electrode* (WE), sebuah reaksi kimia terjadi, dapat berupa oksidasi (kehilangan electron) maupun reduksi (mendapatkan elektron). Oksidasi terjadi pada

gas CO, H₂S, SO₂, dan NO sedangkan reduksi terjadi pada gas O₂, NO₂, dan Cl₂. Jika oksidasi terjadi pada *working electrode* (WE), reaksi pelengkap (reduksi) terjadi pada *counter electrode* (CE). Reaksi ini dikatalisasi oleh bahan elektroda khusus dikembangkan untuk gas buang. Dengan resistor yang terhubung di elektroda, dan gas selanjutnya mengalir antara anoda dan katoda sehingga konsentrasi gas dapat diketahui. Karena arus yang dihasilkan dalam proses, sensor elektrokimia sering digambarkan sebagai sensor gas amperometri atau sel bahan bakar mikro. Reaksi yang terjadi pada *working electrode* dan *counter electrode* adalah sebagai berikut (Alphasense, 2009).



Gambar 2. 3 Bagian-bagian Sensor Gas Elektrokimia

Sumber: Mead, 2013

Beberapa elektroda yang digunakan terdapat di dalam sensor elektrokimia antara lain:

1. *Working electrode* (WE) / elektrode kerja

Elektroda kerja adalah tempat terjadinya reaksi oksidasi atau reduksi. Kualitas elektroda kerja tergantung pada dua faktor yaitu reaksi redoks dari analit dan arus latar pada rentang potensial yang dibutuhkan dalam pengukuran. Elektroda kerja harus memiliki syarat-syarat seperti memiliki respon arus dengan keberulangan yang baik, rentang potensial yang lebar, konduktivitas listrik yang baik, dan permukaan elektroda

yang reproduisibel. Elektroda yang sering digunakan adalah elektroda merkuri, karbon, dan logam mulia.

2. *Reference electrode* (RE) / elektrode referensi

Elektroda pembanding merupakan elektroda dengan harga potensial setengah sel yang diketahui, konstan dan tidak bereaksi terhadap komposisi larutan yang sedang dianalisis. Elektroda pembanding memberikan potensial yang stabil terhadap elektroda kerja yang dibandingkan. Elektroda pembanding yang biasa digunakan adalah elektroda kalomel jenuh dan elektroda perak/perak klorida.

3. *Counter electrode* (CE) / elektrode pembantu

Elektroda pembantu dikendalikan oleh potensiostat untuk kesetimbangan arus difusi pada elektroda kerja dengan transfer elektron ke arah sebaliknya. Jika terjadi reduksi pada elektroda kerja maka oksidasi terjadi pada elektroda pembantu. Elektroda pembantu yang digunakan harus bersifat inert seperti kawat platina atau batang karbon yang berfungsi sebagai pembawa arus.

Setiap jenis sensor memiliki ukuran fisik, geometri, konstruksi dan berbagai komponen yang berbeda yang disesuaikan dengan tujuan penggunaannya. Akibatnya, setiap sensor tersebut dapat memiliki sensitivitas, selektivitas, respon waktu dan operasi yang berbeda-beda. Sebagai contoh, sensor gas konsentrasi rendah dengan sensitivitas yang sangat tinggi menggunakan membran kapiler yang kasar, hidrofobik sehingga diharapkan banyak molekul gas yang melewati membran dan mampu menghasilkan cukup sinyal untuk sensitivitas yang lebih baik. Komposisi elektrolit dan elektroda sensor dipilih berdasarkan reaktivitas kimia dari target gas yang diukur. Sensor elektrokimia yang berbeda terlihat sama, namun disusun dari beberapa elemen yang berbeda seperti sensing electrode, komposisi elektrolit, dan porositas membran hidrofobik. Selain itu, beberapa elektrokimia sensor menggunakan energi listrik eksternal untuk membuat mereka reaktif terhadap gas sasaran. Semua komponen sensor memainkan peran penting dalam menentukan karakteristik keseluruhan dari sensor (IST, 2015).

Komponen utama sensor elektrokimia Antara lain:

- a. Membrane gas permeable / membran hidrofobik

Membran ini berfungsi untuk penutup sensing elektroda dan untuk mengontrol jumlah molekul gas yang masuk kedalam permukaan elektroda. Ukuran porositas membran harus mampu memasukkan sejumlah molekul gas untuk diterima oleh sensing elektroda dan mampu mencegah cairan elektrolit keluar dari sensor akibat kebocoran atau pengeringan yang terlalu cepat

b. Elektroda

Elektroda terbuat dari logam mulia seperti platinum atau emas dan efektif untuk mengkatalis gas molekul yang masuk ke dalam sensor.

c. Elektrolit

Elektrolit harus terbentuk dari potensial yang stabil dengan elektroda referensi dan cocok dengan material yang digunakan di dalam sensor. Apabila elektrolit mengalami penguapan yang terlalu cepat, sinyal sensor yang dihasilkan memburuk.

d. Filter

Filter biasanya dipasang di depan sensor untuk menghalangi gas yang tidak diinginkan. Media filter yang umum digunakan adalah arang/karbon aktif. Fiter ini mampu menghilangkan banyak pencemar kimia kecuali CO_2 dan H_2 . Dengan pemilihan media filter yang tepat dapat meningkatkan selektivitas sensor terhadap gas yang ditargetkan.

2.7 Prinsip Difusi

Difusi adalah transfer massa molekul yang dapat diamati pada gas, cairan dan padatan. Difusi disebabkan oleh perbedaan konsentrasi, tekanan parsial dan temperature. Oleh karena itu difusi secara umum dapat diartikan sebagai perpindahan tempat molekul akibat adanya perbedaan potensial. Karakteristik utama proses difusi yaitu transfer massa yang terjadi tanpa adanya aliran fluida tetapi terjadi perubahan konsentrasi.

Pada proses difusi, gradien konsentrasi di ambien dan konsentrasi di permukaan adsorben menyediakan tenaga yang cukup untuk terjadinya transfer massa. Untuk menghitung massa substansi yang berdifusi ke adsorben terhadap interval waktu, parameter geometrik seperti hubunga panjang daerah difusi, gradient konsentrasi dan

luas area difusi harus diperhitungkan. Secara matematis proses difusi digambarkan oleh hukum pertama Fick's

$$dn = -D \times q \times \frac{dc}{dx} \times dt \quad (\text{Persamaan 2. 1})$$

dimana :

dn = massa substansi (μg)

dc/dx = gradient konsentrasi ($\mu\text{g}/\text{m}$)

dc = konsentrasi ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

dx = jarak (m)

D = koefisien difusi

q = luas area difusi (m^2)

dt = interval waktu (s)

beberapa parameter yang berpengaruh terhadap proses difusi antara lain:

- Temperatur dan tekanan udara

Temperatur dan tekanan udara memiliki pengaruh terhadap difusivitas molekuler dan jumlah material yang diadsorpsi. Pengaruh tekanan dan temperature terhadap difuivitas molekuler dijelaskan oleh persamaan 2.2 berikut (Ferm, 1991).

$$D = \frac{0.0043 \times T^{\frac{3}{2}} \times \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{(V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}})^2 \times P} \quad (\text{Persamaan 2. 2})$$

Dimana :

D = difusivitas molecular setelah dikoreksi (cm^3/detik)

T = temperature actual (K)

P = tekanan total (atm)

M_A = berat molekul gas (g)

M_B = berat molekul udara (29 g)

V_A = volume gas dalam bentuk liquid pada titik didih normal (ml)

V_B = nilai korespondensi untuk udara (29.9 ml)

- Turbulensi

Turbulensi udara akan mempengaruhi kecepatan difusi. Hukum pertama Fick hanya bisa diaplikasikan untuk kondisi udara yang konstan. Dengan kata lain, aliran udara di

dalam sampler haruslah laminar. Pada kenyataannya kondisi ini tidak selalu terjadi. Arus konveksi, aliran laminar, dan lapisan static udara di dekat sampler dapat mengganggu sehingga massa polutan yang teradsorpsi menjadi tidak representative.

2.8 Analisis Korelasi

Korelasi merupakan teknik analisis yang termasuk dalam salah satu teknik pengukuran asosiasi/hubungan (*measure of association*). Pengukuran asosiasi merupakan istilah umum yang mengacu pada sekelompok teknik dalam statistik bivariate yang digunakan untuk mengukur kekuatan hubungan antara dua variabel. Diantara sekian banyak teknik-teknik pengukuran asosiasi, terdapat dua teknik korelasi yang sangat populer sampai sekarang, yaitu Korelasi Pearson Product Moment dan Korelasi Rank Spearman.

Korelasi bermanfaat untuk mengukur kekuatan hubungan antara kekuatan hubungan antara dua variabel (kadang lebih dari dua variabel) dengan skala tertentu, misalnya Pearson data harus berskala interval atau rasio, Spearman dan Kendall menggunakan skala ordinal. Kuat lemah hubungan diukur diantara jarak 0 sampai 1. Korelasi mempunyai kemungkinan pengujian hipotesis dua arah (*two tailed*). Korelasi searah jika nilai koefisien korelasi ditemukan positif, sebaliknya jika koefisien korelasi ditemukan negatif, korelasi disebut tidak searah atau berbanding terbalik. Yang dimaksud koefisien korelasi ialah suatu pengukuran statistik kovariansi atau asosiasi antara dua variabel. Jika koefisien korelasi ditemukan tidak sama dengan nol (0), maka terdapat ketergantungan antara dua variabel tersebut. Jika koefisien korelasi ditemukan +1, maka hubungan tersebut disebut sebagai korelasi sempurna atau hubungan linear sempurna dengan kemiringan (*slope*) positif. Jika koefisien korelasi ditemukan -1 maka hubungan tersebut disebut sebagai korelasi sempurna atau hubungan linear sempurna dengan kemiringan (*slope*) negatif.

2.8.1 Koefisien korelasi

Koefisien korelasi ialah pengukuran statistik kovarian atau asosiasi antara dua variable. Besarnya koefisien korelasi berkisar antara +1 s/d -1. Koefisien korelasi menunjukkan kekuatan (*strength*) hubungan linear dan arah hubungan dua variable acak. Jika koefisien korelasi positif, maka kedua variabel mempunyai hubungan searah. Artinya jika nilai variable X tinggi, maka nilai variable Y akan tinggi pula. Sebaliknya jika koefisien korelasi negatif, maka kedua variable mempunyai hubungan terbalik. Artinya jika koefisien nilai variable X tinggi, maka nilai variable Y akan menjadi rendah (dan sebaliknya).

Namun sebelum menghitung korelasi dari dua variable atau lebih perlu diketahui kenormalan data yang diuji. Uji normalitas yang paling sederhana adalah dengan melihat *skewness* dan nilai kurtosis (bagian dari deskriptif statistik dasar). Nilai *skewness* dapat diperoleh berdasarkan perhitungan data analisis menggunakan microsoft excel atau perhitungan manual dapat dilakukan berdasarkan perhitungan berikut.

$$(G) = \frac{\sqrt{n(n-1)}}{n-2} \times \frac{m_3}{m_2^{\frac{3}{2}}} \quad \text{Persamaan 2. 3}$$

$$m_3 = \frac{(x-x)^3}{n}; m_2 = \left(\frac{(x-x)^2}{n}\right) \quad \text{(Joanes and Gill, 1998)} \quad \text{Persamaan 2. 4}$$

dimana n adalah jumlah data dan x adalah variable bebas/ terikat

Suatu data dapat dikatakan terdistribusi normal ketika nilai *skewness* $\pm 2,58$ dengan 0,01 tingkat signifikansi dan $\pm 1,96$ untuk tingkat kesalahan 0,05 (Hair 2007).

Untuk data yang terdistribusi normal, nilai r dapat ditentukan dengan menggunakan korelasi metode Pearson sesuai dengan persamaan berikut. Koefisien korelasi pearson dapat dihitung berdaasrkan persamaan berikut

$$r = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{(\sqrt{n(\sum x^2) - (\sum x)^2})(\sqrt{n(\sum y^2) - (\sum y)^2})} \quad \text{Persamaan 2. 5}$$

Dimana: n: jumlah data

x: variable bebas

y: variable terikat

Untuk memudahkan interpretasi mengenai kekuatan hubungan antara dua variable penulis memberikan kriteria sebagai berikut (Sarwono, 2006):

- 0 : tidak ada korelasi antara dua variable
- $>0 - 0.25$: korelasi sangat lemah
- $>0.25-0.5$: korelasi cukup
- $>0.75-0.99$: korelasi sangat kuat
- 1 : korelasi sempurna

2.8.2 Signifikansi

Signifikansi merupakan gambaran mengenai bagaimana hasil riset itu mempunyai kesempatan untuk benar. Secara umum kita menggunakan angka signifikansi sebesar 0.01; 0.05 dan 0.1. Pertimbangan penggunaan angka tersebut didasarkan pada tingkat kepercayaan yang diinginkan oleh peneliti. Angka signifikansi sebesar 0.01 mempunyai pengertian bahwa tingkat kepercayaan atau bahasa umumnya keinginan kita untuk memperoleh kebenaran dalam riset kita adalah sebesar 99%. Jika angka signifikansi sebesar 0.05, maka tingkat kepercayaan adalah sebesar 95%. Jika angka signifikansi sebesar 0.1, maka tingkat kepercayaan adalah sebesar 90%.

Pertimbangan lain ialah menyangkut jumlah data yang akan digunakan dalam riset. Semakin kecil angka signifikansi, maka ukura sampel akan semakin besar. Sebaliknya semakin besar angka sinifikansi, maka ukuran sampel akan semakin kecil. Untuk memperoleh angka signifikansi yang baik, biasanya diperlukan angka signifikansi yang besar. Sebaliknya jika ukuran sampel semakin kecil, maka kemungkinan munculnya kesalahan semakin ada. Perhitungan nilai signifikansi dapat Untuk pengujian dalam PSS digunakan kriteria sebagai berikut:

- Jika angka signifikansi hasil riset <0.05 , maka hubungan kedua variable signifikan
- Jika angka hasil riset >0.05 maka hubungan kedua variable tidak signifikan

2.8.3 Koefisien determinasi

Koefisien determinasi dengan symbol r^2 merupakan proporsi variabilitas dalam suatu data yang dihitung didasarkan pada model statistik. Dalam regresi r^2 ini dijadikan sebagai pengukuran seberapa baik garis regresi mendekati nilai data asli yang dibuat model. Jika r^2 sama dengan 1, maka angka tersebut menunjukkan garis regresi cocok dengan data secara sempurna. Dalam kasus misalnya jika $r^2 = 0.8$ mempunyai arti bahwa sebesar 80% variasi dari variable Y (variable terikat) dapat diterangkan dengan variable X (variable bebas), sedangkan sisanya 0.2 dipengaruhi oleh variable-variabel yang tidak diketahui. Rumus untuk menghitung koefisien determinasi (KD) adalah $KD = r^2 \times 100\%$. Variabilitas mempunyai makna penyebaran/distribusi seperangkat nilai-nilai tertentu.

Dalam hubungannya dengan korelasi, maka r^2 merupakan kuadrat dari koefisien korelasi yang berkaitan dengan variable bebas (X) dan variable tergantung (Y). Penggunaan koefisien determinasi dalam korelasi tidak harus diinterpretasikan sebagai besarnya pengaruh variable X terhadap Y mengingat bahwa korelasi tidak sama dengan kausalitas. Kemungkinan hanya korelasi merupakan penanda awal bahwa variable X mungkin berpengaruh terhadap Y. Sedang bagaimana pengaruh itu terjadi dan ada atau tidak kita akan mengalami kesulitan untuk membuktikannya. Hanya menggunakan angka r^2 kita tidak akan dapat membuktikan bahwa variable X mempengaruhi Y.

2.9 Uji Validitas

2.9.1 Akurasi

Akurasi didefinisikan sebagai kesesuaian antara hasil suatu nilai analisis dan nilai yang sesungguhnya. Akurasi diekspresikan sebagai persentase jumlah yang terukur tanpa memperhatikan arah kesalahan (positif atau negatif). Nilai akurasi menunjukkan besarnya kesalahan sistematik yang mungkin terjadi selama pengujian (Mulyono, 2011) Suatu pengukuran dapat dikatakan akurat apabila memenuhi kriteria akurasi dengan perbedaan pengukuran sekitar $\pm 25\%$ dari nilai sebenarnya (Kennedy, 1995). Nilai akurasi dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan 2.3 berikut

$$\text{Akurasi} = 100\% - \frac{\text{konsentrasi referensi} - \text{konsentrasi terukur}}{\text{konsentrasi referensi}} \times 100\% \quad (\text{Persamaan 2. 6})$$

2.9.2 Presisi

Presisi merupakan kedekatan Antara hasil analisis individu dalam serangkaian pengukuran. Presisi diekspresikan melalui Relatif Standar Deviasi (RSD) yang dinotasikan sebagai $S\sigma$. Nilai RSD dapat dicari dengan persamaan berikut

$$S\sigma = \frac{\sigma}{\mu} \quad (\text{Persamaan 2. 7})$$

Dimana σ adalah variabilitas pengukuran dan μ adalah rata-rata pengukuran (Kennedy, 1995). Suatu pengukuran dikatakan presisi apabila nilai standar deviasi maksimum yang diperoleh dari suatu pengukuran adalah 2% (Spinelle, 2013)