

EVALUASI PENGGUNAAN METODE SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM – NYALA (FAAS) UNTUK ANALISIS KONSENTRASI SR/CA DALAM KARANG *PORITES* DARI TELUK AMBON DAN PULAU JUKUNG

EVALUATION OF THE USE OF FAAS FOR SR/CA CONCENTRATION ANALYSIS OF PORITES CORAL FROM AMBON BAY AND JUKUNG ISLAND

Idha Yulia Ikhsani^{1*}, Eki Naidania Dida², dan Sri Yudawati Cahyarini²

¹Pusat Penelitian Laut Dalam LIPI, Ambon

*E-mail: idhayuliaikhsani@yahoo.com/ idha.yulia.ikhsani@lipi.go.id

²Pusat Penelitian Geoteknologi LIPI, Bandung

ABSTRACT

The ratio of Sr/Ca concentration in coral is usually used as paleothermometer. Inductively Coupled Plasma (ICP) is an instrument, which is often used to analyze Sr/Ca concentration in Porites sp. The method is very sensitive and requires small amount of sample. However, the availability of this instrument is very limited. To deal with it, Flame Atomic Adsorption Spectrophotometer (FAAS) is an alternative in order to analyze the concentration of various elements include Sr and Ca. The aim of this study was to evaluate the result of the analysis methods of strontium and calcium concentration in coral using FAAS and compared to ICP results. Sample of Porites coral was taken from Ambon Bay and Jukung Island. The strontium and calcium concentration were analyzed using Flame Atomic Adsorption Spectrophotometer (FAAS). The results showed that the average of ratio Sr/Ca in coral from Ambon Bay and Jukung Island were 8.71 and 7.708 mmol/mol. The monthly variation of ratio Sr/Ca in coral from Ambon Bay were 6.28 - 10.24 mmol/mol, while in coral from Jukung Island were 1.005 - 10.914 mmol/mol. Result of FAAS analysis was too broad in range compared to ICP, ie 8.462 - 8.807 dan 8.45 – 8.7 mmol/mol. The range was estimated due to the occurrence of strontium and calcium ionization reaction in flame of FAAS.

Keywords: FAAS, coral, ratio Sr/Ca

ABSTRAK

Rasio konsentrasi Sr/Ca dalam karang sering digunakan sebagai paleo-termometer. *Inductively Coupled Plasma* (ICP) adalah instrumen yang sering digunakan untuk menganalisis konsentrasi Sr/Ca pada karang jenis *Porites*, karena sensitif dan hanya memerlukan sedikit sampel. Namun ketersediaan alat tersebut sangat terbatas. Spektrofotometer Serapan Atom nyala (SSA-nyala) juga merupakan alat yang paling umum digunakan untuk mengukur konsentrasi berbagai unsur termasuk Sr dan Ca. Tujuan dari penelitian ini adalah mengevaluasi hasil metode analisis konsentrasi unsur stronsium (Sr) dan kalsium (Ca) pada karang dengan SSA-nyala serta membandingkan hasil pengukuran konsentrasi Sr/Ca antara SSA-nyala dan ICP. Dalam studi ini digunakan sample karang *Porites* dari perairan Teluk Ambon dan Pulau Jukung. Konsentrasi stronsium dan kalsium dalam karang tersebut dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom nyala (SSA-nyala). Hasilnya menunjukkan rata-rata konsentrasi Sr/Ca dalam karang dari Teluk Ambon dan Pulau Jukung sebesar 8,71 dan 7,708 mmol/mol, dengan variasi bulanan konsentrasi Sr/Ca sebesar 6,28 - 10,24 mmol/mol untuk karang dari Teluk Ambon dan 1,005 - 10,914 mmol/mol untuk karang dari Pulau Jukung. Sampel karang dari Teluk Ambon maupun Pulau Jukung hasil analisis SSA-nyala memiliki rentang variasi konsentrasi bulanan Sr/Ca yang sangat lebar dibanding hasil ICP, yaitu sebesar 8,462 – 8,807 dan 8,45 - 8,72 mmol/mol. Hal ini diduga karena terjadinya ionisasi sebagian Sr maupun Ca dalam nyala SSA.

Kata kunci: SSA-nyala, karang, rasio Sr/Ca

I. PENDAHULUAN

Karang jenis Scleractinian seperti *Porites* sp tersebar hampir di semua perairan tropis dangkal, bersifat sangat sensitif terhadap perubahan lingkungan hidupnya. Pada setiap lapisan pertumbuhannya, karang akan menyimpan unsur-unsur kimia yang merekam sifat fisik habitatnya saat itu. Unsur-unsur tersebut akan terperangkap dalam lapisan skeleton karang, dan akan ditutupi oleh lapisan selanjutnya (Al-rousan *et al.*, 2007). Oleh karena itu karang jenis scleractinian dipercaya sebagai material yang dapat digunakan untuk merekonstruksi kejadian di masa lampau seperti iklim, nutrient bahkan pencemaran (Weber, 1973; Montagna, 2006; Chen *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2013; Cahyarini *et al.*, 2014; Yoshioka *et al.*, 2016). Pertumbuhan karang merupakan proses pengendapan kalsium dalam bentuk kalsium biogenik karbonat karang dan sangat dipengaruhi oleh suhu air laut (Weber, 1973). Oleh karena itu rasio konsentrasi stronsium dibanding kalsium dipercaya dapat digunakan untuk menggambarkan suhu permukaan laut pada masa lampau.

Pengukuran konsentrasi Sr dan Ca pada karang umumnya dilakukan dengan instrumen ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Alat ini memiliki sensitifitas yang tinggi sehingga hanya memerlukan sedikit sampel (Mohammed *et al.*, 2016), selain itu ICP juga mampu mengukur banyak unsur secara simultan. Namun, bila unsur yang diukur terlampau banyak, maka performa ICP akan mengalami penurunan. Selain itu ketersediaan ICP juga sangat terbatas, terutama di Indonesia. Di sisi lain, SSA (Spektrofotometer Serapan Atom) merupakan alat yang paling umum digunakan untuk mengukur konsentrasi berbagai unsur (Zhao *et al.*, 2015) termasuk Sr dan Ca dan ketersediaannya di Indonesia pun cukup banyak.

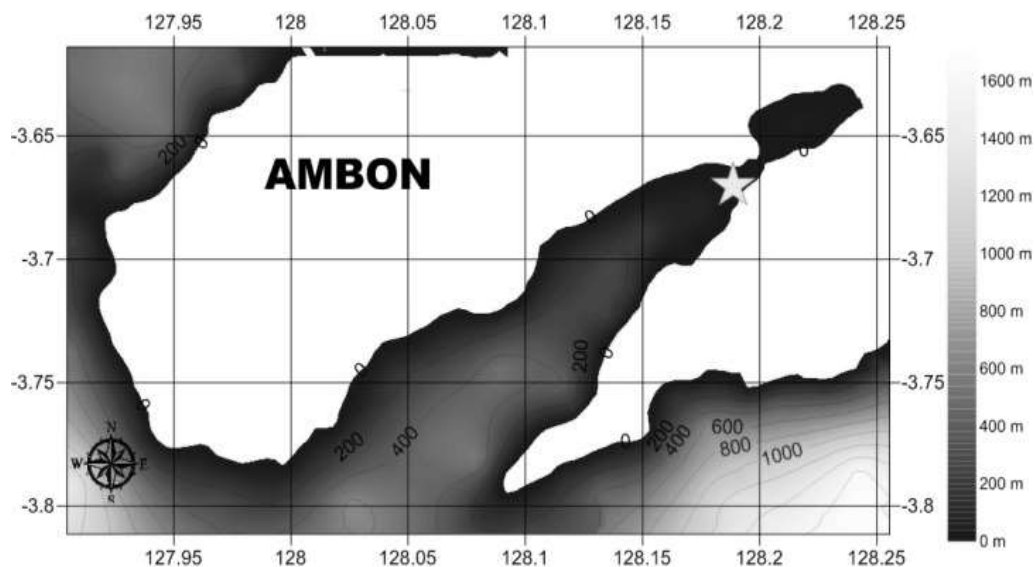
Tujuan penelitian ini adalah melakukan evaluasi hasil analisis konsentrasi unsur stronsium dan kalsium pada karang dengan

SSA (Spektrofotometer Serapan Atom) serta membandingkan hasil pengukuran rasio Sr/Ca karbonat (CaCO_3). Kalsium (Ca) dan stronsium (Sr) merupakan unsur dengan golongan yang sama yaitu II B. Pada kondisi tertentu Sr dapat mengendap sebagai stronsium karbonat (SrCO_3) dan terinkorporasi dalam biogenik karbonat karang. Pengendapan Sr dan Ca dalam biogenik karbonat karang sangat dipengaruhi oleh suhu air laut (Weber, 1973). Rasio stronsium dibanding kalsium (Sr/Ca) dalam karang inilah yang banyak digunakan sebagai alat (*proxy*) untuk merekonstruksi suhu permukaan laut pada masa lampau (Cahyarini *et al.*, 2008; Cahyarini *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2010; Sayani *et al.*, 2011).

II. METODE PENELITIAN

Tiga sampel karang jenis *Porites* diambil dari perairan Teluk Ambon, Maluku dan Pulau Jukung, Kepulauan Seribu. Lokasi pengambilan sampel di Teluk Ambon ditunjukkan pada Gambar 1. Prosedur awal preparasi sampel karang dari Teluk Ambon seperti pencucian dan foto rontgen untuk mengetahui struktur skeleton karang dan lapisan pertumbuhannya telah dilakukan oleh Corvianawatie *et al.* (2015). *Subsampling* karang dari Teluk Ambon dilakukan untuk mendapatkan sampel bubuk karang di sepanjang lintasan pertumbuhan. *Subsampling* dilakukan dengan bor tangan berukuran mata bor 1 mm untuk memperoleh resolusi data bulanan. Hasil dari proses pengeboran ini adalah 64 sampel bubuk karang.

Konsentrasi Sr dan Ca pada bubuk karang ditentukan dengan menggunakan metode Spektrofotometri Serapan Atom Nyala (FAAS = *Flame Atomic Adsorption Spectrophotometri*). Untuk sampel karang Teluk Ambon, sebanyak 12 mg bubuk karang didestruksi dalam 1 mL asam nitrat 2% (v/v) kemudian dipanaskan pada suhu 75°C selama 12 jam untuk menyempurnakan proses destruksi.



Gambar 1. Lokasi pengambilan sampel karang Teluk Ambon ditandai dengan tanda bintang (Corvianawatie *et al.*, 2015).

Sampel yang telah didestruksi, disaring kemudian diencerkan dengan HNO_3 2% hingga volume 25 mL untuk mendapatkan 12 mg/L Ca. Selanjutnya adalah pengukuran konsentrasi Sr dan Ca dalam sampel. Pengukuran dilakukan dengan dua kali pengulangan dengan standar deviasi < 5%.

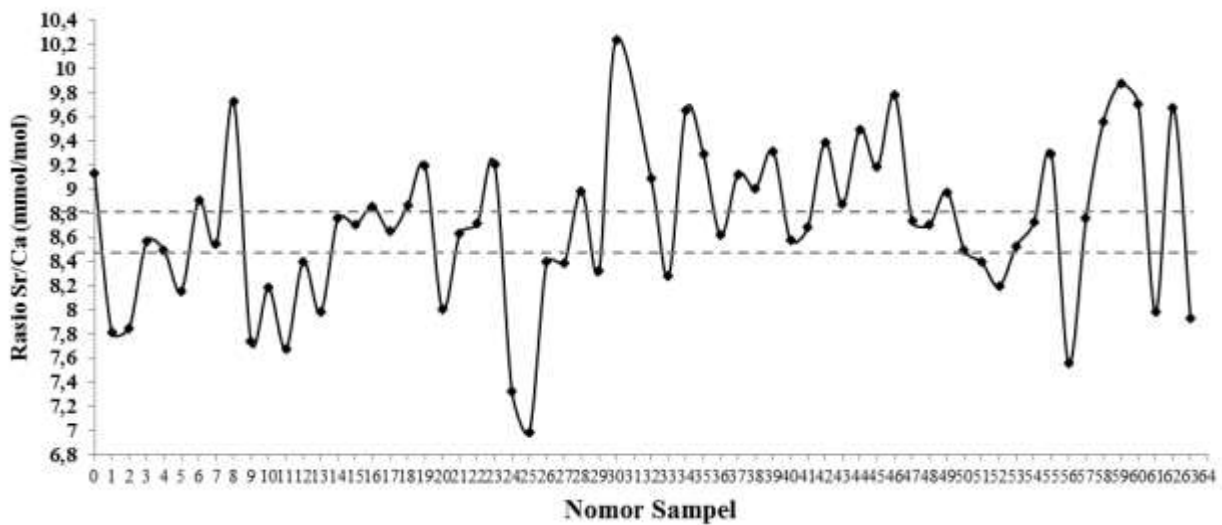
Sampel Pulau Jukung digunakan sampel dari Cahyarini *et al.* (2016). Prosedur preparasi geokimia Sr/Ca sampel karang dari Pulau Jukung mengikuti prosedur yang dilakukan oleh Cahyarini *et al.* (2016), preparasi sampel karang dilakukan dengan melarutkan sampel tertimbang dengan 1 mL asam nitrat 2% (v/v). Sampel yang telah didestruksi diambil dengan volume tertentu (tergantung pada berat bubuk karang) kemudian diencerkan dengan asam nitrat 2% (v/v) sehingga pada volume 5 mL untuk mendapatkan 8 mg/L Ca. Volume minimal yang diperlukan untuk analisis dengan SSA-nyala adalah 5 mL sehingga sampel diencerkan kembali hingga volume 25 mL. Pengukuran konsentrasi Sr dan Ca dilakukan sebanyak lima kali pengulangan standar deviasi < 5%. Limit deteksi SSA-nyala untuk Ca adalah 0,1 mg/L sedangkan untuk Sr adalah 0,05 mg/L.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karang Teluk Ambon

Sampel karang Teluk Ambon memiliki rata-rata variasi bulanan konsentrasi Sr/Ca sebesar 8,71 mmol/mol dengan nilai tertinggi 10,24 mmol/mol dan nilai terendah 6,98 mmol/mol. Sampel karang Teluk Ambon yang sama pernah dianalisis oleh Corvianawatie *et al.* (2015) dengan ICP-OES, dimana hasilnya menunjukkan variasi bulanan konsentrasi Sr/Ca berkisar antara 8,462 – 8,807 mmol/mol, dengan rata-rata 8,618 mmol/mol. Rentang nilai konsentrasi Sr/Ca hasil SSA-nyala pada sampel karang Teluk Ambon lebih lebar dari peneliti sebelumnya (Corvianawatie *et al.*, 2015) dengan ICP-EOS maupun hasil penelitian lain dengan ICP. Misalnya penelitian yang dilakukan oleh Cahyarini, *et al.* (2011), Chen *et al.* (2013), dan Bolton *et al.* (2014) yang menunjukkan nilai konsentrasi Sr/Ca sebesar 8,67; 9,91; dan 10,47 mmol/mol.

Lebarnya rentang nilai konsentrasi Sr/Ca hasil SSA-nyala jika dibandingkan dengan ICP diduga karena terjadinya ionisasi unsur Sr dan Ca dalam nyala SSA. Akibatnya tidak semua Sr dan Ca dalam sampel karang Teluk Ambon dapat terukur oleh SSA-nyala.



Gambar 2. Grafik konsentrasi Sr/Ca pada sampel karang Teluk Ambon hasil SSA-nyala (garis lurus) dan rentang konsentrasi Sr/Ca dengan ICP dari Corvianawatie *et al.* (2015) (garis putus – putus).

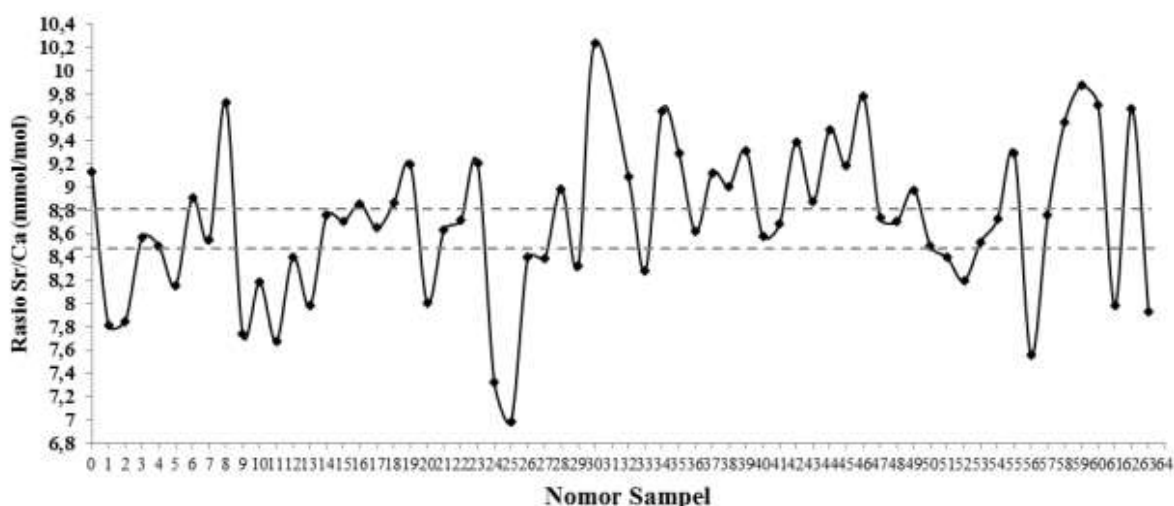
3.2. Karang Pulau Jukung

Variasi bulanan konsentrasi Sr/Ca sampel karang Pulau Jukung hasil analisis SSA-nyala berkisar antara 1,005 - 10,914 mmol/mol, dengan rata-rata 7,708 mmol/mol. Hasil analisis sampel karang Pulau Jukung dengan ICP rata-rata 8,59 mmol/mol dengan kisaran 8,45 - 8,72 mmol/mol (Cahyarini *et al.*,2016). Gambar 3 menunjukkan variasi bulanan konsentrasi Sr/Ca pada sampel karang Pulau Jukung hasil SSA-nyala. Hasil analisis SSA-nyala dibandingkan dengan hasil ICP dari Cahyarini *et al.* (2016) untuk sampel karang dari Pulau Jukung, terlihat bahwa rata-rata konsentrasi Sr/Ca hasil SSA-nyala sangat rendah (Gambar 3). Dengan nilai terendah 1,005 mmol/mol, jauh lebih rendah dari nilai terendah konsentrasi Sr/Ca hasil ICP yaitu 8.45 mmol/mol (Gambar 3). Hal ini diduga karena terjadinya ionisasi unsur Sr dan Ca dalam nyala SSA serta tidak sempurnanya proses destruksi sampel yang dilakukan tanpa pemanasan, sehingga tidak semua bubuk karang larut dalam destruktur (asam nitrat 2%).

Ionisasi unsur Sr dan Ca dalam nyala SSA yang diduga menjadi penyebab lebarnya rentang konsentrasi Sr/Ca dibandingkan hasil

ICP, dikarenakan perbedaan prinsip kerja dari kedua instrument tersebut. Cara kerja analisis unsur dengan SSA-nyala adalah penguapan larutan sampel untuk mengubah unsur target analisis menjadi atom bebas. Oleh karena itu kunci dari keberhasilan analisis dengan SSA-nyala adalah pembentukan atom bebas, atau dikenal dengan proses atomisasi. Proses atomisasi dilakukan dengan cara mengaspirasikan larutan sampel ke dalam nyala, sehingga unsur-unsur dalam sampel berubah menjadi atom bebas. Dalam nyala, sebagian besar unsur logam tetap tinggal sebagai atom netral, namun ada pula unsur yang akan tereksitasi secara termal oleh nyala dan membentuk ion. Unsur-unsur dengan energi ionisasi rendah umumnya akan tereksitasi dalam nyala.

Unsur Sr dan Ca merupakan unsur golongan II A (logam alkali tanah), dimana unsur-unsur golongan II A merupakan unsur dengan energi ionisasi yang rendah. Artinya elektron dari unsur golongan II A mudah terlepas dan membentuk kation. Dalam tabel periodik unsur, posisi stronsium berada di bawah kalsium, yang berarti bahwa energi ionisasi stronsium lebih rendah dari pada kalsium.



Gambar 3. Grafik konsentrasi Sr/Ca pada sampel karang Pulau Jukung hasil SSA-nyala (garis lurus) dan rentang konsentrasi Sr/Ca dengan ICP dari Cahyarini *et al.* (2016) (garis putus – putus).

Apabila unsur-unsur golongan II A dianalisis dengan SSA-nyala, maka saat sampel diaspirasikan ke dalam alat untuk di-kabutkan oleh nebulizer menjadi atom bebas, besar kemungkinan sebagian Sr maupun Ca akan mengalami eksitasi dan terion sesuai persamaan reaksi di bawah ini: $\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2e^-$; $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e^-$.

Keterbatasan metode SSA adalah mengenali atom bebas (dengan bilangan oksidasi 0) dan tidak mengenali ion (Arslan and Tyson, 1999), karena itu saat sebagian Sr terionisasi menjadi Sr^{2+} maka hanya Sr yang tidak mengalami ionisasi saja yang dapat dibaca oleh SSA-nyala. Hal yang sama juga terjadi pada Ca, akibatnya tidak semua Sr maupun Ca dalam sampel terukur oleh alat. Jumlah Sr maupun Ca yang terion pada suhu nyala yang tinggi (2300 – 2600 °C) tidak dapat diketahui. Hal inilah yang mengakibatkan besarnya rentang konsentrasi Sr/Ca dari hasil analisis SSA-nyala dibandingkan dengan hasil ICP. Pada ICP, ionisasi unsur Sr dan Ca terhambat oleh adanya plasma, yaitu campuran dari ion positif (Argon) dan negatif (elektron) dengan suhu yang tinggi. Sehingga semua Sr maupun Ca dalam sampel dapat teranalisis dengan ICP.

IV. KESIMPULAN

Rentang konsentrasi Sr/Ca pada sampel karang Teluk Ambon hasil SSA nyala menunjukkan nilai yang lebih besar jika dibandingkan dengan hasil ICP-EOS. Besarnya rentang konsentrasi Sr/Ca hasil analisis SSA nyala diduga karena terjadinya ionisasi unsur Sr dan Ca dalam nyala SSA. Hasil analisis konsentrasi Sr/Ca dengan SSA nyala pada sampel karang Pulau Jukung menunjukkan rentang nilai yang jauh lebih besar dari hasil ICP. Selain disebabkan oleh ionisasi yang terjadi pada unsur Sr dan Ca dalam nyala SSA, proses destruksi yang tidak sempurna diduga menjadi penyebab besarnya rentang konsentrasi Sr/Ca hasil SSA nyala.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Puslit Laut Dalam LIPI atas ijin nya untuk melakukan magang penelitian dan juga Puslit Geoteknologi LIPI atas kesempatan dalam magang riset di lab. AAS dan Lab. mikropreparasi Puslit Geoteknologi LIPI. Terimakasih pada kegiatan penelitian Kep. Seribu PuslitGeoteknologi LIPI No 4408.001.014.H DIPA No 079.01.2.017152/2016.

Tidak lupa terima kasih juga untuk penelaah (anonim) atas masukan dan koreksinya.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-rousan, S.A., R.N. Al-Shloul, F.A. Al-Horani, and A.H. Abu-Hilal. 2007. Heavy metal contents in growth bands of porites corals: Record of anthro-pogenic and human developments from the Jordanian gulf of aqaba. *Marine Pollution Bulletin*, 54:1912–22.
- Arslan, Z. and J.F. Tyson. 1999. Determination of calcium, magnesium and strontium in soil by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 50:929-937.
- Bolton, A., N.F. Goodkin, K. Huguen, D.R. Ostermann, S.T. Vo, and H.K. Phan. 2014. Paired porites coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ from the Western South China Sea: Proxy calibration of sea surface temperature and precipitation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 410:233–43.
- Cahyarini, S.Y. 2011. Rekonstruksi suhu permukaan laut periode 1993 - 2007 berdasarkan analisis kandungan Sr / Ca koral dari wilayah Labuan Bajo , Pulau Simeulue. *Indonesian J. on Geoscience*, 6(3):129–34.
- Cahyarini, S.Y., M. Pfeiffer, and W-Chr. Dullo. 2009. Improving SST reconstructions from coral Sr/Ca records: Multiple corals from Tahiti (French Polynesia). *International J. of Earth Sciences*, 98(1):31–40.
- Cahyarini, S.Y., M. Pfeiffer, I.S. Nurhati, E. Aldrian, W-Chr. Dullo, and S. Hetzinger. 2014. Twentieth century sea surface temperature and salinity variations at Timor inferred from paired coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca measurements. *J. of Geophysical Research: Oceans*, 119(7):4593–4604.
- Cahyarini, S.Y., M. Pfeiffer, O. Timm, W-Chr. Dullo, and D.G. Schonberg. 2008. Reconstructing seawater $\delta^{18}\text{O}$ from paired coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca ratios: Methods, error analysis and problems, with examples from Tahiti (French Polynesia) and Timor (Indonesia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12):41–53.
- Cahyarini, S.Y., J. Zinke, S. Troeltra, E. Aldrian, and B.W. Hoeksema. 2016. Coral Sr/Ca-based sea surface temperature and air temperature variability from the inshore and offshore corals in the Seribu Islands, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*, 3(4):57-67 (doi 10.1016/j. marpolbul.2016.04. 052).
- Chen, T., K. Yu, and T. Chen. 2013. Sr/Ca-sea surface temperature calibration in the coral Porites Lutea from subtropical Northern South China Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 392(164):98–104.
- Chen, T., K. Yu, S. Li, G. J. Price, Q. Shi, and G. Wei. 2010. Heavy metal pollution recorded in Porites corals from Daya Bay, Northern South China Sea. *Marine Environmental Research*, 70:318–26.
- Corvianawatie, C., S.Y. Cahyarini, and M. R. Putri. 2015. The effect of changes in sea surface temperature on linear growth of Porites coral in Ambon Bay. The 5th International Conference on Mathematics and Natural Sciences (September). 34-56pp.
- Mohammaed, H., S. Sadeek, A.R. Mahmoud, and D. Zaky. 2016. Comparison of AAS, EDXRF, ICP-MS and INAA performance for determination of selected heavy metals in HFO ashes. *Microchemical J.*, 128:1-6.
- Montagna, P. 2006. Phosphorus in cold-water corals as a proxy for seawater nutrient. *Chemistry Science*, 312:17–91.
- Sayani, H.R., K.M. Cobb, A.L. Cohen, W. C. Elliott, I.S. Nurhati, R.B. Dunbar, K.

- A. Rose, and L.K. Zaunbrecher. 2011. Effects of diagenesis on paleoclimate reconstructions from modern and young fossil corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21):61–73.
- Weber, J.N. 1973. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37:83–90.
- Yoshioka, R.M., C.J.S. Kim, A. Tracey, R. Most, and C.D. Harvell. 2016. Linking sewage pollution and water quality to spatial patterns of *Porites* Lobata growth anomalies in Puakō, Hawai'i, 104:313–21.(doi:10.1016/j.marpolbul.2016.01.002)
- Zhao, S.I., F.S. Chen, J. Zhang, S.B. Ren, H.D. Liang, and S.S. Li. 2015. On-line flame AAS determination of traces Cd (II) and Pb (II) I water samples using thiolfunctionalized SBA-15 as solid phase extraction. *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, 27:362-367.
- Diterima : 19 Januari 2017*
Direview : 22 Februari 2017
Disetujui : 20 Mei 2017

