

**PENERAPAN DAN PERBANDINGAN METODE KURVA KALIBRASI,
ADISI STANDAR TUNGGAL DAN STANDAR BERGANDA UNTUK
ANALISIS MANGAN DI PELABUHAN PAOTERE DENGAN
SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM**

AHMAD FAISAL DARWIS

H031191051



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR**

2023

**PENERAPAN DAN PERBANDINGAN METODE KURVA KALIBRASI,
ADISI STANDAR TUNGGAL DAN STANDAR BERGANDA UNTUK
ANALISIS MANGAN DI PELABUHAN PAOTERE DENGAN
SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar sarjana sains*

Oleh :

AHMAD FAISAL DARWIS

H031191051



MAKASSAR

2023

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**PENERAPAN DAN PERBANDINGAN METODE KURVA KALIBRASI,
ADISI STANDAR TUNGGAL DAN STANDAR BERGANDA UNTUK
ANALISIS MANGAN DI PELABUHAN PAOTERE DENGAN
SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM**

Disusun dan diajukan oleh:

AHMAD FAISAL DARWIS

H031191051

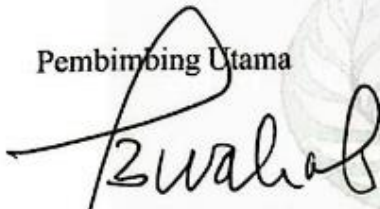
Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana
Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Hasanuddin

Pada tanggal 9 Oktober 2023

dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Pembimbing Utama


Prof. Dr. Abd Wahid Wahab, M.Sc
NIP. 19490827 197602 1 001

Menyetujui,

Pembimbing Pertama


Bulkis Musa, S.Si, M.Si
NIP. 19900905 2020122 011

Ketua Program Studi


Dr. St. Fauziah, M.Si
NIP. 197202021999032002



PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ahmad Faisal Darwis

NIM : H031191051

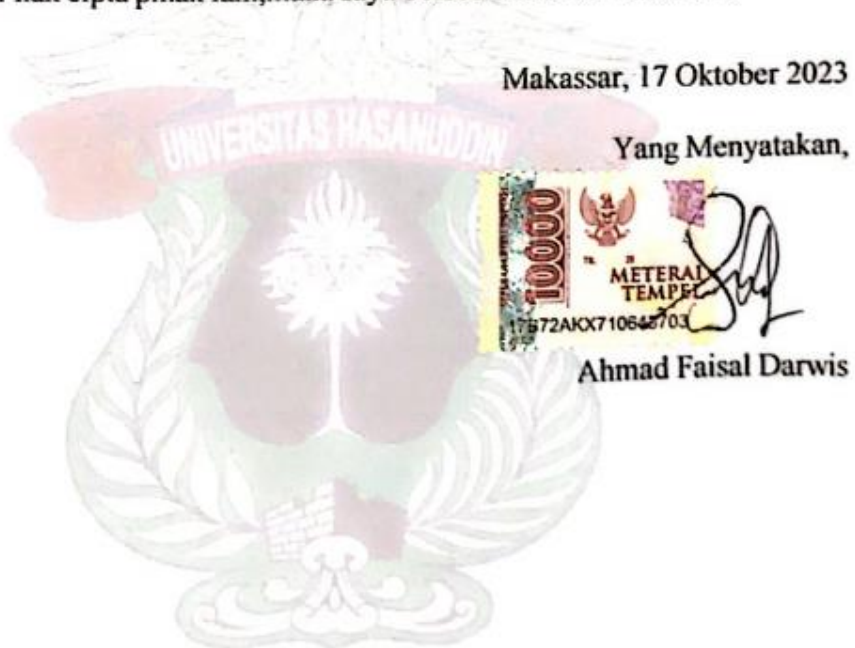
Program Studi : Kimia

Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul “Penerapan Dan Perbandingan Metode Kurva Kalibrasi, Adisi Standar Tunggal Dan Standar Berganda Untuk Analisis Mangan Di Pelabuhan Paotere Dengan Spektrofotometri Serapan Atom” adalah karya saya sendiri dan tidak melanggar hak cipta pihak lain. Apabila dikemudian hari terbukti bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini adalah hasil karya orang lain yang saya pergunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 17 Oktober 2023

Yang Menyatakan,



Ahmad Faisal Darwis

LEMBAR PERSEMBAHAN

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Skripsi ini saya persembahkan kepada diri saya sendiri, orang tua, keluarga besar, dan untuk semua orang yang telah mendukung, membantu, dan memotivasi saya



PRAKATA

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas berkat, rahmat, dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“Penerapan Dan Perbandingan Metode Kurva Kalibrasi, Adisi Standar Tunggal Dan Standar Berganda Untuk Analisis Mangan Di Pelabuhan Paotere Dengan Spektrofotometri Serapan Atom”** sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana disusun berdasarkan hasil penelitian di Laboratorium Kimia Analitik Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.

Shalawat serta salam penulis hantarkan kepada baginda Rasulullah SAW yang menjadi inspirasi dan sumber tauladan bagi ummat manusia dalam menjalani kehidupan di dunia maupun akhirat. Penyusunan ini tidak lepas dari berbagai macam hambatan serta rintangan, namun Alhamdulillah penulis dapat melaluinya berkat bimbingan dan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih dan penghargaan setinggi-tingginya kepada :

1. Ketua dan Sekretaris Departemen Kimia, Ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** dan Ibu **Dr. Nur Umriani Permatasari, M.Si** serta seluruh Dosen Kimia yang telah memberikan banyak ilmunya kepada penulis dan Staf Departemen Kimia yang telah banyak membantu penulis.
2. Bapak **Prof. Dr. Abd. Wahid Wahab, M.Sc** selaku pembimbing utama dan Ibu **Bulkis Musa, S.Si, M.Si** selaku pembimbing pertama yang senantiasa meluangkan waktunya, tenaga dan pikiran dalam membimbing dan mengarahkan penulis dalam menyelesaikan skripsi.

3. Bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si** dan **Prof. Dr. Indah Raya, M.Si.** sebagai penguji yang telah memberkan banyak saran demi perbaikan skripsi ini.
4. Seluruh kepala Laboratorium di departemen kimia FMIPA Unhas, serta kepala laboratorium Kimia Dasar, Biologi Dasar, dan Fisika Dasar.
5. Seluruh analis di jurusan Kimia FMIPA Unhas atas segala fasilitas dan bantuan yang telah diberikan terkhusus Kak **Fibiyanti** yang telah berkontribusi banyak dalam penyusunan skripsi penulis serta bimbingan, saran, fasilitas, dan kemudahan semasa meneliti.
6. Keluarga tercinta, terkhusus kepada ayahanda **H. Darwis** dan ibunda **Hj. Khaerani Kadir** yang telah menyayangi, mencintai dan mendukung serta mendoakan penulis mulai dari penulis dalam kandungan hingga beranjak dewasa. Terima kasih yang sebesar-besarnya untuk kedua orang tua penulis yang telah menafkahi dan membiayai pendidikan hingga sampai di bangku perkuliahan, sehingga penulis dapat menyelesaikan jenjang pendidikan perguruan tinggi tanpa kekurangan sesuatu apapun. Untuk kakak tercinta **Darmawan dan Rifky Rizaldy** terima kasih karena selalu ada untuk memberikan motivasi dan dukungan biaya selama kuliah.
7. Untuk yang telah menemani penulis mulai dari maba hingga saat ini, *syukuran jazakallahu khairan untuk* **UKM LDK MPM Unhas.**
8. Rekan bermain badminton, Chemchem.
9. Rekan-rekan peneliti Laboratorium Kimia Analitik.
10. Teman-teman kimia 2019, kakak kimia 2017 dan 2018 serta adik 2020 dan 2021.

11. Serta terima kasih kepada pihak-pihak lain yang telah memberikan bantuan secara langsung ataupun tidak langsung, yang tidak sempat untuk penulis sebutkan satu per satu.

Atas segala kebaikan yang telah diberikan oleh berbagai pihak, penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada mereka. Penulis sadar bahwa masih banyak kekurangan dalam tulisan ini, maka penulis mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun dalam perbaikan dan penyempurnaannya. Akhir kata penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan bagi pihak-pihak yang berkepentingan.



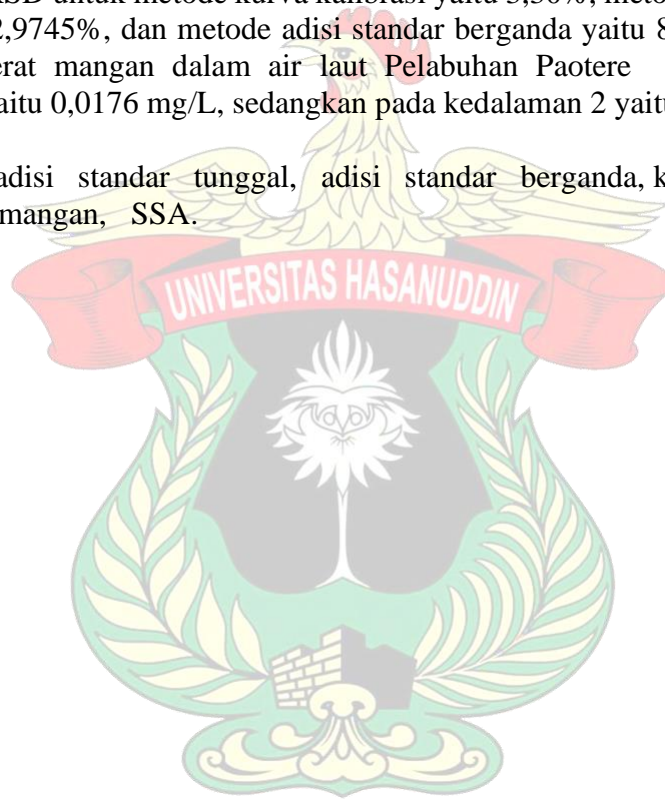
Makassar, 15 September 2023

Ahmad Faisal Darwis

ABSTRAK

Penerapan dan perbandingan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal dan standar berganda untuk analisis mangan di pelabuhan paotere dengan spektrofotometri serapan atom. Konsentrasi mangan yang didapatkan dalam air laut buatan menggunakan metode kurva kalibrasi sebesar 0,2885 mg/L, metode adisi standar tunggal sebesar 0,114 mg/L, dan metode adisi standar berganda sebesar 0,2235 mg/L. Koefisien korelasi dari tiap metode berada pada rentang 0,995-1. Analisis LoD dan LoQ, nilai limit deteksi dan limit kuantitasi dari alat SSA untuk analisis logam berat timbal yaitu 0,0275 mg/L dan 0,0878 mg/L. Hasil uji presisi dilakukan dengan membandingkan $\%RSD \leq 2/3CV$ Horwitz dimana didapatkan $\%RSD$ untuk metode kurva kalibrasi yaitu 3,30%, metode adisi standar tunggal yaitu 2,9745%, dan metode adisi standar berganda yaitu 8,4035%. Kadar dari logam berat mangan dalam air laut Pelabuhan Paotere Makassar pada kedalaman 1 yaitu 0,0176 mg/L, sedangkan pada kedalaman 2 yaitu 0,0304 mg/L.

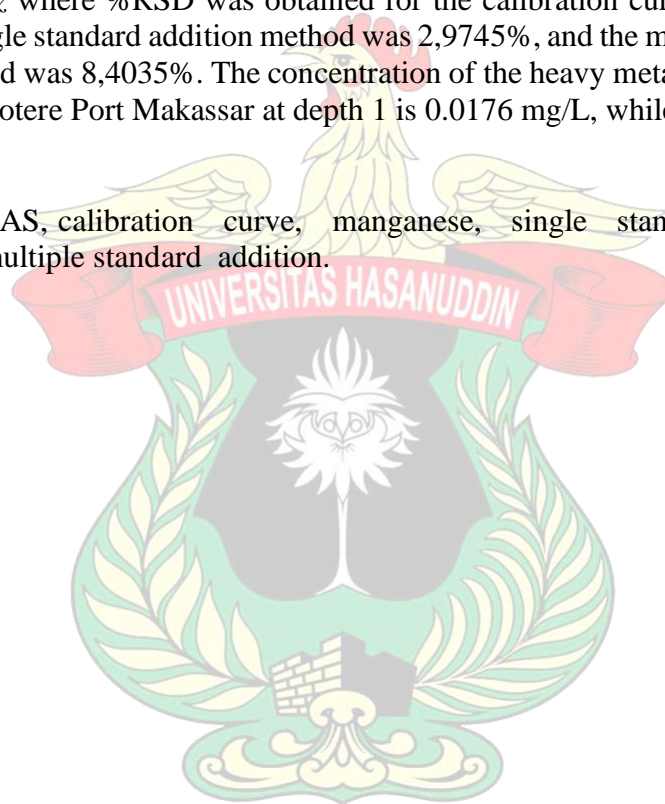
Kata Kunci : adisi standar tunggal, adisi standar berganda, kurva kalibrasi, mangan, SSA.



ABSTRACT

The application and comparison of calibration curve methods, single standard addition and multiple addition for manganese heavy metal analysis at Paotere port Makassar has been carried out using the Atomic Absorption Spectrophotometer. The concentration obtained using the calibration curve method was 0,2885 mg/L, the single standard addition method was 0,114 mg/L, and the multiple standard addition method was 0,2235 mg/L. The correlation coefficient of each method is in the range of 0.995-1. LoD and LoQ analysis, detection limit values and quantitation limits from AAS tools for lead heavy metal analysis are 0,0275 mg/L and 0,0878 mg/L. The results of the precision test were carried out by comparing $\%RSD < 2/3CV_{Horwitz}$ where $\%RSD$ was obtained for the calibration curve method was 3,30%, the single standard addition method was 2,9745%, and the multiple standard addition method was 8,4035%. The concentration of the heavy metal manganese in sea water at Paotere Port Makassar at depth 1 is 0.0176 mg/L, while at depth 2 it is 0.0304 mg/L.

Keywords : AAS, calibration curve, manganese, single standard addition, multiple standard addition.



DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA	v
ABSTRAK	viii
<i>ABSTRACT</i>	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xvi
BAB I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	6
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	6
1.4 Manfaat Penelitian	7
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Logam Mangan (Mn)	8
2.1.1 Toksisitas Logam Mn	10
2.1.2 Pencemaran Lingkungan oleh Logam Mn.....	11
2.2 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)	12
2.2.1 Instrumentasi SSA	13
2.3 Metode Penentuan Konsentrasi	17
2.3.1 Kurva Kalibrasi.....	17

2.3.2 Adisi Standar.....	18
2.3.2.1 Adisi Standar Tunggal.....	19
2.3.2.2 Adisi Standar Berganda.....	19
2.4 Validasi dan Perbandingan Metode	20
2.4.1 Linearitas	20
2.4.2 LoD dan LoQ	21
2.4.3 Presisi.....	23

BAB III. METODE PENELITIAN

3.1 Bahan Penelitian.....	25
3.2 Alat Penelitian	25
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian	25
3.4 Prosedur Penelitian.....	25
3.4.1 Penentuan Titik Pengambilan Sampel.....	25
3.4.2 Pembuatan Air Laut Buatan	26
3.4.3 Pengambilan Sampel Air.....	26
3.4.4 Preparasi Air Laut Buatan dan Sampel Air	27
3.4.5 Pembuatan Larutan Standar Mn.....	27
3.4.5.1 Pembuatan Larutan Intermediet Mn 50 mg/L	27
3.4.5.2 Pembuatan Larutan Baku Standar Mn 10 mg/L.....	27
3.4.5.3 Pembuatan Larutan Baku Kerja Mn Metode Kurva Kalibrasi	28
3.4.5.4 Pembuatan Larutan Baku Kerja Mn Metode Adisi Tunggal	28

3.4.5.5 Pembuatan Larutan Baku Kerja Mn Metode Adisi Berganda	28
3.4.6 Pembuatan Larutan Blanko	28
3.4.7 Analisis Kadar Logam Menggunakan SSA	29
3.4.7.1 Analisis Kadar Logam Mn Metode Kurva Kalibrasi	29
3.4.7.2 Analisis Kadar Logam Mn Metode Adisi Standar Tunggal.....	30
3.4.7.3 Analisis Kadar Logam Mn Metode Adisi Standar Berganda.....	30
3.4.8 Validasi Metode	31
3.4.8.1 Linearitas	31
3.4.8.2 LoD dan LoQ.....	31
3.4.8.3 Uji Presisi	32
BAB IV. PEMBAHASAN	
4.1 Penentuan Kadar Logam Mn Menggunakan SSA	34
4.2 Analisis Validasi Metode	38
BAB V. PENUTUP	
5.1 Kesimpulan	49
5.2 Saran	49
DAFTAR PUSTAKA	50
LAMPIRAN.....	55

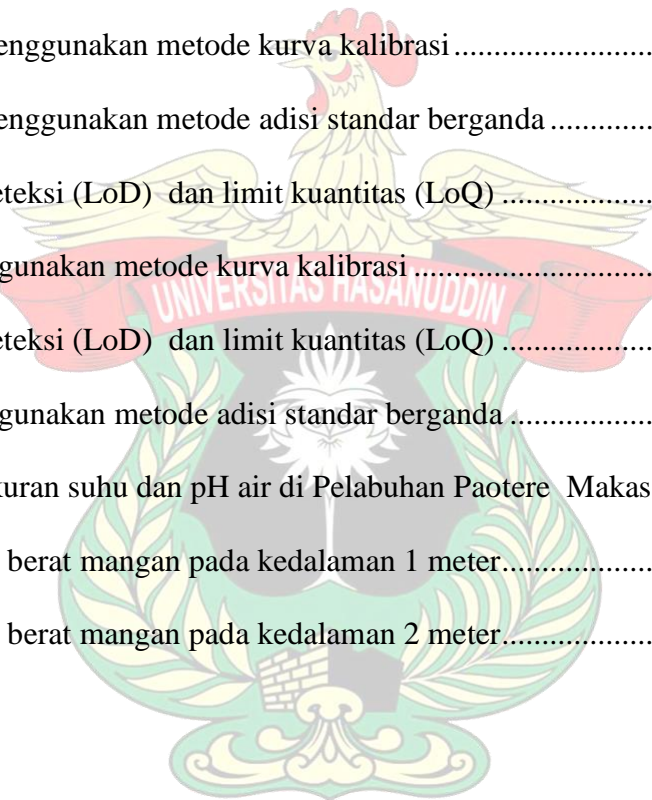
DAFTAR GAMBAR

Gambar	halaman
1. Logam Mn	9
2. Skema rangkaian alat SSA	13
3. Lampu katoda berongga	14
4. Peta lokasi pengambilan sampel.....	26
5. Lokasi pengambilan sampel	13
6. Proses pembuatan larutan standar dan preparasi sampel.....	14
7. Proses injeksi larutan standar dan sampel	26



DAFTAR TABEL

Tabel	halaman
1. Hasil pengukuran suhu, pH dan salinitas air laut buatan	34
2. Analisis kadar mangan menggunakan metode kurva kalibrasi	35
3. Analisis kadar mangan menggunakan metode adisi standar tunggal	36
4. Analisis kadar mangan menggunakan metode adisi standar berganda .	36
5. Linearitas menggunakan metode kurva kalibrasi	38
6. Linearitas menggunakan metode adisi standar berganda	39
7. Nilai limit deteksi (LoD) dan limit kuantitas (LoQ)	41
8. Presisi menggunakan metode kurva kalibrasi	42
9. Nilai limit deteksi (LoD) dan limit kuantitas (LoQ)	44
10. Presisi menggunakan metode adisi standar berganda	44
11. Hasil pengukuran suhu dan pH air di Pelabuhan Paotere Makassar	45
12. Kadar logam berat mangan pada kedalaman 1 meter.....	47
13. Kadar logam berat mangan pada kedalaman 2 meter.....	47



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema kerja penelitian	56
2. Bagan kerja.....	57
3. Perhitungan.....	65



DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Simbol/Singkatan	Arti
LoD	<i>Limit of Detection</i>
LoQ	<i>Limit of Quality</i>
SSA	Spektrofotometri Serapan Atom
PE	Polietilen



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran logam berat merupakan salah satu permasalahan utama ekosistem perairan. Kontaminasi logam berat pada ekosistem perairan didominasi oleh aktivitas industri, limbah domestik dan aktivitas manusia lainnya. Hal ini dapat memberikan dampak yang buruk terhadap biota laut maupun terhadap manusia (Riska dkk., 2022). Wilayah perairan dengan potensi cemaran logam terbesar diantaranya adalah sungai dan laut. Sejumlah penelitian melaporkan bahwa terjadi peningkatan aktivitas industri dan aktivitas antropogenik penduduk di wilayah perairan laut yang berkaitan dengan perekonomian dan kesejahteraan hidup. Salah satu sentral aktivitas penduduk tersebut berada di daerah pelabuhan (Yusal dan Hasyim, 2022).

Pelabuhan Paotere merupakan salah satu pelabuhan tersibuk dan terpadat di Kota Makassar dengan berbagai aktivitas diantaranya bongkar muat kapal perikanan dan rutinitas masyarakat di area pelabuhan dan sekitarnya. Hal ini berpotensi terhadap pencemaran lingkungan terutama logam berat. Pembuangan limbah bahan bakar yang berasal dari kapal, perbaikan kapal, dan limbah domestik rumah tangga dapat menghasilkan kontaminasi logam berat ke air laut mulai dari toksisitas tertinggi hingga terendah diantaranya merkuri (Hg), kadmium (Cd), timbal (Pb), arsen (As), tembaga (Cu), dan seng (Zn), kromium (Cr), nikel (Ni), kobalt (Co), mangan (Mn) dan besi (Fe) (Fahrudin dkk., 2020).

Mangan (Mn) merupakan logam transisi berwarna putih keabu-abuan dan termasuk dalam kategori logam berat karena memiliki berat jenis $>5 \text{ g/cm}^3$. Logam Mn dapat terlarut dalam air karena reaksi biologis pada kondisi reduksi atau anaerobik dan dapat terakumulasi dalam sedimen dan biota melalui proses biokonsentrasi dan bioakumulasi (Nugraha, 2009). Dalam kadar yang cukup tinggi, Mn dapat bersifat racun (*toxic*) bagi organisme. Air yang terkontaminasi dengan Mn dapat menimbulkan rasa dan bau logam yang amis serta warna yang cenderung kecoklatan (Awliahasanah dkk., 2021).

Pada perairan dengan kondisi anaerob akibat dekomposisi bahan organik dengan konsentrasi yang tinggi, Mn^{4+} pada senyawa mangan dioksida mengalami reduksi menjadi Mn^{2+} yang bersifat larut. Mn^{2+} berikatan dengan nitrat, sulfat, dan klorida dan larut dalam air. Keberadaan mangan di air laut umumnya dalam bentuk mangan klorida (MnCl_2). Konsentrasi ambien Mn pada air laut berkisar antara 0,0004 – 0,01 mg/L dengan rata-rata konsentrasi sebesar 0,002 mg/L (Williams dkk., 2012). Konsentrasi ini dapat berbeda bergantung pada kedalaman air laut terhadap permukaan. Hulten dkk. (2016) melaporkan dalam studinya bahwa semakin dekat dengan permukaan laut konsentrasi Mn terlarut semakin tinggi. Hingga kedalaman 0-500 m, rentang konsentrasi antara 0,5-2 nmol/kg (0,000028-0,0001 mg/L; $1 \text{ nmol/kg} = 5,63 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$). Pada kedalaman $>500 \text{ m}$ konsentrasi Mn pada air laut relatif homogen. Tingginya konsentrasi Mn pada permukaan air laut diantaranya disebabkan oleh kombinasi fotoreduksi dan sumber pada laut bagian atas diantaranya debu, sedimen, sungai, dan aktivitas industri sekitar laut (Van Hulten dkk., 2016).

Batas toleransi atau ambang batas kandungan Mn yang diperbolehkan pada air laut oleh *EPA's water quality standards (WQS)* (Indra dkk., 2020) sebesar 0,1

ppm (0,1 mg/L). Kandungan Mn pada air yang dijadikan sebagai kebutuhan konsumsi harus berada pada rentang 0,03-0,04 mg/L (WHO, 2004). Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 2 tahun 2023 bahwa nilai maksimum Mn yang dipersyaratkan untuk kualitas air yang aman adalah maksimum 0,1 mg/L.

Sejumlah penelitian melaporkan adanya indikasi pencemaran pada air laut di perairan Indonesia akibat adanya kontaminasi Mn. Studi yang dilakukan oleh Indra dkk. (2020) melaporkan bahwa analisis spasial dari 12 stasiun menunjukkan adanya kontaminasi oleh logam berat Mn dengan konsentrasi melewati standar baku mutu yang telah ditentukan oleh EPA WQS 1972. Dilaporkan pula oleh Wijaya dkk. (2018) bahwa kontaminasi Mn pada wilayah laut sekitar pelabuhan lebih besar dibandingkan dengan lokasi pembanding (jarak lebih jauh). Berdasarkan hal tersebut diperoleh informasi bahwa tingginya kontaminasi Mn pada sejumlah wilayah perairan laut di Indonesia diduga karena adanya peningkatan aktivitas antropogenik.

Analisis dalam bidang kimia analitik dapat dilakukan secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis kuantitatif menekankan pada komposisi atau jumlah unsur dalam suatu bahan menggunakan sejumlah instrumen diantaranya adalah spektrofotometri serapan atom (SSA). Spektrofotometri serapan atom merupakan prosedur spektro-analitik kuantitatif untuk mendeterminasi elemen kimia tertentu menggunakan prinsip absorpsi radiasi optikal dengan atom bebas pada tingkat energi dasar (*ground state*) (Rahman dkk., 2019). Spektrofotometri serapan atom dapat digunakan dalam menganalisis suatu unsur dalam suatu sampel diantaranya adalah logam dengan menggunakan beberapa metode. Keunggulan alat SSA ini bersifat sangat spesifik dan akurat dalam

mengidentifikasi suatu unsur (logam) walaupun dengan kuantitas mikro (*trace*) atau yang lebih kecil lagi (*ultratrace*). Selain itu, SSA merupakan alat identifikasi yang sederhana (tidak memerlukan pemisahan unsur logam pada sampel) dengan biaya relatif murah. Pengukuran dengan SSA dapat langsung dibaca dengan tingkat sensitifitas yang tinggi (Effendi dkk., 2014).

Dalam penggunaan SSA, terdapat sejumlah metode yang dapat diterapkan diantaranya yang paling umum adalah metode kurva kalibrasi dan adisi standar. Metode kurva kalibrasi adalah metode yang digunakan dalam menentukan suatu konsentrasi elemen kimia tertentu yang sifatnya belum diketahui melalui proses kalibrasi terhadap standar dari konsentrasi yang telah diketahui (Kafesa dkk., 2022). Pada metode ini masih terdapat kelemahan yaitu tidak mampu meminimalisir atau mengatasi efek matriks (adanya pengaruh ion-ion lain) dalam sampel yang dianalisis sehingga diperlukan metode alternatif lain untuk mengatasi hal tersebut. Salah satu metode yang biasa digunakan adalah metode adisi standar. Metode adisi standar merupakan metode kuantitatif dengan cara menambahkan larutan standar dengan konsentrasi tertentu yang telah diketahui ke dalam sampel target yang ingin dianalisis yang diduga menghasilkan efek matriks (yakni mengandung beberapa komponen) (Rialto dkk., 2020).

Metode adisi standar mempunyai beberapa keunggulan diantaranya mengatasi efek matriks yang dapat menurunkan sensitifitas dalam pembacaan hasil pengukuran yang berbeda dengan nilai sebenarnya dan mengatasi *recovery rates* (nilai observasi/nilai referensi), tidak memerlukan blanko (matriks pengganti) untuk kuantifikasi unsur pada sampel, dan kuantifikasi dapat tetap

dilakukan meskipun standar internal (SI) yang sesuai tidak tersedia (Hasegawa dkk., 2021). Metode adisi standar terdapat dua macam yaitu metode adisi standar tunggal dan adisi standar berganda. Metode adisi standar tunggal merupakan penambahan satu larutan standar yang konsentrasinya telah diketahui dengan pasti. Metode ini mempunyai kelebihan yaitu dapat menghemat waktu dan menghemat bahan kimia. Metode adisi standar berganda merupakan penambahan lebih dari satu larutan standar yang konsentrasinya telah diketahui dengan pasti. Metode ini mempunyai kelebihan yaitu ketelitian dan ketepatannya lebih dapat dipercaya (Listantia, 2020).

Beberapa metode yang telah dijelaskan di atas memiliki hasil yang bervariasi terhadap penggunaannya dalam mengukur perbandingan konsentrasi Mn menggunakan SSA. Sulistyaningrum dkk. (2015) membuktikan bahwa metode kurva kalibrasi memberikan hasil yang lebih tinggi untuk pengukuran analit logam berat dibandingkan adisi standar. Adapun penelitian yang dilakukan oleh Selpiana dkk. (2016) dan Sean dkk. (2022) membuktikan bahwa terdapat perbedaan hasil pengukuran konsentrasi menggunakan kedua metode dimana metode adisi standar memiliki hasil parameter analitik (nilai akurasi, presisi, LoD, LoQ, dan koefisien korelasi) lebih bagus dibandingkan metode kurva kalibrasi. Meskipun demikian, Emilia dkk. (2021) melaporkan bahwa meskipun nilai pengukuran berbeda, namun secara statistik tidak ada perbedaan yang signifikan antara kedua metode tersebut.

Berdasarkan sejumlah uraian penjelasan di atas, maka dilakukanlah studi perbandingan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal dan adisi standar berganda untuk analisis logam berat Mn dengan cara spektrofotometri serapan atom pada sampel air laut di wilayah perairan Pelabuhan Paotere, Kota Makassar.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. bagaimana perbandingan hasil analisis kadar logam Mn menggunakan alat SSA berdasarkan metode kurva kalibrasi, metode adisi standar tunggal, dan metode adisi standar berganda pada sampel air laut buatan?
2. berapa kadar logam Mn berdasarkan hasil analisis menggunakan alat SSA dengan metode analisis terbaik pada sampel air laut di sekitar Pelabuhan Paotere?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud penelitian ini adalah membandingkan hasil analisis kadar logam Mn menggunakan alat SSA berdasarkan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal dan standar berganda, juga memberikan informasi mengenai kandungan logam Mn pada sampel air laut di sekitar wilayah Pelabuhan Paotere, Kota Makassar.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. membandingkan hasil analisis kadar logam Mn menggunakan alat SSA berdasarkan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal, dan adisi standar berganda pada sampel air laut buatan
2. menghitung kadar logam Mn menggunakan metode analisis terbaik pada sampel air laut disekitar wilayah Pelabuhan Paotere, Kota Makassar.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan mampu memberikan informasi mengenai perbandingan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal dan standar berganda untuk analisis kandungan logam Mn dalam sampel air laut buatan menggunakan alat SSA, juga memberikan informasi mengenai kandungan logam Mn di wilayah tersebut serta menambah pengetahuan dan pengalaman bagi peneliti dan pembaca.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Mangan (Mn)

Mangan (Mn) adalah zat alami yang ditemukan di banyak jenis batuan dan tanah. Mangan merupakan logam berwarna perak yang keberadaannya tidak dapat ditemukan di lingkungan dalam bentuk murni melainkan dalam bentuk kombinasi dengan zat lain seperti oksigen, belerang, dan klorin (Das dkk., 2015). Menurut Aronson (2016) bahwa Mn adalah mineral mikro (*trace element*) yang dibutuhkan oleh tubuh untuk dapat menunjang kesehatan.

Unsur Mn adalah unsur yang tersebar luas di kerak bumi (membentuk sekitar 0,1% kerak bumi) sebagai unsur yang dianggap paling melimpah kedua belas dan logam paling melimpah kelima. Mineral Mn yang paling umum adalah pyrolusite (MnO_2), biasanya ditemukan ditambang dalam bentuk endapan sedimen dengan teknik *open-cast* (Keen dkk., 2013). Selain itu, juga umum ditemukan sebagai *rhodocrosite* (mangan karbonat) dan *rhodonate* (mangan silikat). Mangan berada di sebagian besar bijih besi. Kandungannya dalam batubara berkisar antara 6 $\mu\text{g/g}$ hingga 100 $\mu\text{g/g}$. Selain itu juga, Mn juga terdapat dalam minyak mentah, tetapi pada konsentrasi yang jauh lebih rendah (Williams dkk., 2012).

Mangan merupakan unsur yang dalam keadaan normal memiliki bentuk padat. Massa jenis mangan pada suhu kamar yaitu sekitar 7,21 g/cm^3 , sedangkan massa jenis cair pada titik lebur sekitar 5,95 g/cm . Titik lebur mangan sekitar 1519 $^{\circ}\text{C}$, sedangkan titik didih mangan ada pada suhu 2061 $^{\circ}\text{C}$. Kapasitas kalor pada suhu ruang adalah sekitar 26,32 J/mol . K (Keen dkk., 2013).

Pada umumnya, Mangan digunakan dalam proses metalurgi, sebagai aditif deoksidasi dan desulfurisasi. Selain itu Mn juga sebagai konstituen dari paduan/campuran. Mangan juga digunakan dalam produksi baterai sel kering, manufaktur kimia, pembuatan kaca, industri kulit dan tekstil, dan sebagai pupuk. Senyawa karbonil organik mangan digunakan sebagai aditif bahan bakar minyak, penghambat asap dan aditif anti ketukan dalam bensin (Šarć and Lucchini, 2007).



Gambar 1. Logam mangan (Kitti, 2010)

Kebanyakan logam Mn ditemukan tambang terbuka atau tambang bawah tanah dangkal. Lebih dari 80% bijih Mn bermutu tinggi (>35% mangan) ditambang di Afrika Selatan, dan juga Australia, Brasil, Gabon, dan, India, dan, baru-baru ini, China, dan *Commonwealth of Independent States* (CIS). Produksi dunia dari semua kelas bijih Mn pada tahun 2002 adalah sekitar 20 juta ton menurut *International Manganese Institute* (IMnI, 2003), Cina, Afrika Selatan, dan CIS memproduksi masing-masing 17% dari jumlah total, diikuti oleh Brazil (12%), Australia (11%), Gabon (8,5%), India (7,8%), dan Ghana (6%). Cadangan bijih kadar tinggi sekitar

500–600 × 10⁶ ton, dan cadangan bijih kadar rendah diperkirakan beberapa miliar ton (Šarć and Lucchini, 2007).

2.1.1 Toksisitas Logam Mn

1. Toksisitas logam Mn pada manusia

Efek toksik mangan pada manusia cenderung melibatkan jantung, hati, dan sistem saraf, tetapi beberapa efek endokrin dapat terjadi. Toksisitas umum mangan dan neurotoksisitasnya telah ditinjau. Pada manusia, toksisitas mangan dapat menimbulkan bahaya kesehatan yang serius diantaranya mengakibatkan kondisi patologis yang parah pada sistem saraf pusat (Keen and Zidenberg-Cherr, 2003).

Mangan dibutuhkan oleh tubuh dan ditemukan di hampir semua makanan. Orang dewasa mengonsumsi antara 0,7 dan 10,9 mg mangan per hari dalam makanan, dengan asupan yang lebih tinggi untuk vegetarian yang mungkin mengonsumsi kacang-kacangan, biji-bijian, dan kacang-kacangan kaya mangan dalam proporsi yang lebih besar daripada non-vegetarian. Asupan mangan dari air minum jauh lebih rendah daripada asupan dari makanan. Paparan mangan dari udara dianggap dapat diabaikan dibandingkan dengan asupan dari makanan, meskipun orang-orang dalam pekerjaan tertentu mungkin terpapar pada tingkat yang jauh lebih tinggi daripada masyarakat umum. Meskipun asupan harian mangan dapat bervariasi secara substansial, manusia dewasa umumnya mempertahankan tingkat jaringan mangan yang stabil melalui regulasi penyerapan gastrointestinal dan ekskresi hepatobilier (Keen dkk., 2013).

2. Metabolisme dan ekskresi logam Mn pada manusia

Mangan mampu berada di sejumlah tingkat oksidasi. Data menunjukkan bahwa mangan anorganik dapat mengalami perubahan tingkat oksidasi di dalam tubuh. Keadaan oksidasi ion mangan dalam beberapa enzim tampaknya adalah

Mn(III), sedangkan sebagian besar asupan mangan dari lingkungan adalah sebagai Mn(II) atau Mn(IV) (Williams dkk., 2012).

Homeostasis mangan dicapai dengan ekskresi. Mangan yang terserap hampir seluruhnya dikeluarkan melalui dinding usus melalui beberapa jalur. Rute ekskresi utama adalah melalui empedu. Mangan dikeluarkan dari darah oleh hati, dimana dapat berkonjugasi dengan empedu dan diekskresikan ke dalam usus. Mencapai usus, sebagian besar elemen diekskresikan dalam tinja (Aronson, 2016).

2.1.2 Pencemaran Lingkungan oleh Logam Mn

Paparan sejumlah besar limbah tambang telah dihasilkan karena penambangan yang meluas, aktivitas antropogenik dan industri yang tidak diolah. Penyebab utama paparan Mn adalah polusi air dan udara. Area yang terkontaminasi Mn dan paparan pekerjaan meliputi industri pertambangan, konstruksi baja, manufaktur baterai, pengelasan, pembakaran bahan bakar fosil, dan teknik kimia. Paparan Mn terutama terjadi dengan menghirup asap atau debu mangan dari limbah industri. Selain itu, Pemanfaatan baterai telah meningkat di tahun-tahun sebelumnya karena kebutuhan produksi elektronik. Biasanya, baterai dikonsumsi dengan cepat dan dibuang; fakta ini membuatnya menjadi ancaman lingkungan dan kesehatan utama. Limbah baterai menimbulkan masalah serius karena toksisitas, kelimpahan, dan keabadiannya di lingkungan. Penduduk yang tinggal dekat dengan lokasi ekstraksi pertambangan dan industri paduan terancam paparan Mn yang ekstrim (Das dkk., 2015).

Logam dapat diserap ke dalam jaringan ikan melalui kontak langsung (yaitu melalui insang, kulit atau konsumsi) seperti dengan logam terlarut dalam kolom air dan berasosiasi dengan sedimen dasar. Kandungan Mn yang tinggi dalam hati ikan

merupakan indikasi paparan kronis atau akut mengingat peran hati dalam penyimpanan, redistribusi, dan metabolisme kontaminan. Untuk alasan ini, konsentrasi logam dalam hati merupakan indikator bioakumulasi yang berguna dan merupakan bioindikator paparan Mn. Keberadaan Mn pada jaringan otot ikan menimbulkan risiko tinggi bagi kesehatan manusia karena otot ikan dikonsumsi oleh manusia, konsumsi ikan yang terkontaminasi logam merupakan salah satu jalur paparan utama bagi masyarakat (Queiroz dkk., 2021).

Menurut WHO (2004), konsumsi makanan adalah jalur utama paparan Mn bagi manusia, dengan konsentrasi rata-rata Mn dalam sumber protein pokok seperti daging sapi, unggas, dan ikan berkisar antara 0,10 hingga 3,99 mg kg⁻¹. Perkiraan konsumsi harian Mn yang memadai bervariasi dari 2 hingga 3 mg per hari untuk orang dewasa. Oleh karena itu, berdasarkan kandungan Mn rata-rata yang ditemukan pada otot ikan dan konsumsi Mn harian yang memadai, ambang konsumsi harian *C. spixii* dan *G. genidens* untuk orang dewasa masing-masing adalah 2,5 kg dan 5 kg, yang dapat menimbulkan dampak nyata. risiko bagi penduduk lokal dalam jangka panjang karena adanya sumber paparan Mn lainnya, seperti air minum, debu, buah, sayuran, dan produk susu

2.2 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

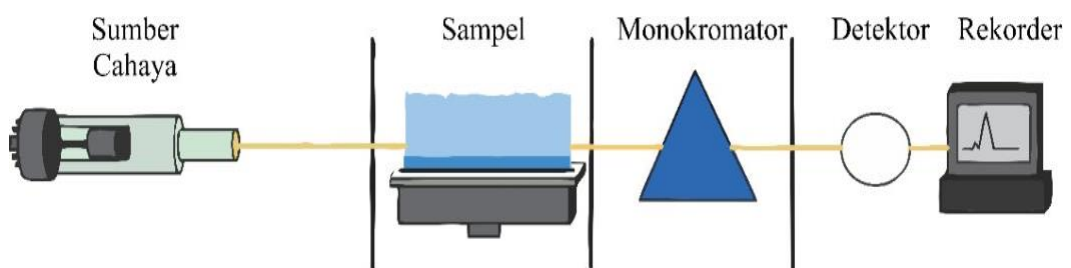
Spektrofotometri serapan atom telah menjadi salah satu alat yang paling sering digunakan dalam kimia analitik. Hal ini karena, untuk penentuan sebagian besar logam dan metaloid, teknik ini menawarkan sensitivitas yang cukup untuk banyak aplikasi dan relatif bebas interferensi. Prinsip dasar SSA adalah sampel dimasukkan ke dalam sel atom, di mana sampel tersebut didesolvasi dan kemudian diatomisasi. Atom analit yang terbentuk kemudian secara kuantitatif menyerap

cahaya dengan cara yang sebanding dengan konsentrasi atom analit dalam sel. Cahaya yang berada pada panjang gelombang tertentu, kemudian diisolasi dari panjang gelombang lain yang mungkin dipancarkan oleh sel atom dan kemudian dideteksi (Hill dan Fisher, 2017).

Spektrofotometri serapan atom merupakan metode yang memanfaatkan fenomena penyerapan energi sinar oleh atom netral dalam bentuk gas sebagai dasar pengukuran dan sangat tepat digunakan untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Atom-atom bebas bisa dihasilkan dengan cara menyemprotkan sampel yang berupa larutan atau suspensi ke dalam nyala. Besarnya kepekatan analit ditentukan dari besarnya penyerapan berkas sinar garis resonansi yang melewati nyala (Sastrohamidjojo, 2001).

2.2.1 Instrumentasi SSA

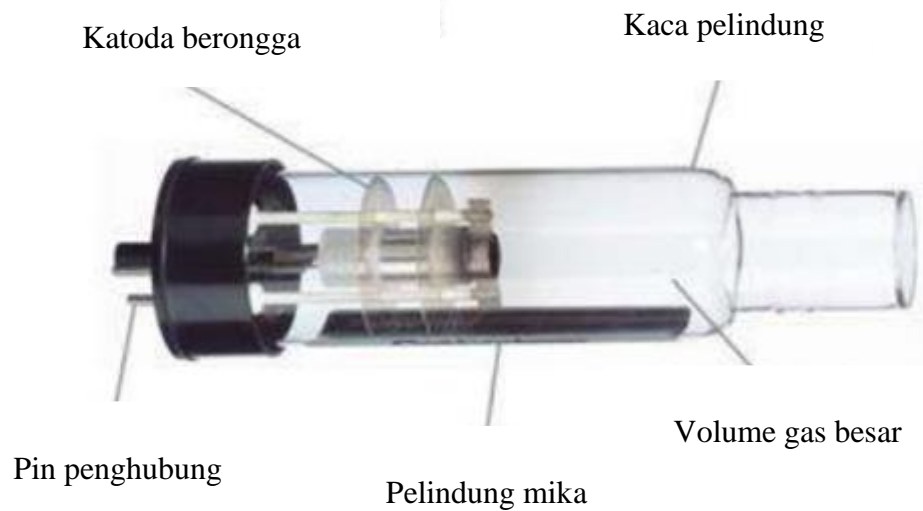
Instrumentasi SSA dilakukan dengan sampel dimasukkan ke dalam sel atom, di mana sampel tersebut didisolvasi dan kemudian diatomisasi. Atom analit yang terbentuk kemudian secara kuantitatif menyerap cahaya dengan cara yang sebanding dengan konsentrasi atom analit dalam sel. Cahaya, yang berada pada panjang gelombang tertentu, kemudian diisolasi dari panjang gelombang yang lain dipancarkan oleh sel atom dan kemudian dideteksi (Hill dan Fisher, 2017).



Gambar 2. Skema rangkaian alat SSA (Farrukh, 2012)

1. Sumber radiasi resonansi

Dua tipe dasar sumber cahaya digunakan untuk penyerapan atom, di mana lampu katoda berongga (HCL) lebih umum digunakan. Ini adalah lampu di mana katoda dilapisi dengan logam analit yang diinginkan. Di dalam lampu, gas pengisi inert (neon atau argon) diionisasi oleh arus listrik dan ion-ion ini kemudian ditarik oleh katoda. Ion gas inert membombardir katoda dan dengan demikian membangkitkan ion logam yang dilapisi di atasnya. Eksitasi logam inilah yang menghasilkan emisi radiasi dengan karakteristik panjang gelombang analit. HCL tersedia untuk sebagian besar elemen logam (Hill dan Fisher, 2017).



Gambar 3. Lampu katoda berongga (Yudono, 2017)

Lampu lucutan tanpa elektroda lebih jarang digunakan daripada HCL kecuali untuk analit seperti arsenik dan selenium. Lampu ini dapat dieksitasi menggunakan energi gelombang mikro (walaupun cenderung kurang stabil) atau energi frekuensi radio. Energi frekuensi radio mengionisasi argon yang

menyebabkan terangsangnya elemen analit dan menghasilkan spektrum karakteristiknya. Untuk analit seperti arsenik dan selenium, lampu ini memberikan rasio *signal to-noise* yang lebih baik daripada HCL dan memiliki masa manfaat yang lebih lama (Hill dan Fisher, 2017).

2. Tabung gas

Tabung gas pada AAS yang digunakan menampung gas pembakar biasanya digunakan gas pembakar dalam suatu gas pengoksida (oksidan) seperti misalnya udara dan nitrogen oksida (N_2O). Suhu maksimum yang dihasilkan pada pembakaran berbagai campuran gas pembakar dengan gas pada tabung gas yang berisi gas. asetilen. Gas asetilen pada AAS memiliki kisaran suhu diatas 20000 K dan ada juga tabung gas yang berisi gas N_2O yang lebih panas dari gas asetilen, dengan kisaran suhu kurang lebih 30000 K. Regulator pada tabung gas berfungsi untuk pengaturan kecepatan alir gas pembawa yang akan dikeluarkan dari dalam tabung (Nasir, 2019).

3. Atomizer

Atomizer terdiri atas nebulizer (sistem pengabut), *spray chamber*, dan *burner* (sistem pembakar). Nebulizer berfungsi untuk mengubah larutan menjadi aerosol (butir-butir kabut dengan ukuran partikel 15 - 20 μm) dengan cara menarik larutan melalui kapiler (akibat efek dari aliran udara) dengan pengisapan gas bahan bakar dan oksidan, lalu disemprotkan ke ruang pengabut. Partikel-partikel kabut yang halus kemudian bersama-sama aliran campuran gas bahan bakar masuk ke dalam nyala, sedangkan titik kabut yang besar dialirkan melalui saluran pembuangan. *Spray chamber* berfungsi untuk membuat campuran yang homogen antara gas oksidan, bahan bakar, dan aerosol yang mengandung contoh sebelum

memasuki *burner*. *Burner* merupakan sistem tempat terjadi atomisasi yaitu pengubahan kabut/uap garam unsur yang akan dianalisis menjadi atom-atom normal dalam nyala. *Chopper* digunakan untuk membedakan radiasi yang berasal dari sumber radiasi, dan radiasi yang berasal dari nyala api (Nasir, 2019).

4. Monokromator

Cahaya dari semua panjang gelombang memasuki monokromator melalui celah masuk dan kemudian dibagi menjadi panjang gelombang tertentu menggunakan prisma, atau lebih umum, kisi difraksi. Dengan mengubah posisi elemen pendispersi ini, cahaya dengan panjang gelombang yang diinginkan melewati celah keluar menuju detektor (Hill dan Fisher, 2017).

5. Detektor

Detektor berfungsi mengukur radiasi yang ditransmisikan oleh sampel dan mengukur intensitas radiasi tersebut dalam bentuk energi listrik. Dalam spektrofotometer absorpsi atom, mengingat kepekaan spektral yang lebih baik yang diperlakukan, maka digunakan penggadaan foton. Keluaran dari detektor diumpankan kesuatu sistem peragaan yang sesuai dan dalam hubungan ini hendaknya diingat bahwa radiasi yang diterima oleh detektor berasal tidak hanya dari garis resonansi yang telah diseleksi tetapi dapat juga timbul dari emisi dalam nyala. Emisi ini dapat disebabkan oleh emisi atom yang timbul dari atom-atom yang sedang diselidiki dan dapat juga dari emisi pita molekul (Nasir, 2019).

6. Recorder

Sinyal listrik yang keluar dari detektor diterima oleh piranti yang dapat menggambarkan secara otomatis kurva absorpsi. *Rekorder* pada instrumen AAS berfungsi untuk mengubah sinyal yang diterima menjadi bentuk digital, yaitu

dengan satuan absorbansi. Isyarat dari detektor dalam bentuk tenaga listrik akan diubah oleh rekorder dalam bentuk nilai bacaan serapan atom (Nasir, 2019).

2.3 Metode Penentuan Konsentrasi

2.3.1 Metode Kurva Kalibrasi

Kurva kalibrasi adalah metode yang digunakan untuk menentukan konsentrasi analit dalam suatu sampel dengan membandingkan antara nilai konsentrasi dengan nilai absorbansi (serapan yang diperoleh dari hasil pengukuran). Nilai konsentrasi dapat ditemukan dari persamaan garis linier (Ngibad, 2019). Persamaan tersebut menunjukkan fakta yaitu ketika nilai konsentrasi lebih besar maka nilai absorbansinya besar pula yang artinya nilai konsentrasi dan nilai absorbansi berbanding lurus. Nilai absorbansi juga dapat menunjukkan kemiringan pada suatu garis dari hasil data kurva kalibrasi. Persamaan tersebut juga dapat digunakan untuk menentukan nilai koefisien korelasi (r) dengan analisis regresi linear. Koefisien korelasi (r) merupakan nilai yang menjelaskan kekuatan hubungan linier antara dua variabel yaitu konsentrasi dengan absorbansi (Pratiwi dkk., 2020). Nilai r dapat digunakan untuk menentukan nilai koefisien determinan (r^2) dengan mengkuadratkan nilai r tersebut. Nilai koefisien determinan (r^2) mempunyai range berkisar 0 sampai 1, jika semakin mendekati nilai 1 maka semakin baik linearitas garis dari kurva kalibrasi tersebut. Konsentrasi dari sampel di dalam larutan bisa ditentukan dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang tertentu dengan menggunakan hukum Lambert-Beer (Pratiwi dan Ihsannudin, 2016).

Hukum Beer-Lambert menyatakan intensitas berkas cahaya yang datang kemudian diserap dan diteruskan oleh suatu medium sebanding dengan intensitas berkas cahaya yang keluar. Absorbansi merupakan banyaknya cahaya

atau energi yang diserap oleh partikel-partikel dalam larutan. Absorbansi terjadi pada saat foton masuk bertumbukan langsung dengan atom-atom material dan menyerahkan energinya pada elektron atom. Foton mengalami perlambatan dan akhirnya berhenti, sehingga pancaran sinar yang keluar dari material berkurang dibanding saat masuk ke material. Absorbansi energi cahaya dapat menyebabkan elektron tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi apabila energi yang diabsorpsi tersebut lebih besar dari tingkat energi elektron (Haqiqi dkk., 2022).

Rumus Hukum Lambert-Beer dapat dilihat pada persamaan (1) (Putri dkk., 2019):

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ atau } A = a \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Keterangan :

- A = Absorbansi
- ϵ = Absorptivitas molar (mol/L)
- a = Absorptivitas (gr/L)
- b = Tebal nyala (nm)
- c = Konsentrasi (ppm)

2.3.2 Metode Adisi Standar

Metode adisi standar merupakan metode yang dapat digunakan untuk mengukur unsur logam pada suatu sampel yang mengandung matriks (beberapa komponen unsur lain) dengan penambahan sejumlah analit yang telah diketahui konsentrasi dan kuantitasnya. Hal ini bertujuan agar sampel mengandung matriks standar lebih dominan dibandingkan dengan matriks lainnya di dalam sampel sehingga tingkat akurasi pengukuran semakin tinggi. Prinsip kerja dari adisi standar yaitu menambahkan beberapa larutan standar tertentu ke dalam larutan sampel yang memiliki fungsi untuk menghindari kemungkinan terjadinya

gangguan ion-ion lain (matriks) di dalam sampel. Metode ini terbagi menjadi adisi standar tunggal dan adisi standar berganda (Sulistyaningrum dkk., 2014).

2.3.2.1 Adisi Standar Tunggal

Metode adisi standar tunggal adalah metode pengukuran unsur logam dengan penambahan satu larutan standar ke dalam suatu larutan sampel. Sedangkan, hal yang membedakan dengan metode adisi standar berganda yaitu penambahan dua atau lebih larutan standar ke dalam suatu larutan sampel. Efisiensi waktu dan penggunaan bahan kimia merupakan diantara keunggulan metode adisi standar tunggal. Adapun cara kerjanya yaitu menambahkan larutan sampel ke dalam dua labu ukur dengan volume yang sama (V_x). Kemudian, ditambahkan larutan standar ke salah satunya dengan konsentrasi (C_s) dan volume (V_s) yang telah diketahui sebelumnya. Selanjutnya, kedua labu ditambahkan pereaksi warna dan masing-masing diencerkan hingga tanda batas (V_T). Absorbansi sampel (A_1) dapat dihitung dengan persamaan (2) (Khaldun, 2018):

$$A_1 = \frac{\epsilon b V_x C_x}{V_T} \quad (2)$$

Absorbansi sampel dengan absorbansi standar (A_2) dihitung dengan persamaan (3):

$$A_2 = \frac{\epsilon b V_x C_x}{V_T} + \frac{\epsilon b V_s C_s}{V_T} \quad (3)$$

2.3.2.2 Adisi Standar Berganda

Metode adisi standar berganda yaitu penambahan dua atau lebih larutan standar ke dalam suatu larutan sampel. Metode adisi standar berganda memiliki keunggulan diantaranya adalah ketelitian dan ketepatannya dalam pengukuran lebih

dapat dipercaya. Adapun cara kerjanya yaitu menambahkan larutan sampel ke dalam beberapa labu ukur dengan volume yang sama (V_x) dan konsentrasi (C_x). Kemudian, menambahkan larutan standar dengan volume bervariasi dan konsentrasi yang telah diketahui dengan pasti (C_s) kedalam masing-masing labu. Setelah itu, melakukan penambahan pereaksi warna dan tiap larutan diencerkan hingga tanda batas. Absorbansi sampel (A_s) dapat dihitung dengan persamaan (4) (Khalidun, 2018):

$$A_s = \frac{\epsilon b V_x C_x}{V_T} + \frac{\epsilon b V_s C_s}{V_T} \quad (4)$$

Jika $k = \frac{\epsilon b}{V_T}$ maka, $A = kV_s C_s + kV_x C_x$

Jika diplotkan antara A_s vs V_s akan diperoleh persamaan garis lurus yaitu pada persamaan (5):

$$A = \alpha V_s + \beta \quad (5)$$

Dimana slope $\alpha = kC_s$ dan intersep $\beta = kV_x C_x$

Bila α dan β dibandingkan, maka diperoleh persamaan (6):

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{kC_s}{kV_x C_x} \quad (6)$$

2.4 Validasi dan Perbandingan Metode

2.4.1 Linearitas

Linearitas merupakan kemampuan suatu metode untuk memperoleh hasil-hasil uji yang secara langsung proporsional dengan konsentrasi analit pada kisaran yang diberikan. Linearitas dilakukan dengan maksud untuk mengevaluasi seberapa baik kurva kalibrasi yang menghubungkan antara respon (y)

dengan konsentrasi (x). Hukum Lambert-Beer (*Beer's law*) adalah hubungan linieritas antara absorban dengan konsentrasi larutan sampel. Linieritas suatu metode merupakan ukuran seberapa baik kurva kalibrasi yang menghubungkan antara respon (Y) dengan konsentrasi (X). 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 (Agustina, 2020).

Linearitas ditentukan dengan cara mengolah data antara konsentrasi (x) dengan absorban (y) dan konsentrasi (x) dengan luas daerah di bawah kurva (y) yang diperoleh dari kurva kalibrasi menggunakan persamaan regresi linier, sehingga diperoleh nilai koefisien korelasi (r) (Chandra dkk., 2016). Nilai koefisien korelasi (r) berada diantara -1 dan 1. Jika nilai yang ditemukan mendekati -1 atau 1, itu menandakan korelasi antara variabel yang diteleti kuat, dan jika nilainya mendekati 0 maka artinya korelasi tersebut lemah. Koefisien korelasi yang bernilai positif menunjukkan hubungan searah (x naik maka y naik) dan nilai negatif menunjukkan hubungan terbalik (x naik maka y turun) (Kurniawan dan Yuniarto, 2016). Nilai koefisien korelasi juga dapat menjadi penentu baiknya suatu linearitas pada kurva kalibrasi. Linearitas yang baik yaitu $0,99 \leq r \leq 1$ (Chandra dkk., 2016).

2.4.2 LoD dan LoQ

Limit of Detection (LoD) merupakan konsentrasi analit dengan kadar terendah pada suatu sampel yang keberadaannya masih dapat ditemukan dan memberikan respon yang lebih baik dibandingkan dengan blanko. *Limit of Quality*

(LoQ) merupakan bagian terkecil analit dalam sampel yang masih memenuhi kriteria akurasi dan presisi (Handayani dan Zulhidayati, 2017) . Tujuan penentuan batas deteksi yaitu untuk mengetahui jumlah terkecil analit yang masih bisa dideteksi namun tidak perlu dapat terukur dan tujuan penentuan batas kuantitasi yaitu untuk mengetahui jumlah terkecil analit yang masih bisa diukur dengan akurat (Sasongko dkk, 2017).

Penentuan LoD dan LoQ dapat dilakukan dengan tiga cara, yaitu: *signal to noise*, penentuan blanko dan kurva kalibrasi. Penentuan LoD dan LoQ dapat dilakukan menggunakan pendekatan rasio *signal to noise*, dimana LoD dihitung dengan rasio *signal to noise* 3:1 dan LoQ adalah *signal to noise* 10:1. *Signal* adalah respon analit yang ditunjukkan dengan adanya puncak-puncak yang muncul pada kromatogram sedangkan *noise* merupakan gangguan yang berasal dari matriks (Wulandari dkk., 2020):

Penentuan blanko merupakan cara uji LoD dan LoQ pada alat SAA yang umum dilakukan. Prinsip penentuan LoD dan LoQ dengan menggunakan blanko yaitu pengukuran nilai absorbansi larutan yang digunakan dengan menggunakan instrument tertentu sebanyak minimal 7 kali pengulangan. Syarat penentuan blanko yaitu standar deviasi dari blanko tidak nol (Sumarno dan Kusumaningtyas, 2018).

Uji LoD & LoQ dengan kurva kalibrasi dilakukan dengan menggunakan model regresi linier yaitu $y = bx + a$. Nilai LoD dan LoQ dapat dihitung menggunakan persamaan (7) dan (8) sebagai berikut (Rohmah dkk., 2021):

$$\text{LoD} = \frac{3 \times \text{SD}}{\text{slope}} \quad (7)$$

$$\text{LoQ} = \frac{10 \times \text{SD}}{\text{slope}} \quad (8)$$

Keterangan :

SD = Standar deviasi

Slope = Arah garis linier dari kurva antara respon terhadap konsentrasi

2.4.3 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. Presisi diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (koefisien variansi). Presisi dapat dikatakan pula ukuran kedekatan hasil analisis yang diperoleh dari serangkaian pengukuran ulang dari ukuran yang sama. Hal ini dapat digunakan untuk mencerminkan kesalahan acak yang terjadi dalam suatu metode. Kesalahan acak yang dilakukan dalam laboratorium yang sangat susah untuk dihindari, hal ini dikarenakan banyak berhubungan dengan instrument ukur, peralatan contoh yang diukur, prosedur, dan lingkungan sekitar (Trisnawati dkk., 2021).

Penentuan presisi dibagi dalam tiga kategori yaitu keterulangan (*repeatability*), presisi antara (*intermediate precision*), dan ketertiruan (*reproducibility*). Keterulangan adalah nilai presisi yang diperoleh jika seluruh pengukuran dihasilkan oleh satu orang analis dalam satu periode tertentu, menggunakan contoh yang sama, pereaksi dan peralatan yang sama dalam laboratorium yang sama. Presisi antara merupakan ketepatan pada kondisi percobaan pada laboratorium yang sama oleh analis, peralatan, reagen, dan kolom yang berbeda. Ketertiruan adalah nilai presisi yang dihasilkan pada kondisi yang berbeda. Contohnya yaitu analis yang berbeda pada laboratorium yang sama atau

periode dan laboratorium yang berbeda dengan analisis yang sama. Karena ketertiruan dapat memperbanyak sumber variasi. Ketertiruan dari analisis tidak akan lebih baik hasilnya dari nilai keterulangan (Utami, 2017).

Penilaian presisi atau ketelitian suatu hasil pemeriksaan laboratorium diantaranya menggunakan nilai koefisien variansi (KV) dimana semakin kecil nilai KV maka semakin presisi atau teliti sebuah hasil pemeriksaan laboratorium. Nilai %KV maksimal yang digunakan pada setiap parameter pengujian bervariasi mulai dari 2%-10%. Kriteria presisi diberikan jika metode memberikan simpangan baku relatif (RSD) atau koefisien variasi (KV) $\geq 2\%$ (Aryani dan Ernawati, 2022).

Dari nilai KV yang diperoleh dibandingkan dengan KV Horwitz yaitu suatu kurva berbentuk terompet yang menghubungkan reproducibilitas (presisi yang dinyatakan sebagai %KV) dengan konsentrasi analit. Presisi suatu metode akan memenuhi syarat apabila KV yang diperoleh dari percobaan lebih kecil dari KV Horwitz. Nilai KV horwitz dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (9) (Aryani dan Ernawati, 2022):

$$\%KV_{\text{Horwitz}} = 2^{1-0,5 \log C} \quad (9)$$

Keterangan :

C = Konsentrasi rata-rata dari 7 kali pembacaan