

**VALIDASI METODE DESTRUKSI KERING MENGGUNAKAN  
NaKCO<sub>3</sub> DAN Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PADA KUANTISASI LOGAM BERAT  
Cu DAN Zn DALAM SEDIMEN DI PELABUHAN  
SOEKARNO HATTA MAKASSAR**

*VALIDATION OF DRY DESTRUCTION METHODE USING  
NaKCO<sub>3</sub> AND Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> IN QUANTIZATION OF Cu AND Zn  
HEAVY METAL IN SEDIMENT AT SOEKARNO HATTA PORT  
MAKASSAR*

**FIBIYANTHY**

**H012191004**



**PROGRAM PASCASARJANA  
DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2022**

**VALIDASI METODE DESTRUKSI KERING MENGGUNAKAN  
NaKCO<sub>3</sub> DAN Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PADA KUANTISASI LOGAM BERAT  
Cu DAN Zn DALAM SEDIMEN DI PELABUHAN  
SOEKARNO HATTA MAKASSAR**

Tesis

Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar Magister

Program Studi

Kimia

Disusun dan diajukan oleh

FIBIYANTHY

kepada

**PROGRAM PASCASARJANA  
DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2022**

**VALIDASI MEODE DESTRUKSI KERING MENGGUNAKAN  
NaKCO<sub>3</sub> dan Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PADA KUANTISASI LOGAM BERAT Cu DAN Zn  
DALAM SEDIMEN DI PELABUHAN SOEKARNO HATTA MAKASSAR**

Disusun dan diajukan oleh

**FIBIYANTHY**  
**NOMOR POKOK: H012191004**

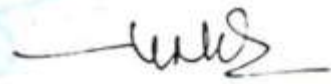
Telah dipertahankan dihadapan Panitia Ujian Tesis  
pada tanggal 09 Februari 2022

Dan dinyatakan memenuhi syarat

Menyetujui:  
Komisi penasehat

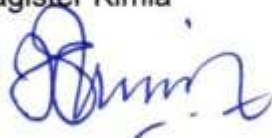


**Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc.**



**Dr. Syarifuddin Liong, M.Si**

Ketua Program Studi  
Magister Kimia



**Dr. Hasnah Natsir, M.Si**

Dekan Fakultas MIPA  
Universitas Hasanuddin



**Dr. Eng Amiruddin, M.Si**

## PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Fibianthy  
NIM : H012191004  
Program Studi : Kimia  
Jenjang : S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

Validasi Metode Destruksi Kering Menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  Pada Kuantisasi Logam Berat Cu dan Zn Dalam Sedimen Di Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar

Adalah karya tulisan saya sendiri dan bukan merupakan pengambilan alihan tulisan orang lain bahwa Tesis yang saya tulis ini benar benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan Tesis ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 9 Februari 2022

Yang menyatakan



Fibianthy

## PRAKATA

*Bismillahirrahmanirrahim*

*Assalamu'alaikum warahmatullahi wabarakatuh*

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT yang telah memberikan limpahan rahmat, hidayah serta ilmu pengetahuan yang tak terhingga sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini. Berhasilnya penyusunan tesis dengan judul "**Validasi Metode Destruksi Kering Menggunakan NaKCO<sub>3</sub> dan Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Pada Kuantisasi Logam Berat Cu dan Zn Dalam Sedimen Di Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar**" menandakan berakhirnya suatu dimensi perjuangan syarat akan makna dan penuh kenangan dalam menggapai ilmu di Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Kampus Merah Universitas Hasanuddin.

Keberhasilan penulis ketahap penulisan tesis tidak lepas dari bantuan, baik berupa materi maupun spirit dari orang-orang terdekat dan yang berada di lingkungan penulis. Dengan setulus hati, pertama dari yang paling utama, melalui lembaran ini penulis ingin menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada suami dan anak-anakku tersayang Takdir Idris dan Ogie Alzam Takdir dan Ilminnisa Takdir, orangtua penulis Ayahanda H. Rustam Madung (alm) dan Ibunda Hj. Maryam Taba serta Ayahanda mertua H. Muh. Idris Wallung (alm) dan Ibunda mertua Mastura tercinta untuk dukungan, perhatian, pengorbanan, kasih sayang, kesabaran, dan ketulusan doa yang tiada henti bagi penulis.

Semoga Allah SWT membalas pengorbanan mereka dengan Jannah-Nya. Terima kasih untuk saudaraku tercinta Hj. Arieswati Rustam, ST., Asriani Rustam., S.Kep., Hermila Rustam, ST. serta keluarga, Hj. Wahyu Idris, Bahagia Idris, S.Pd, Hj. Sulfa Idris, Subhan Idris, S.Ag, Iwan Idris serta keluarga yang selalu menyemangati dan memberikan doa terbaik.

Ucapan terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada Ibu Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc selaku ketua komisi penasehat dan bapak Dr. Syarifuddin Liong, M.Si selaku anggota komisi penasehat dan sekaligus sebagai orang tua dan rekan kerja yang telah meluangkan waktu, tenaga, pikiran dan dengan penuh kesabaran dan pengertian dalam memberikan motivasi dan ilmu yang tak ternilai selama penelitian dan penyusunan tesis sehingga berbagai kendala dapat diatasi serta ucapan maaf atas segala kesalahan selama persiapan penelitian hingga penyusunan tesis ini selesai. Ucapan terima kasih juga kepada:

1. Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Melalui Direktorat Sumber Daya Ditjen Pendidikan Tinggi atas kesempatan yang diberikan untuk menjadi bagian dari keluarga besar karyasiswa Beasiswa Pascasarjana Tenaga Kependidikan Berprestasi (PasTi) tahun 2019
2. Prof. Dr. Dwia Aries Tina Pulubuhu, MA selaku Rektor Universitas Hasanuddin yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk dapat mengikuti pendidikan di Universitas Hasanuddin
3. Dr. Yusafir Hala, M.Si, Dr. Rugaiyah Arfah, M.Si, Dr. St. Fauziah M.Si selaku komisi penilai, terima kasih masukan yang telah diberikan demi penyempurnaan penulisan tesis.

4. Dr. Hasnah Natsir M.Si dan Idris Khaerun, S. AP selaku Ketua Program Studi dan kepala sekretariat Kimia Pascasarjana Unhas beserta Dosen dan staf departemen Kimia yang telah membantu penulis dalam perjalanan selama menempuh pendidikan di Departemen Kimia.
5. Kepala laboratorium Kimia Analitik, Ibu Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc. beserta staf dosen kimia analitik atas segala pengertian dan dukungannya untuk penulis dalam menyelesaikan studi.
6. Dekan Fakultas MIPA, bapak Dr. Eng Amiruddin, S.Si., M.Si beserta wakil-wakilnya, Kepala dan Sekretaris Departemen Kimia Dr. Abdul Karim, M.Si. dan Dr. St. Fauziah, M.Si. atas segala pengertian dan dukungannya selama penulis menjalani tugas belajar
7. Seluruh tenaga kependidikan di Fakultas MIPA khususnya Departemen Kimia Universitas Hasanuddin
8. Pengembangan Profesi Tenaga Kependidikan Fungsional (PPTKF) Universitas Hasanuddin Tahun Anggaran 2021 Nomor kontrak 14886/UN4.3/PT.01.02/2021 atas bantuan dana penelitian profesi PLP.
9. Teman-teman karyasiswa Beasiswa PasTi Unhas Tahun 2019 atas dukungan dan kekompakannya
10. Seluruh Pranata Laboratorium Pendidikan (PLP) dan laboran di laboratorium kimia Departemen Kimia, Universitas Hasanuddin
11. Seluruh TIM KAN ISO:17025 LPPS Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin

12. Saudara-saudaraku kimia 2019 “OKS19EN”, Terima kasih atas bantuan dari awal kuliah, semangat, rasa persaudaraan, penghibur dikala suka dan duka, serta memberikan pengalaman yang sangat berharga dalam kehidupan kampus dan untuk kepribadianku.
13. Idawati, S.T., Marselin Taruk Allo, S.T., Pak Muchsin, Kakak Fitriyani, Kakak Haslinda, Syafril, Tenri, Niluh, Kakak Sumiati dan Kakak Misnawati yang telah memberi kemudahan selama penulis mengerjakan penelitian serta Kakak Mahdalia, S.Si., M.Si., Andi Tenri Sa’na, S.Si., M.Si., Abdul Rahman, S.Si., M.Si., Dr. Nur Faiizah, Bahrin, S.Si., Faridhatun Sholeha, S.Si., M.Si atas bantuan, saran dan ide untuk penulis dalam menyusun tesis ini, semoga Allah, SWT melimpahkan keberkahan.
14. Seluruh peneliti kimia analitik dan asisten praktikum kimia analitik khususnya Andrian, S.Si., Nur Afifah Zahra, S.Si., Cicilia, S.Si., Yoshua, S.Si. terima kasih atas kerja sama dan bantuannya.
15. Semua pihak yang tidak sempat disebut namanya yang telah memberikan bantuan, dukungan dan doa kepada penulis.

Penulisan tesis ini tidak luput dari kekhilafan, maka dari itu penulis sangat menghargai apabila ada kritik dan saran demi penyempurnaan tesis dan perkembangan ilmu pengetahuan serta penelitian kedepannya. Semoga tesis ini bernilai ibadah di sisi Allah SWT dan dapat memberikan kepada kita semua. Aamiin Allahumma Aamiin

Makassar, Februari 2022

Penulis



## ABSTRAK

**FIBIYANTHY.** *Validasi Metode Destruksi Kering Menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  pada Kuantisasi Logam Berat Cu dan Zn dalam Sedimen Di Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar (dibimbing oleh Nursiah La Nafie dan Syarifuddin Liong)*

Validasi metode destruksi kering dengan natrium kalium karbonat ( $\text{NaKCO}_3$ ) dan natrium peroksida ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) pada kuantisasi logam berat  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dalam sedimen di Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar telah dilakukan dengan analisis menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA). Uji validasi berdasarkan parameter linearitas, *Limit of Detection* (LoD), *Limit of Quantitation* (LoQ), Presisi, Akurasi, dan *Control Chart*. Koefisien korelasi kurva standar sebesar 0,9996 untuk Cu dan 0,9992 untuk Zn, LoD Cu sebesar 0,0472 mg/L dan Zn sebesar 0,0080 mg/L, LoQ Cu sebesar 0,1501 mg/L dan Zn sebesar 0,0254 mg/L. Hasil uji presisi dan akurasi untuk konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dengan metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dengan perbandingan masing-masing 1:1 dan 1:3 diperoleh %RSD < 8% atau %RSD < 0,67CVHorwitz dan berada pada rentang 75-120%. Pengujian kontrol mutu presisi dan akurasi dengan menggunakan *Control Chart* diperoleh rata-rata konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  masih berada dalam batas  $\pm 3\text{SD}$ . Pengikatan logam  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dengan konsentrasi tertinggi diperoleh pada perbandingan 1:3 untuk kedua jenis pelebur yang digunakan. Konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dalam sedimen diperoleh pada stasiun 3, 4, dan 5 dan  $\text{Zn}^{2+}$  pada semua stasiun yang melebihi nilai ambang batas yang dipersyaratkan oleh *Australian and New Zealand Environment an Conservation Council* (ANZECC). Metode perbandingan kuantisasi logam tersebut dengan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan berdasarkan hasil uji t. Berdasarkan hasil uji validitas dapat disimpulkan bahwa metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dapat diterapkan pada analisis konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dalam sedimen.

**Kata kunci:** validasi, destruksi kering,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NaKCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , sedimen, SSA

## ABSTRACT

FIBIYANTHY. Validation of Dry Destruction Methode Using  $\text{NaKCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in Quantization of Cu and Zn Heavy Metal in Sediment at Soekarno Hatta Port, Makassar (supervised by Nursiah La Nafie and Syarifuddin Liong)

The validation of the dry digestion method with sodium potassium carbonate ( $\text{NaKCO}_3$ ) and sodium peroxide ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) on the quantization of heavy metals  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in sediments at Soekarno Hatta Port Makassar has been carried out by analysis using atomic absorption spectrophotometer (AAS). Validation test based on linearity, Limit of Detection (LoD), Limit of Quantitation (LoQ), Precision, Accuracy, and Control Chart parameters. The standard curve correlation coefficient was 0.9996 for Cu and 0.9992 for Zn, LoD of Cu was 0.0472 mg/L and Zn was 0.0080 mg/L, LoQ of Cu was 0.1501 mg/L and Zn was 0.0254 mg/L. The results of the precision and accuracy test for the concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by dry destruction method using  $\text{NaKCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}_2$  with a ratio of 1:1 and 1:3 respectively obtained %RSD < 8% or %RSD < 0.67CVHorwitz and were in the range of 75-120 %. Quality control testing for precision and accuracy using the *Control Chart* obtained the average concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  still within the limits of  $\pm 3\text{SD}$ . Metal binding of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  with the highest concentration was obtained at a ratio of 1:3 for the two types of fusion used. The concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in the sediment was obtained at stations 3, 4, and 5 and  $\text{Zn}^{2+}$  at all stations which exceeded the threshold value required by *Australian and New Zealand Environment an Conservation Council* (ANZECC). The method of comparison of the metal quantization with  $\text{NaKCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}_2$  did not show a significant difference based on the results of the t test. It is concluded that determination of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  concentration with dry destruction method using  $\text{NaKCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}_2$  can be applied in sediments.

Keywords: validation, dry digestion,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NaKCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , sediment, AAS

## DAFTAR ISI

|                                   | halaman |
|-----------------------------------|---------|
| HALAMAN JUDUL                     | i       |
| HALAMAN PENGESAHAN                | iii     |
| PRAKATA                           | v       |
| ABSTRAK                           | ix      |
| ABSTRACT                          | x       |
| DAFTAR ISI                        | xi      |
| DAFTAR TABEL                      | xv      |
| DAFTAR GAMBAR                     | xvi     |
| DAFTAR LAMPIRAN                   | xvii    |
| DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN | xvii    |
| <br>                              |         |
| <b>BAB I PENDAHULUAN</b>          |         |
| A. Latar Belakang                 | 1       |
| B. Rumusan Masalah                | 4       |
| C. Tujuan Penelitian              | 5       |
| D. Manfaat Penelitian             | 5       |
| <br>                              |         |
| <b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>    |         |
| A. Metode Destruksi               | 6       |

|   |    |
|---|----|
| 1. Destruksi Basah                          | 6  |
| 2. Destruksi Kering                         | 8  |
| B. Validasi Metode                          | 13 |
| 1. Linearitas                               | 14 |
| 2. Limit Deteksi                            | 15 |
| 3. Presisi                                  | 16 |
| 4. Akurasi (Kecermatan)                     | 17 |
| 5. <i>Control Chart</i>                     | 19 |
| C. Potensi Pencemaran Logam Berat Cu dan Zn | 20 |
| 1. Logam Berat                              | 20 |
| 1.1 Logam Tembaga                           | 22 |
| 1.2 Logam Seng                              | 23 |
| 2. Sedimen                                  | 25 |
| D. Analisis Statistik Uji Perbandingan      | 29 |
| E. Kerangka Pikir                           | 31 |
| F. Hipotesa                                 | 34 |

### **BAB III METODE PENELITIAN**

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| A. Waktu dan Lokasi Penelitian | 35 |
| B. Bahan Penelitian            | 35 |
| C. Alat Penelitian             | 35 |
| D. Prosedur Penelitian         | 36 |
| 1. Penentuan Lokasi Sampling   | 36 |
| 2. Teknik Sampling             | 36 |

|   |    |
|---|----|
| 3. Preparasi Sampel Sedimen dan Penentuan Kadar Air                               | 37 |
| 3.1 Metode Destruksi Sampel Sedimen   | 38 |
| 3.1.1 Metode Destruksi dengan Natrium Kalium Karbonat                             | 38 |
| 3.1.2 Metode Destruksi dengan Natrium Peroksida                                   | 39 |
| 4 Pembuatan Larutan Standar   | 40 |
| 5 Validasi Metode   | 40 |
| 5.1 Uji Linearitas  | 40 |
| 5.2 <i>Limit of Detection</i> (LoD) dan <i>Limit of Quantitation</i> (LoQ)        | 41 |
| 5.3 Uji Presisi   | 42 |
| 5.4 Uji Akurasi   | 42 |
| 5.4.1 Pembuatan Larutan Konsentrasi 0,1 ppm                                       | 42 |
| 5.4.2 Prosedur Uji Akurasi menggunakan larutan <i>Spike</i>                       | 43 |
| 5.5 Prosedur <i>Control Chart</i> (Bagan Kendali)                                 | 43 |
| 5.5.1 <i>Control Chart</i> Presisi  | 43 |
| 5.5.2 <i>Control Chart</i> Akurasi  | 43 |
| 6. Analisis Konsentrasi Logam $\text{Cu}^{2+}$ dan $\text{Zn}^{2+}$ dalam Sedimen | 44 |
| 7. Analisis Statistik   | 44 |

## **BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN**

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| A. Analisis Kadar Air Sedimen | 46 |
| B. Analisis Metode Validasi   | 47 |
| 1 Linearitas                  | 47 |

|                       |  |    |
|-----------------------|--|----|
| 2                     | Limit Deteksi (LoD) dan Limit Kuantitas (LoQ)  | 49 |
| 3                     | Presisi  | 51 |
| 4                     | Akurasi  | 53 |
| 5                     | <i>Control Chart</i> Presisi dan Akurasi   | 55 |
| C.                    | Analisis Kandungan Logam Dalam sedimen   | 54 |
| 1                     | Konsentrasi Logam $\text{Cu}^{2+}$   | 58 |
| 2                     | Konsentrasi Logam $\text{Zn}^{2+}$   | 62 |
| D.                    | Analisis Perbandingan Metode Destruksi Kering Menggunakan $\text{NaKCO}_3$ dan $\text{Na}_2\text{O}_2$ | 65 |
| <b>BAB V PENUTUP</b>  |  |    |
| A.                    | Kesimpulan   | 68 |
| B.                    | Saran  | 69 |
| <b>DAFTAR PUSTAKA</b> |  | 70 |
| <b>LAMPIRAN</b>       |  | 78 |

## DAFTAR TABEL

| Nomor   | Halaman |
|---|---------|
| 1. Nilai Keberterimaan <i>Repeatability</i> (RSD)   | 17      |
| 2. Rentang Penentuan Batas Awal %R  | 18      |
| 3. Aturan Kondisi-Kondisi Yang Tidak Terkontrol   | 19      |
| 4. Baku Mutu Sedimen Laut   | 29      |
| 5. Kadar Air Pada Sedimen   | 46      |
| 6. Regresi Linear $\text{Cu}^{2+}$ dan $\text{Zn}^{2+}$   | 47      |
| 7. Nilai Limit Deteksi (LoD) dan Limit Kuantitas (LoQ)  | 49      |
| 8. Nilai Presisi (RSD) Konsentrasi $\text{Cu}^{2+}$ dan $\text{Zn}^{2+}$                              | 52      |
| 9. Nilai Akurasi (%R)   | 54      |
| 10. Konsentrasi $\text{Cu}^{2+}$ dalam Sedimen  | 58      |
| 11. Konsentrasi $\text{Zn}^{2+}$ dalam Sedimen  | 62      |
| 12. Uji Perbandingan Metode Destruksi Kering Menggunakan $\text{NaKCO}_3$ dan $\text{Na}_2\text{O}_2$ | 65      |

## DAFTAR GAMBAR

| Nomor |   | Halaman |
|-------|---|---------|
| 1     | Reaksi Peleburan $\text{NaKCO}_3$ $\text{Na}_2\text{O}_2$                         | 12      |
| 2     | Logam Tembaga   | 23      |
| 3     | Logam Seng  | 24      |
| 4     | Diagram Kerangka Pikir  | 33      |
| 5     | Hubungan Antara Konsentrasi $\text{Cu}^{2+}$ dan $\text{Zn}^{2+}$ Dengan Absorban | 48      |
| 6     | <i>Control Chart</i> Presisi dan Akurasi $\text{Cu}^{2+}$                         | 56      |
| 7     | <i>Control Chart</i> Presisi dan Akurasi $\text{Zn}^{2+}$                         | 57      |
| 8     | Histogram Konsentrasi $\text{Cu}^{2+}$ dalam Sedimen                              | 60      |
| 9     | Histogram Konsentrasi $\text{Zn}^{2+}$ dalam Sedimen                              | 64      |



## DAFTAR LAMPIRAN

| Nomor                                  | Halaman |
|--|---------|
| 1. Bagan Kerja                         | 78      |
| 2. Kandungan Logam Berat dalam Sedimen | 87      |
| 3. Titik Persentasi Distribusi t       | 88      |
| 4. Peta Lokasi Sampling                | 89      |
| 5. Dokumentasi kegiatan penelitian     | 90      |
| 6. Data Kadar Air Sedimen              | 93      |

## DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN

| Lambang/singkatan | Arti dan keterangan   |
|-------------------|---|
| ppm               | <i>Part per million</i>   |
| pH                | <i>Power of Hydrogen</i>  |
| ANZECC-ISQG       | <i>Australian and New Zealand Environment and Conservation Council- Interim Sediment Quality Guidelines</i> |
| CRM               | <i>Certified Reference Material</i>   |
| SSA               | <i>Spektrofotometer Serapan Atom</i>  |
| LoD               | <i>Limit of Detection</i>   |
| LoQ               | <i>Limit of Quantitation</i>  |
| SD                | <i>Standar Deviasi</i>  |
| RSD               | <i>Relatif Standar Deviasi</i>  |
| R                 | <i>Recovery</i>   |
| UCL               | <i>Upper Control Limit</i>  |
| UWL               | <i>Upper Warning Limit</i>  |
| LWL               | <i>Lower Warning Limit</i>  |
| LCL               | <i>Lower Control Limit</i>  |
| GPS               | <i>Global Position System</i>   |
| SPSS              | <i>Statistical Package for the Social Sciences</i>  |
| AOAC              | <i>Association of Official Agricultural Chemists</i>  |
| USEPA             | <i>United States of Environment Protection Agency</i>   |
| BSN               | <i>Badan Standar Nasional</i>   |
| KAN               | <i>Komite Akreditasi Nasional</i>   |

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **A. Latar Belakang**

Validasi adalah konfirmasi suatu metode melalui pengujian dan tindakan pembuktian bahwa syarat-syarat tertentu dari suatu metode telah dipenuhi. Validasi metode merupakan proses penilaian metode analisis berdasarkan hasil pengujian laboratorium dapat membuktikan bahwa metode memiliki kinerja yang konsisten dengan hasil analisis yang tertelusur sehingga aplikasinya dapat diterapkan pada suatu analisis. Validasi metode perlu dilakukan apabila metode tersebut bukan metode standar, metode standar yang dimodifikasi, atau metode yang dikembangkan sendiri (Anonim, 2014). Metode yang telah divalidasi dapat menjamin data yang valid, dapat dipertanggungjawabkan ketepatan dan ketelitiannya sehingga dapat dijadikan metode yang standar dalam preparasi sampel untuk analisis konsentrasi logam.

Analisis konsentrasi logam dalam sampel sedimen dilakukan melalui tahap preparasi destruksi yang bertujuan untuk mengubah senyawa organik menjadi senyawa anorganik sehingga lebih mudah dianalisis (Kristianingrum, 2012). Metode destruksi terdiri atas dua jenis, yaitu destruksi basah dan destruksi kering. Destruksi basah menggunakan campuran asam dengan konsentrasi tinggi (Loring dan Rantala, 1992) merupakan metode yang paling umum digunakan tetapi membutuhkan

waktu yang cukup lama dalam proses pelarutannya sehingga sangat beresiko terpapar bahan kimia bagi peneliti.

Metode destruksi kering terdiri atas dua cara, yaitu dengan pengabuan untuk mengubah senyawa organik menjadi oksida logam (Hidayati, 2013) dan peleburan menggunakan bahan pelebur dari senyawa alkali karbonat dan peroksida pada sampel-sampel geologi dengan mengubah senyawa organik menjadi senyawa anorganik dalam bentuk karbonat dan oksida (Hu dan Qi, 2014). Beberapa penelitian yang menggunakan metode destruksi kering dengan peleburan dalam preparasi sampel sedimen yaitu Zulfikar dkk. (2018) menggunakan campuran natrium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dengan natrium bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) diperoleh konsentrasi Fe 356,55-3098,99 mg/ kg berat kering dan Mn 13,89-1626,89 mg/kg berat kering, Daniel dkk. (2017) menggunakan natrium hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) dengan natrium peroksida ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) diperoleh konsentrasi Au 0,04-46,6  $\mu\text{g/g}$  dan Sariman (2012) memperoleh konsentrasi  $\text{TiO}_2$  10,5-11,55% dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,55-5,5% menggunakan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dengan natrium tertra borat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Perbandingan antara sedimen dan pelebur memberikan pengaruh terhadap konsentrasi logam (Bokhari dan Meisel, 2016).

Bahan kimia yang digunakan pada destruksi kering dalam penelitian ini menggunakan natrium kalium karbonat ( $\text{NaKCO}_3$ ) dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Kelebihan dari bahan ini karena sifat reaktif dari unsur tersebut dan pengoksidasi kuat (Sariman, 2012). Logam dapat berikatan sebagai karbonat dan oksida sehingga lebih mudah dan cepat pelarutannya meskipun menggunakan pelarut asam dengan konsentrasi rendah yang

dapat meminimalisir resiko terpapar bahan kimia dan ramah lingkungan (Daniel dkk., 2017). Kelebihan lain dari penggunaan bahan ini adalah dapat mengikat unsur-unsur seperti fluor (F) dan klorin (Cl) menjadi natrium fluorida (NaF) dan natrium klorida (NaCl) yang mudah menguap saat dilarutkan dengan asam (Wang dkk., 2010).

Bahan pelebur yang efektif digunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  tetapi masih jarang digunakan untuk analisis tembaga (Cu) dan seng (Zn) dalam sedimen. Logam Cu dan Zn merupakan logam transisi, Cu mempunyai dua bilangan oksidasi dan Zn mempunyai satu bilangan oksidasi yang keduanya dapat mengalami reaksi oksidasi dan merupakan oksida logam yang stabil (Kristianingrum, 2012) dan banyak terakumulasi dalam sedimen (Ma dkk., 2021).

Sedimen merupakan media adsorpsi yang kuat bagi logam berat (Sany dkk., 2011). Menurut Lian dan Lee (2021), konsentrasi Cu dan Zn dalam sedimen sebesar 2,13-520,42 mg/kg berat kering dan 12,76-1737,35 mg/kg berat kering. Logam berat yang terakumulasi dalam sedimen menjadi salah satu indikator pencemaran lingkungan perairan terutama di wilayah pelabuhan (Šmuc dkk, 2018). Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar termasuk salah satu wilayah paling tinggi tingkat pencemarannya, yang berasal dari aktivitas manusia seperti limbah industri, limbah domestik, pengecatan kapal, perbaikan mesin kapal dan dermaga-dermaga kapal yang dipadati oleh aktivitas.

Aktivitas pencemaran di pelabuhan meningkatkan konsentrasi logam berat di sedimen. Preparasi sampel untuk penentuan konsentrasi

logam berat pada sedimen di Pelabuhan Soekarno Hatta merupakan salah satu bagian terpenting dan sangat berpengaruh dalam keakuratan data hasil analisis. Berdasarkan uraian tersebut telah dilakukan penelitian tentang validasi metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  yang diaplikasikan pada analisis  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dalam sedimen di Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar. Hasil penelitian ini dapat dimanfaatkan sebagai salah satu metode standar dan metode pilihan dalam preparasi sampel sedimen.

### Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini sebagai berikut:

1. bagaimana nilai linearitas, *Limit of Detection* (LoD), *Limit of Quantitation* (LoQ), presisi, akurasi, dan *control chart* pada analisis  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dalam sampel sedimen dengan metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ?
2. berapa konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dalam sedimen di Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar yang diperoleh dengan metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  berdasarkan baku mutu sedimen?
3. bagaimana pengaruh perbandingan sedimen dengan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  terhadap konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$ ?
4. bagaimana perbedaan destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  pada hasil analisis konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  berdasarkan analisis statistik?

## B. Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. menentukan nilai linearitas, *Limit of Detection* (LoD), *Limit of Quantitation* (LoQ), presisi, akurasi, dan *control chart* pada analisis  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  sampel sedimen dengan metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$
2. menentukan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dalam sedimen di Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar yang diperoleh dengan metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  berdasarkan baku mutu sedimen
3. menentukan pengaruh perbandingan sedimen dengan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  terhadap konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$
4. menganalisis perbedaan destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  pada analisis konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dengan berdasarkan analisis statistik

## C. Manfaat Penelitian

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini sebagai berikut:

1. memberi informasi nilai keberterimaan validasi metode dari metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  sehingga dapat dijadikan salah satu metode preparasi yang valid dan tertelusur.
2. memberi informasi konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dengan metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **A. Metode Destruksi**

Preparasi sampel sangat menentukan keberhasilan dalam suatu analisis. Kandungan mineral dalam suatu sampel dapat dianalisis jika sampel tersebut dirombak atau didestruksi terlebih dahulu. Destruksi merupakan suatu perlakuan pemecahan senyawa menjadi unsur-unsurnya sehingga dapat dianalisis. Istilah destruksi ini disebut juga perombakan, yaitu dari bentuk organik logam menjadi bentuk logam-logam anorganik. Pada dasarnya ada dua jenis destruksi yang dikenal dalam ilmu kimia yaitu destruksi basah (oksida basah) dan destruksi kering (oksida kering). Kedua destruksi ini memiliki teknik pengerjaan dan lama pemanasan atau pendestruksian yang berbeda (Kristianingrum, 2012).

##### **1. Destruksi Basah**

Destruksi basah yaitu pemanasan sampel (organik atau biologis) dengan adanya pengoksidasi kuat seperti asam-asam mineral baik tunggal maupun campuran (Hidayati, 2013). Prinsip proses destruksi ini menggunakan asam kuat dengan mendestruksi zat organik pada suhu rendah untuk menghindari kehilangan mineral akibat penguapan. Pelarut



yang digunakan untuk destruksi basah antara lain asam nitrat, asam sulfat, asam perklorat, dan asam klorida (Kristianingrum, 2012).

Pelarut yang baik digunakan adalah asam nitrat karena asam nitrat aman untuk semua logam. Logam yang berikatan dengan nitrat tidak ada yang mengendap. Menurut Hseu (2004) asam nitrat direkomendasikan untuk melarutkan dibandingkan asam sulfat atau campuran asam nitrat dan asam perklorat. Logam Cu dan Zn dalam sedimen atau tanah dapat dilarutkan dengan campuran asam nitrat, asam klorida, asam sulfat dan asam fluorida tetapi untuk logam Pb tidak direkomendasikan untuk menggunakan asam sulfat (Hseu dkk., 2002)

Destruksi basah ada dua jenis, yaitu destruksi basah terbuka dan tertutup. Destruksi basah terbuka dilakukan dengan menambahkan asam-asam kuat baik tunggal maupun campuran dan mengoksidasi dengan menambahkan zat pengoksidator (Pambudi dan Suprpto, 2018) kemudian memanaskan pada suhu rendah 80–100 °C menggunakan hotplate, metode ini biasa digunakan dalam Standar Nasional Indonesia (SNI) (Puspita dkk., 2010). Agemlan dan Chau (1975), melakukan destruksi basah tertutup dengan menggunakan *Bomb Teflon Digest* dan saat ini metode itu berkembang menggunakan *Microwave Digest* (Yan dkk., 2020). Destruksi basah tertutup yang menggunakan campuran asam kuat sebagai pelarut sangat efektif untuk melarutkan sedimen, pasir, tanah liat, dan lumpur yang banyak mengandung senyawa organik dan anorganik sehingga dapat mengetahui jumlah total unsur dalam sampel

(Agemlan dan Chau, 1975). Metode ini menyebabkan peningkatan suhu dan tekanan. Peningkatan suhu dan tekanan dengan kondisi pH yang rendah menyebabkan sampel mengalami peningkatan kecepatan dekomposisi termal sehingga membuat logam dalam sampel cepat larut (Rodiana dkk., 2013). Kesempurnaan destruksi ditandai dengan diperolehnya larutan jernih pada larutan destruksi, yang menunjukkan bahwa semua konstituen yang ada telah larut sempurna.

## **2. Destruksi Kering**

Destruksi kering merupakan metode perombakan logam organik menjadi logam anorganik dengan cara membakar habis bahan organik dengan *muffle furnace* (Pambudi dan Suprpto, 2018). Destruksi kering terbagi 2 yaitu destruksi kering pengabuan dan peleburan.

Destruksi kering dengan pengabuan meninggalkan residu anorganik sebagai abu untuk analisis lebih lanjut. Pada destruksi kering suhu pengabuan harus diperhatikan karena banyak elemen abu yang menguap pada suhu tinggi, selain itu suhu pengabuan juga dapat menyebabkan dekomposisi senyawa tertentu. Suhu yang digunakan pada umumnya berkisar antara 450-550 °C, bergantung pada jenis sampel yang akan dianalisis (Hidayati, 2013). Teknik pengabuan kering juga sangat cocok untuk sampel yang kandungan bahan organiknya tinggi seperti jaringan biologi, tumbuhan, dan makanan.

Logam Fe, Cu, dan Zn oksidanya yang terbentuk adalah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ , dan  $\text{ZnO}$ . Semua oksida logam ini cukup stabil pada suhu

pengabuan yang digunakan. Oksida-oksida ini kemudian dilarutkan ke dalam pelarut asam encer baik tunggal maupun campuran, setelah itu dianalisis menurut metode yang digunakan. Bila oksida-oksida logam yang terbentuk kurang stabil, maka perlakuan ini tidak memberikan hasil yang baik (Kristianingrum, 2012).

Destruksi kering dengan peleburan menghasilkan residu dalam bentuk karbonat maupun oksida, ada yang sifatnya stabil sehingga sulit dirombak oleh asam dan ada yang sangat mudah dilarutkan dengan asam. Logam-logam yang mudah mengalami oksidasi akan sangat mudah dilarutkan meskipun dengan asam yang berkonsentrasi rendah (Daniel dkk., 2017). Teknik ini harus dipastikan dekomposisi kuantitatif dari bahan organik tanpa harus kehilangan unsur yang lain karena penguapan, pembentukan oksida api yang sulit larut dengan destruksi biasa atau bereaksi dengan bahan dari wadah. Wadah yang biasa digunakan pada destruksi kering adalah cawan porselein, silika, kuarsa, dan platina. Cawan platina yang paling aman digunakan dalam destruksi kering tapi harganya sangat mahal (Hu dan Qi, 2014)

Destruksi kering menggunakan peleburan alkali yang biasa disebut *Alkalin Fusion*, peleburan alkali umumnya digunakan untuk menguraikan sampel geologi seperti batuan, pasir, dan sedimen yang mengandung mineral tahan api yang sulit dilarutkan dengan asam tetapi secara kuantitatif dapat merombak mineral-mineral dalam sampel yang kemudian dapat dengan mudah dilarutkan dalam asam. Metode peleburan alkali digunakan untuk menganalisis unsur utama, dan menguraikan

mineral tahan api. Peleburan alkali tidak menggunakan tekanan tinggi seperti *bomb teflon* dan *reagen* berbahaya seperti asam fluor (HF) dan asam perklorat ( $\text{HClO}_4$ ). Proses destruksinya butuh waktu yang cepat dibandingkan destruksi asam dan jumlah sampel yang digunakan dalam jumlah sedikit tetapi metode ini menghasilkan blanko yang relatif tinggi dan faktor pengenceran yang besar untuk alat-alat instrumen yang modern (Hu dan Qi, 2014).

Peleburan ini juga dapat mengikat unsur-unsur yang mudah menguap saat dilarutkan dengan asam seperti F dan Cl menjadi NaF dan NaCl (Wang dkk., 2010), boron (B) (Terashima dkk., 1998), dan iodium (I) (Yamada dkk., 1996). Metode destruksi kering ini merupakan metode yang cepat dalam melebur unsur-unsur dalam sedimen dan sangat mudah larut dalam asam-asam encer dibandingkan dengan destruksi basah menggunakan asam-asam konsentrasi tinggi (pekat) (Bokhari dan Meisel, 2016). Metode peleburan alkali menggunakan  $\text{LiBO}_2$  sangat aman dan hemat waktu, metode ini dapat digunakan untuk destruksi menggunakan *bomb* ataupun *hotplate* (Han dkk., 2021).

Metode peleburan alkali menggunakan perbandingan antara sampel dan pelebur. Perbandingan ini minimal 1-2 kali berat sampel, semakin banyak pelebur yang digunakan maka lebih banyak logam yang terikat pada pelebur. Hal ini sesuai yang dilakukan oleh Sariman (2012) dengan metode peleburan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  1:8b/b dan campuran  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0,5:7:1b/b. Bohkari dan Meisel (2016) menggunakan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dengan perbandingan 1:2; 1:3, 1:4, 1:5, dan 1:6 b/b untuk analisis Al, Ti, P, K, dan

Si. Metode yang dilakukan Daniel dkk. (2017) yaitu dengan mencampurkan 1:1 b/b  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dan natrium hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) serta mencampurkan  $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaOH}$  dengan perbandingan x:50:y karena jika  $\text{Na}_2\text{O}_2$  saja tidak dapat melebur sempurna pada suhu  $640\text{ }^\circ\text{C}$  dalam sampel pasir silika.

Logam alkali banyak digunakan sebagai bahan pelebur karena sifatnya yang reaktif karena bilangan oksidasinya +1 dan mempunyai titik lebur yang tinggi. Jenis-jenis peleburan yang biasa digunakan adalah pelebur dengan  $\text{NaOH}$  dan kalium hidroksida ( $\text{KOH}$ ) dengan perbandingan 1:5 pada suhu  $500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ , peleburan dengan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  1:4 pada suhu  $480\text{ }^\circ\text{C}$ , peleburan dengan  $\text{LiBO}_2$  dan  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  1:3-1:5 pada suhu  $950\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$  (Hu dan Qi, 2014), Pelebur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dengan  $\text{NaHCO}_3$  1:1 b/b (Zulfikar dkk., 2018), dan pelebur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dengan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  7:1 b/b (Sariman, 2012). Peleburan dengan  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sudah diterapkan dalam melarutkan atau mendestruksi sedimen atau pasir batu dimana tingkat efektivitas peleburan  $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaOH} < \text{Na}_2\text{O}_2$  (Hu dan Qi, 2014).

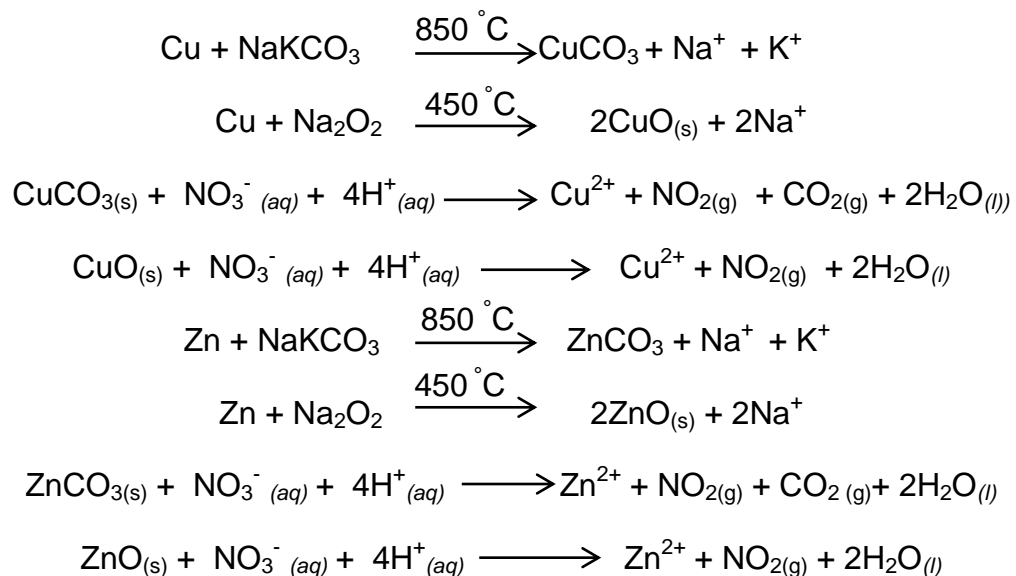
## 2.1 Natrium Kalium Karbonat ( $\text{NaKCO}_3$ )

Natrium Kalium Karbonat ( $\text{NaKCO}_3$ ) merupakan bahan padat, berwarna putih, tidak berbau, tidak mudah menyala, mudah larut dalam air pada  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , bersifat basa dengan pH 11,5 pada 50 g/L, densitas  $2,47\text{ g/cm}^3$ .  $\text{NaKCO}_3$  bukan oksidator, bahannya stabil pada suhu kamar, dan reaktif. Reaksi hebat dapat terjadi dengan aluminium, logam alkali tanah, non logam, dan fluorin.

## 2.2 Natrium Peroksida (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Natrium peroksida (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) merupakan bahan pengoksidasi kuat, bentuk padatan granul, berwarna kuning, mudah larut dalam air pada 20 °C (penguraian), pH 12,8 pada 100 g/L, densitas 2,8 g/cm<sup>3</sup>, titik lebur 660 °C, tidak mudah meledak ataupun menyala, memiliki efek penyulut api akibat pelepasan oksigen dan higroskopik.

Adapun reaksinya ditunjukkan pada Gambar 1 (Svehla, 1985)



**Gambar 1.** Reaksi peleburan NaKCO<sub>3</sub> dan Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Metode destruksi kering menggunakan campuran Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan NaHCO<sub>3</sub> (1:5:5 b/b) dalam sedimen digunakan oleh Zulfikar dkk. (2018) untuk analisis Fe dan Mn dan diperoleh kadar rata-rata 356,55-3089,99 mg/kg BK untuk Fe sedangkan Mn sebesar 13,89-1626,58 mg/kg BK. Daniel dkk. (2017) menggunakan campuran Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan NaOH (1:1 b/b) pada sampel standar metalurgi untuk analisis emas (Au) dan memperoleh konsentrasi rata-rata sebesar 0,05-47 µg/g, metode ini sangat aman

dalam hal kesehatan dan keselamatan kerja (K3), lebih bersih, mineral-mineral dapat larut dengan sempurna, dan secara signifikan menurunkan limbah pembuangan.

Sariman (2012) membandingkan metode destruksi kering menggunakan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (1:8 b/b) dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (0,5:7:1) pada analisis oksida-oksida Fe, Si, Ti, Al, Ca dan Mg dalam pasir dan memperoleh kesimpulan bahwa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  dapat dijadikan alternatif metode selain  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Bokhari dan Meisel (2016) menggunakan pelebur  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (1:2, 1:3, 1:4, 1:5, dan 1:6b/b) yang metode analisisnya cepat dan dapat digunakan untuk metode validasi, pengujian homogenitas, dan kualitas untuk sampel-sampel standar geologi. Analisis dengan menggunakan pelebur ini bukan hanya unsur-unsur yang melimpah seperti Ca, Al, Mg, dan K tetapi unsur-unsur yang sedikit seperti P, Ti, dan Mn juga efektif. Pengaruh perbandingan pelebur dan sampel juga sangat baik dalam melarutkan logam, perbandingan 1:5 sudah dapat memberikan kelarutan yang baik dan optimumnya diperoleh pada perbandingan 1:6.

## **B. Validasi Metode**

Validasi metode merupakan suatu proses penilaian terhadap parameter analisis berdasarkan percobaan laboratorium untuk membuktikan atau mengkonfirmasi bahwa parameter tersebut memenuhi syarat untuk penggunaannya dan juga dapat mengevaluasi kinerja dan kesesuaian metode dalam analisis (Barwick dkk., 2017). Validasi metode

biasanya digunakan pada evaluasi karakteristik kinerja metode, pengembangan metode dalam hal ini metode yang dirancang dan dikembangkan di laboratorium, dan metode standar yang dimodifikasi (Anonim, 2014). Hasil validasi metode dapat digunakan untuk menilai kualitas, keandalan, dan konsistensi hasil analisis.

Suatu metode harus divalidasi dengan memverifikasi bahwa parameter kinerja dari metode yang digunakan, perlu dilakukan karena metode baru yang dikembangkan; metode yang sudah mapan direvisi untuk memasukkan perbaikan atau diperluas ke masalah baru; ketika kontrol kualitas menunjukkan metode yang ditetapkan berubah seiring waktu; metode mapan yang digunakan di laboratorium yang berbeda, atau dengan analisis yang berbeda atau berbeda peralatan; untuk menunjukkan kesetaraan antara dua metode, misalnya metode dan standar baru (Anonim, 2014).

Secara umum, validasi metode mencakup penentuan yang berkaitan dengan metode dan alat. Tahapan validasi meliputi linearitas, *Limit of Detection* (LoD), *Limit of Quantitation* (LoQ), akurasi dan presisi (Harmita, 2004)

## **1. Linearitas**

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



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*), *intersept*, dan koefisien korelasinya. Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi *r* pada analisis regresi linier  $Y = a + bX$ . Hubungan linier yang ideal dicapai jika nilai  $b = 0$  dan  $r = +1$  atau  $-1$  bergantung pada arah garis. Sedangkan nilai *a* menunjukkan kepekaan analisis terutama instrument yang digunakan. Parameter lain yang harus dihitung adalah simpangan baku residual (*Sy*).

## 2. Limit Deteksi

Limit deteksi atau batas deteksi adalah jumlah terendah analit dalam sampel yang dapat dideteksi tetapi tidak harus kuantitatif sebagai nilai yang pasti. Batas kuantitatif merupakan parameter tes kuantitatif untuk tingkat terendah senyawa dalam matriks sampel dan digunakan untuk penentuan kotoran dan produk terdegradasi. Batas deteksi dapat ditentukan dengan rumus pada persamaan (1)

$$Q = \frac{k \times SD}{SI} \quad (1)$$

keterangan : *Q*= LoD (batas deteksi) atau LoQ (batas kuantitas); *K*=3 untuk batas deteksi dan 10 untuk batas kuantitas; *SD*= simpangan baku respon analitik dari blanko; *SI*= Arah garis linear (kepekaan arah) dari kurva antar respon terhadap konsentrasi = *slope* (*b* pada persamaan garis  $y = a + bx$ )

Batas deteksi dan kuantitasi dapat dihitung secara statistik melalui garis regresi linier dari kurva kalibrasi. Nilai pengukuran akan sama dengan nilai b pada persamaan garis linier  $y = a + bx$ , sedangkan simpangan baku blanko sama dengan simpangan baku residual ( $Sy/x$ .)

a. Batas deteksi (LoD)

Karena  $k = 3$  atau  $10$ , Simpangan baku (SD) =  $Sy/x$ , maka:

$$Q = \frac{3 Sy/x}{SI} \quad (2)$$

b. Batas kuantitasi (LoQ)

$$Q = \frac{10 Sy/x}{SI} \quad (3)$$

## 2. 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. Metode dengan presisi yang baik ditunjukkan dengan perolehan relatif standar deviasi (RSD) < 5 % pada konsentrasi analit 100 ppm, < 7 % pada konsentrasi analit 10 ppm dan < 11 % pada konsentrasi analit 1 ppm. Simpangan baku (SD) dapat ditentukan dengan rumus pada persamaan (4)

$$SD = \sqrt{\frac{(\sum (x - \bar{x})^2)}{n-1}} \quad (4)$$

keterangan: SD= Standar deviasi (simpangan baku); x= Konsentrasi hasil analisis; n = Jumlah pengulangan analisis;  $\bar{x}$  = Konsentrasi rata-rata hasil

analisis = Konsentrasi rata-rata hasil analisis dan relatif standar deviasi (RSD) dapat ditentukan dengan rumus pada persamaan (5) dan (6)

$$\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{CV Horwitz} = 2^{1-0,5 \log C} \quad (6)$$

Keterangan: RSD= Relatif standar deviasi; SD = Standar deviasi;  $\bar{x}$  = Konsentrasi rata-rata hasil analisis.

**Tabel 1.** Nilai keberterimaan *repeatability* ( $\text{RSD}_r$ ) (Anonim, 2002)

| Kadar (unit)   | $\text{RSD}_r$ (%) |
|----------------|--------------------|
| 100%           | 1                  |
| 10%            | 1,5                |
| 1%             | 2                  |
| 0,1%           | 3                  |
| 0,01% (100ppm) | 4                  |
| 10 ppm         | 6                  |
| 1 ppm          | 8                  |
| 10 ppb         | 15                 |

Syarat keberterimaan dari nilai presisi dapat ditentukan dengan membandingkan nilai RSD *repeatability* dengan nilai dari nilai CV Horwitz dengan rumus pada persamaan (7) yaitu nilai RSD lebih kecil dari nilai 0,67 CV Horwitz atau dengan mengacu kepada Tabel 1 (Anonim, 2014)

#### 4. Akurasi (Kecermatan)

Akurasi merupakan suatu kedekatan kesesuaian antara hasil suatu pengukuran dan nilai benar dari kuantitas yang diukur atau suatu pengukuran posisi yaitu seberapa dekat hasil pengukuran dengan nilai benar yang diperkirakan. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan.

Kriteria akurasi konsentrasi analit dalam matriks sampel dan pada keseksamaan metode (RSD). Selisih kadar pada berbagai penentuan ( $X_d$ ) harus 5% atau kurang pada setiap konsentrasi analit pada mana prosedur dilakukan. Harga rata-rata selisih secara statistik harus 1,5% atau kurang (Harmita, 2004).

Rentang kesalahan yang disyaratkan untuk konsentrasi analit pada matriks dapat dilihat pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Rentang penentuan batas awal %R (Anonim, 2002)

| Kadar (unit)   | Batas maksimum %R |
|----------------|-------------------|
| 100%           | 98-101            |
| 10%            | 95-102            |
| 1%             | 92-105            |
| 0,1%           | 90-108            |
| 0,01% (100ppm) | 85-110            |
| 10 ppm         | 80-115            |
| 1 ppm          | 75-120            |
| 10 ppb         | 70-125            |

Kadar analit dalam metode penambahan baku dapat dihitung menggunakan rumus pada persamaan (7)

$$C = S \left[ \frac{R_1}{R_2 - R_1} \right] \quad (7)$$

keterangan: C = kadar analit dalam sampel; S = kadar analit yang ditambahkan pada sampel;  $R_1$  = respon yang diberikan sampel;  $R_2$  = respon yang diberikan campuran sampel dengan tambahan analit.

Perhitungan perolehan kembali dapat juga ditetapkan dengan rumus pada persamaan (8)

$$\% \text{ Recovery } (\%R) = \frac{(C_F - C_A)}{C_A^*} \times 100\% \quad (8)$$

Keterangan:  $C_F$  = konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran;  $C_A$  = konsentrasi sampel sebenarnya;  $C^*_A$  = konsentrasi analit yang ditambahkan

## 5. Control Chart

*Control Chart* atau bagan kendali merupakan suatu metode statistik untuk memantau *performance* alat, metode, dan analisis selama pengujian secara berkelanjutan (Hadi, 2020). Pengujian ini dilakukan untuk menyakinkan bahwa apakah proses analisis telah berubah atau tidak dari rata-rata stabil yang telah ditetapkan (Schenkelberg, 2021). *Control Chart* ini membutuhkan minimal 7 data untuk menghitung rata-rata dan standar deviasi yang membentuk dasar untuk nilai kontrol yang setara dengan rata-rata  $\pm 2SD$  (batas peringatan) dan rata-rata  $\pm 3SD$  (batas penolakan). Nilai apapun yang jatuh di atas batas penolakan atau dua nilai berturut-turut di wilayah peringatan memerlukan penyelidikan dan tindakan korektif (Anonim, 2002).

**Tabel 3.** Aturan kondisi-kondisi yang tidak terkontrol (Hadi, 2020)

| Level aturan | Aturan                                       |
|--------------|--|
| 1            | 1 titik di atas 3 SD                         |
| 2            | 2 dari 3 titik di atas 2 SD                  |
| 3            | 4 dari 5 titik di atas 1 SD                  |
| 4            | 8 titik berturut-turut di atas garis tengah  |
| 5            | 1 titik di bawah 3 SD                        |
| 6            | 2 dari 3 titik di bawah 2 SD                 |
| 7            | 4 dari 5 titik di bawah 1 SD                 |
| 8            | 8 titik berturut-turut di bawah garis tengah |
| 9            | 15 titik berada di dalam + 1 SD              |
| 10           | 8 titik berada di luar + 1 SD                |

Menurut Hadi (2020), pengujian dapat dinyatakan terkontrol atau tidak, dapat diketahui dengan membuat grafik *control chart* dengan menggunakan persamaan (9).

$$\text{Upper Control Limit (UCL)} = \bar{x} + 3SD \quad (9)$$

$$\text{Upper Warning Limit (UWL)} = \bar{x} + 2SD$$

$$\text{Lower Warning Limit (LWL)} = \bar{x} - 2SD$$

$$\text{Lower Control Limit (LCL)} = \bar{x} - 3SD$$

Keterangan:  $\bar{x}$  = nilai rata-rata dan SD = simpangan baku (standar deviasi)

### **C. Potensi Pencemaran Logam Berat Cu dan Zn**

#### **1. Logam Berat**

Logam berat adalah unsur kimia dengan bobot jenis lebih besar dari 5 g/cm<sup>3</sup>, terletak di sudut kanan bawah sistem periodik, mempunyai afinitas yang tinggi terhadap unsur S dan bernomor atom 22 sampai 92 pada perioda 4 sampai 7 (Rangkuti, 2009). Logam berat dapat ditemukan di perairan dalam bentuk terlarut dan tidak terlarut. Logam berat terlarut adalah logam yang membentuk senyawa kompleks dengan senyawa organik dan anorganik, sedangkan logam berat yang tidak terlarut merupakan partikel-partikel yang berbentuk koloid dan senyawa kelompok metal yang teradsorpsi pada partikel-partikel yang tersuspensi. Logam berat dapat didefinisikan sebagai unsur berbahaya di perairan, sehingga perlu dilakukan pemantauan sebagai indikator pencemaran logam berat di perairan karena sifatnya yang mudah terakumulasi (Abdul dkk., 2014).

Pengelompokan ion-ion logam ke dalam kelompok biologi dan kimia yaitu:

1. logam-logam mudah mengalami reaksi kimia bila bertemu dengan unsur oksigen (*oxygen-seeking metal*),
2. logam-logam mudah mengalami reaksi bila bertemu dengan unsur nitrogen dan atau unsur belerang (*nitrogen/sulfur seeking metal*),
3. logam transisi yang memiliki sifat khusus sebagai logam pengganti.

Logam berat dalam perairan dibutuhkan oleh makhluk hidup untuk berbagai proses metabolisme tapi jika berlebihan akan menjadi racun yang efeknya dapat berdampak pada manusia (Mutiara dkk., 2018).

Logam berat merupakan salah satu bahan pencemar yang berbahaya. Logam berat yang ada dalam badan air akan mengalami proses pengendapan dan terakumulasi dalam sedimen, kemudian terakumulasi dalam tubuh biota yang ada di dalamnya dan akhirnya akan sampai pada manusia jika organisme tersebut dikonsumsi (Sri dkk., 2013).

Selain itu aktivitas manusia yang terjadi di daratan seperti buangan limbah rumah tangga melalui sampah-sampah metabolik dan korosi pipa-pipa air yang mengandung logam berat juga dapat memberikan andil yang cukup besar terhadap masuknya logam-logam di perairan laut (Najamuddin dkk., 2016).

Logam berat berdasarkan sudut pandang toksikologinya dibagi dua, yaitu logam berat esensial, dimana keberadaanya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh makhluk hidup dalam jumlah yang relatif kecil, namun dalam jumlah berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Jenis logam esensial antara lain Cu, Fe, Zn, Mn, Mo, Se, Sn, dan V.

Sebagian dari logam berat esensial bagi mikroorganisme air untuk pertumbuhan dan perkembangan hidupnya, antara lain dalam pembentukan hemosianin dalam darah dan enzimatik pada biota (Housecroft dan Sharpe, 2012).

Logam berat yang lainnya adalah logam berat non-esensial atau beracun, dimana keberadaannya dalam tubuh belum diketahui manfaatnya secara pasti, contohnya Hg, Cd, Pb, Sn, dan Cr. Logam berat ini merupakan zat pencemar berbahaya karena memiliki afinitas yang tinggi terhadap unsur S yang terdapat dalam enzim sehingga enzim tersebut dapat menjadi tidak aktif. Sementara *United States of Environment Protection Agency* (USEPA) mendata logam berat yang merupakan pencemar utama berbahaya yaitu Sb, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Sr, As, Ag dan Zn (Darmono, 2001).

### **1.1 Logam Tembaga**

Tembaga merupakan salah satu unsur logam transisi yang berwarna coklat kemerahan dan merupakan konduktor panas dan listrik yang baik serta mudah berubah bentuk (Tarigan dkk., 2003). Tembaga mempunyai nomor atom 29, dalam sistem periodik unsur berada pada periode 4 golongan IB dengan bilangan oksidasi +1 dan +2, massa atom 63,546 gr/mol, densitas 8,92 kg/L, titik lebur 1083 °C, titik didih 2595 °C, dan massa jenis 62,526. Unsur tembaga di alam, dapat ditemukan dalam bentuk logam bebas, akan tetapi lebih banyak ditemukan dalam persenyawaan atau senyawa padat dalam bentuk mineral (Svehla, 1985).



Tembaga (Cu) merupakan contoh logam berat yang bersifat essential bagi organisme, artinya meskipun Cu merupakan logam berat beracun tetapi sangat dibutuhkan oleh tubuh meskipun dalam jumlah sedikit (Palar, 2012). Tembaga merupakan salah satu jenis methalothionein yang sangat mempengaruhi aktivitas reproduksi organisme.



**Gambar 2.** Logam Tembaga (Sumber: [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com))

Tembaga banyak dimanfaatkan dalam industri, terutama industri elektroplating, tekstil, dan industri logam (*alloy*). Cu juga sangat berguna untuk pertumbuhan jaringan tumbuhan terutama jaringan daun dimana terdapat proses fotosintesis (Kamaruzzaman dkk., 2009).

## 1.2 Logam Seng

Seng merupakan logam berwarna putih kebiru-biruan dengan nomor atom 30, massa atom 65,37 gr/mol, dan berat jenis 7,14 kg/dm<sup>3</sup> dalam sistem periodik terletak pada periode 4 dalam golongan IIB dengan bilangan oksidasi +2. Logam ini larut dalam asam dan alkali,

mudah larut dalam asam klorida encer dan asam sulfat encer. Logam seng dapat menghantar arus listrik (United States Geological Survey, 2008).



**Gambar 3.** Logam Seng (Sumber: [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com))

Logam seng (Zn) dapat digunakan sebagai baterai habis pakai karena memiliki energi tinggi, aman dan tidak menyisakan emisi. Zn juga dapat digunakan dalam berbagai industri, seperti cat, produk karet, kosmetik, pelapis rantai, printing, tinta, dan solder (Widowati dkk., 2008). Logam Zn merupakan logam esensial yang dibutuhkan dalam jumlah kecil yaitu kurang dari 100 mg per hari dan sangat berperan bagi metabolisme tubuh. Kekurangan asupan Zn menyebabkan rendahnya sistem imunitas dalam tubuh (Nasution, 2004).

Logam Zn dalam air laut bersumber dari penggunaan pupuk kimia yang mengandung logam Cu dan Zn, buangan limbah rumah tangga yang mengandung logam Zn seperti korosi pipa-pipa air dan produk-produk konsumen seperti formula detergen yang tidak

diperhatikan sarana pembuangannya, logam Zn juga bersumber dari proses pengecatan kapal-kapal rakyat (Tarigan dkk., 2003). Menurut Tri dkk. (2015), keberadaan logam berat pada sedimen dapat menjadi polutan apabila konsentrasinya melebihi ambang batas yang ditentukan.

## 2. Sedimen

Sedimen merupakan media adsorpsi yang besar untuk logam berat (Sany dkk, 2011). Sedimentasi merupakan peristiwa pengendapan material batuan yang diangkut oleh tenaga air atau angin. Sedimen merupakan akumulasi dari pecahan-pecahan dan material material batuan yang bercampur dengan hancuran cangkang serta beberapa partikel lain yang terbentuk lewat proses kimia yang terjadi di laut (Gross, 1990). Sedimen adalah pasir lepas, lumpur, tanah liat serta partikel tanah lainnya yang menetap di bagian bawah air.

Menurut Manahan (1993), sedimen di dasar laut berdasarkan asalnya diklasifikasi menjadi 4 bagian yaitu:

1. sedimen *Lithogenous* yaitu sedimen yang partikelnya berasal dari pengikisan batu-batuan di darat, sedimen jenis ini berasal dari erosi pantai dan material hasil erosi daerah up land. Material ini dapat sampai ke dasar laut melalui proses mekanik, yaitu tertransport oleh arus sungai dan atau arus laut dan akan terendapkan jika energi tertransforikan telah melemah,
2. sedimen *Hydrogenous* yaitu sedimen yang partikelnya berasal dari hasil reaksi kimia dalam air laut dan membentuk partikel yang tidak

larut dalam air laut sehingga akan tenggelam ke dasar laut, sebagai contoh dan sedimen jenis ini adalah *magnetit*, *phosphorit* dan *glaukonit*,

3. sedimen *Biogenous* yaitu sedimen yang partikelnya berasal dari sisa-sisa rangka organisme hidup cangkang dan rangka biota laut serta bahan-bahan organik yang mengalami dekomposisi,
4. sedimen *Cosmogerosus* yaitu sedimen yang berasal dari berbagai sumber dan masuk ke laut melalui jalur media udara atau angin. Sedimen jenis ini dapat bersumber dari luar angkasa, aktifitas gunung api atau berbagai partikel darat yang terbawa angin. Material yang berasal dari luar angkasa merupakan sisa-sisa meteorik yang meledak di atmosfer dan jatuh di laut. Sedimen yang berasal dari letusan gunung berapi dapat berukuran halus berupa debu vulkanik atau berupa fragmen-fragmen *aglomerat*.

Metode yang digunakan untuk menganalisis konsentrasi logam berat di perairan yaitu Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). Ernawati dkk. (2018), menyatakan bahwa kandungan Cu pada sedimen lebih tinggi dibandingkan pada air yaitu  $2,21 > 1,22$  ppm, hal ini disebabkan karena proses akumulasi bahan-bahan yang tidak larut dalam air yang selanjutnya terendapkan di dasar perairan dan juga karena sifat logam berat yang mudah terikat oleh bahan-bahan organik yang ada pada sedimen.

Huang dkk. (2020) telah melakukan penelitian mengenai kajian resiko logam berat dalam sedimen menyimpulkan bahwa kadar Zn lebih

besar dari kadar Cu yaitu  $257,17 > 71,29$  mg/kg, pencemaran logam ini berasal dari limbah industri dan peleburan mineral. Berdasarkan analisis reduksi (RDA) mengungkapkan bahwa kandungan bahan organik dan ukuran partikel sedimen memiliki pengaruh terhadap pengayaan logam berat.

Eddiwan (2018) telah melakukan penelitian terkait pemantauan kadar logam berat dalam air dan sedimen di perairan Tebing Tinggi menyimpulkan bahwa kadar logam Cu di perairan melebihi nilai ambang batas biota laut 30 ppm yakni 55,985 ppm dan kadar logam berat dalam sedimen relatif lebih tinggi dibandingkan dengan air.

Dwiki dan Indah (2012), dalam penelitiannya terkait distribusi logam berat dalam air dan sedimen, menyimpulkan bahwa kadar logam berat Pb, Cd, Cu dan Cr yaitu 1,57 ppm; 0,23 ppm; 18,36 ppm; dan 13,66 ppm dalam sedimen lebih tinggi dibandingkan kadar logam berat Pb, Cd, Cu dan Cr dalam air yaitu 0,0031 ppm; < 0,001 ppm; 0,0001 ppm; dan 0,0094 ppm. Hal ini disebabkan karena Presipitasi Pb, Cd, Cu, dan Cd dapat disebabkan oleh pH basa sehingga terbentuk hidroksida, oksida, dan karbonat yang tidak larut dan dapat berinteraksi dengan materi organik dalam fasa larut dan kemudian mengendap, sehingga menimbulkan konsentrasi yang tinggi di sedimen. Apabila kecepatan air rendah, sedimen semakin mudah terdeposit.

Akumulasi logam berat ke dalam sedimen dipengaruhi oleh jenis sedimen. Kandungan logam berat yang terdapat pada lumpur>lumpur berpasir>berpasir. Menurut Pallar (2012), logam berat akan membentuk

senyawa kompleks jika kesadahan air tinggi dan sukar mengalami proses pengenceran jika nilai pH air tinggi, hal ini menyebabkan terjadinya akumulasi dalam sedimen yang teksturnya lumpur halus dengan permukaan hitam abu-abu dan berbau busuk (Rochyatun dan Razak, 2007).

Kegiatan perdagangan, industri, pariwisata, pemukiman, dermaga kapal, dan jalur transportasi laut dapat menimbulkan kerusakan lingkungan dan ekosistem laut (Šmuc dkk., 2018).

Pelabuhan Soekarno Hatta Makassar merupakan pelabuhan terbesar di kawasan Indonesia Timur. Pelabuhan ini terletak di Makassar Provinsi Sulawesi Selatan, dengan posisi geografis  $05^{\circ} 08' 08''$  BT– $119^{\circ} 24' 02''$  LS. Kondisi pantai di sekitar pelabuhan pada umumnya landai, dasar laut terdiri atas lumpur dan pasir. Pelabuhan Soekarno Hatta terdiri atas 3 (tiga) pangkalan utama yaitu Pangkalan Soekarno, Pangkalan Hatta dan Hasanuddin, serta Pangkalan Paotere. Pelabuhan Soekarno Hatta digunakan sebagai tempat aktivitas manusia seperti industri, jalur transportasi laut, pelayanan barang kargo, barang curah seperti semen, batu bara, terigu, penampung minyak goreng, dan aspal cair; pelayanan kapal peti kemas, terminal bahan bakar minyak Pertamina, demaga kapal Angkatan Laut, kapal layar finishi, kapal penumpang dan kapal rakyat/kapal kayu para nelayan (Kementerian Perhubungan RI, 2020).

Konsentrasi Cu meningkat di sekitar Pelabuhan Jetty Meulaboh, Banda Aceh karena aktivitas bongkar muat batubara sebesar 288,7 mg/kg yang melebihi nilai ambang batas yang ditetapkan oleh *Australian and*

*New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC)* yaitu 65 mg/kg (Warni, dkk., 2017). Sumber pencemaran logam berat di Pelabuhan Barat Malaysia berasal dari limbah hasil kegiatan manusia, pabrik semen, oli, dan makanan (Sany dkk., 2011).

Pedoman kualitas sedimen untuk efek ambang batas logam dapat dilihat pada Tabel 4 dan pada Lampiran 2.

**Tabel 4.** Baku mutu sedimen laut (Peraturan Gubernur Sualawesi Selatan nomor 69, 2010)

| Parameter Kimia          | Konsentrasi                          | Metode Analisa   |
|--------------------------|--------------------------------------|--|
|                          | Maksimum Zat<br>(mg/kg berat kering) |  |
| Arsen (As)               | 58,00                                | SSA Uap Hidrida  |
| Kadmium (Cd)             | 6,20                                 | SSA  |
| Krom (Cr) total          | 160                                  | SSA  |
| Timbal (Pb)              | 36,80                                | SSA  |
| Merkuri (Hg)             | 0,3                                  | SSA-Uap Dingin   |
| Tembaga (Cu)             | 108,20                               | SSA  |
| Seng (Zn)                | 271                                  | SSA  |
| PAH (<br>Benzo[a]pyrene) | 0,76                                 | Ekstraksi soklet-<br>Kromatografi Cair Kinerja<br>Tinggi |
| PCB (Aroclor 1254)       | 0,71                                 | Ekstraksi soklet-<br>Kromatografi Gas                    |

#### D. Analisis Statistik Uji Perbandingan

Perbandingan menggunakan statistika parametrik digunakan jika asumsi yang dipersyaratkan terpenuhi. Untuk keperluan pengujian hipotesis, uji perbandingan dapat dibedakan menjadi dua yaitu perbandingan antara dua kelompok dan perbandingan lebih dari dua kelompok (Supangat, 2010).

Pengujian perbandingan data populasi selalu terdistribusi normal karena setiap data dapat digeneralisasikan apabila mempunyai sifat normal. Apabila data sampel terdistribusi normal maka pengolahannya dapat menggunakan statistika parametrik. Uji normalitas data dilakukan untuk melihat apakah data terdistribusi normal (Purwanto, 2011). Data yang akan dianalisis statistik harus terdistribusi normal menggunakan uji *Kolgomorov smirnov* dan *Mann Whitney* dengan kriteria apabila nilai signifikan ( $p$ ) lebih besar dari 0,01 dengan tingkat nilai kepercayaan 99% maka data terdistribusi normal dan tidak ada perbedaan yang signifikan (Sugiyono, 2012).

Hipotesis nol ( $H_0$ ) dan Hipotesis alternatif ( $H_1$ ) ditetapkan dengan asumsi bahwa  $H_0$  adalah benar dan diterima. Kebenaran  $H_0$  diuji dengan cara membandingkan nilai  $t$ -hitung dengan nilai kritis ( $t$ -tabel) yang dapat dilihat pada Lampiran 3 dengan tingkat kepercayaan yang diinginkan yaitu 95% atau 99% dan nilai derajat kebebasan data ( $n-1$ ) (Hogg dkk., 2019). Jika  $t$ -hitung lebih kecil dari  $t$ -tabel maka  $H_0$  diterima yang artinya tidak ada perbedaan yang signifikan atau tidak berbeda nyata antara 2 hasil metode dan sebaliknya jika  $t$ -hitung lebih besar dari  $t$ -tabel maka  $H_0$  ditolak yang artinya ada perbedaan yang signifikan atau berbeda nyata (Ott, 1994) .

Beberapa jenis uji- $t$  dan penggunaannya tergantung dari jenis data yang akan diolah. Uji- $t$  untuk suatu kumpulan data dibandingkan terhadap suatu nilai tunggal dengan rumus pada persamaan (10)

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)}{s} \sqrt{n} \quad (10)$$



keterangan :  $\bar{x}$  = nilai rata-rata;  $\mu$  = nilai acuan;  $n$  = jumlah data;  $S$  = standar deviasi.

### E. Kerangka Pikir

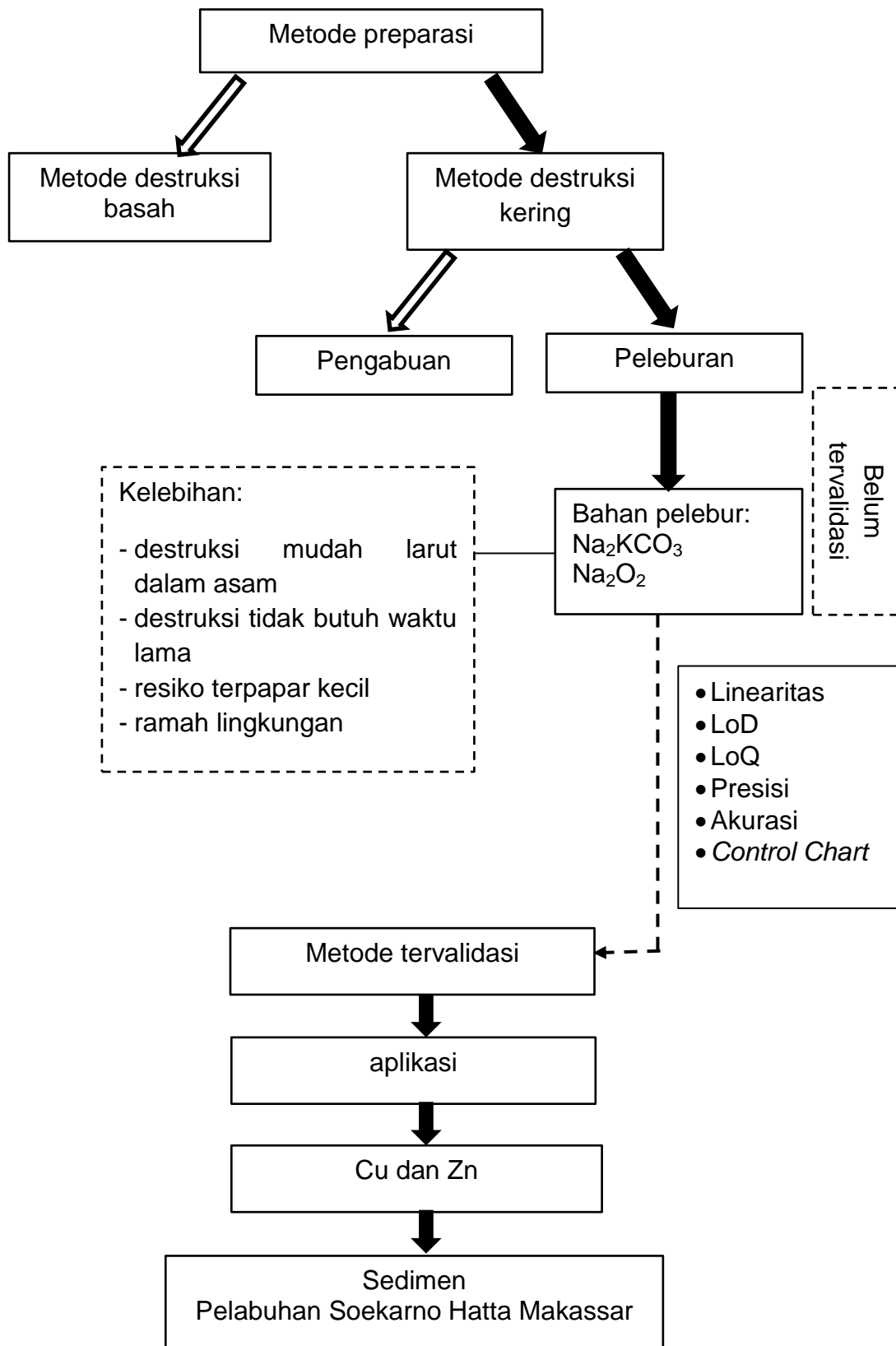
Konsentrasi logam berat dalam sedimen dapat diketahui dengan melakukan metode preparasi sampel sebelum dianalisis. Metode preparasi sampel ada dua yaitu metode destruksi basah dan metode destruksi kering. Metode yang paling umum digunakan dan sudah tervalidasi adalah metode destruksi basah yaitu destruksi menggunakan campuran asam-asam pekat dengan pemanasan terbuka atau tertutup menggunakan *microwave* atau *bomb*.

Metode destruksi kering ada dua jenis yaitu dengan pengabuan dan peleburan. Destruksi kering dengan pengabuan digunakan untuk mengubah senyawa organik menjadi senyawa oksida dalam bentuk abu dengan pemanasan 450-550 °C. Metode ini biasa digunakan untuk sampel berupa jaringan tumbuhan dan makanan. Destruksi kering dengan peleburan menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Bahan pelebur ini merupakan unsur-unsur reaktif dan pengoksidasi kuat digunakan untuk mengubah senyawa organik logam-logam dalam bentuk karbonat dan oksida yang kemudian dilarutkan dengan asam yang berkonsentrasi rendah. Metode ini mempunyai kelebihan, logam yang berikatan sebagai karbonat dan oksida lebih mudah dan cepat pelarutannya meskipun menggunakan pelarut asam dengan konsentrasi rendah yang dapat meminimalisir resiko terpapar bahan kimia dan ramah lingkungan.

Kelebihan lain dari penggunaan bahan ini adalah dapat mengikat unsur-unsur seperti F dan Cl menjadi garamnya yang mudah menguap saat dilarutkan dengan asam. Metode ini belum pernah divalidasi oleh karena itu telah dilakukan penelitian validasi metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dengan parameter yang dilakukan meliputi linearitas, LoD, LoQ presisi, akurasi, dan *Control Chart*.

Metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  yang telah divalidasi diaplikasikan untuk analisis  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dalam sedimen di pelabuhan Soekarno Hatta Makassar. Sedimen merupakan media adsorpsi yang besar bagi logam berat. Logam berat Cu dan Zn banyak terakumulasi dalam sedimen dan merupakan logam esensial golongan transisi. Cu mempunyai dua bilangan oksidasi dan Zn mempunyai satu bilangan oksidasi. Pencemaran Cu dan Zn dalam perairan di pelabuhan dapat berasal dari aktivitas manusia seperti limbah industri, limbah domestik, pengecetan kapal, dan perbaikan mesin-mesin kapal. Aktivitas pencemaran di pelabuhan dapat meningkatkan konsentrasi logam dalam sedimen.

Metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  diaplikasikan dalam preparasi sampel sedimen di Pelabuhan Soekarno Hatta. Preparasi sampel untuk penentuan konsentrasi logam berat dalam sedimen merupakan salah satu bagian terpenting dan sangat berpengaruh dalam keakuratan data hasil analisis. Hasil penelitian ini dapat dimanfaatkan sebagai salah satu metode standar dan metode pilihan dalam preparasi sampel sedimen.



**Gambar 4.** Kerangka Pikir

## F. Hipotesis

Penelitian ini merumuskan beberapa hipotesa sebagai berikut:

1. metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  memenuhi batas keberterimaan validasi metode
2. sampel sedimen mengandung logam  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$
3. perbandingan sedimen dengan pelebur  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  memberikan pengaruh terhadap konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$
4. metode destruksi kering menggunakan  $\text{NaKCO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dapat diterapkan pada penentuan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  dalam sedimen