

**PENERAPAN DAN PERBANDINGAN METODE KURVA KALIBRASI,
ADISI STANDAR TUNGGAL DAN ADISI BERGANDA
UNTUK ANALISIS TIMBAL (Pb) MENGGUNAKAN
SPEKTROFOTOMETER SERAPAN ATOM (SSA)**

ADAM NUR AHMAD

H031191043



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2023**

**PENERAPAN DAN PERBANDINGAN METODE KURVA KALIBRASI,
ADISI STANDAR TUNGGAL DAN ADISI BERGANDA
UNTUK ANALISIS TIMBAL (Pb) MENGGUNAKAN
SPEKTROFOTOMETER SERAPAN ATOM (SSA)**

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

Oleh :

ADAM NUR AHMAD

H031191043



**MAKASSAR
2023**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**PENERAPAN DAN PERBANDINGAN METODE KURVA KALIBRASI,
ADISI STANDAR TUNGGAL DAN ADISI BERGANDA
UNTUK ANALISIS TIMBAL (Pb) MENGGUNAKAN
SPEKTROFOTOMETER SERAPAN ATOM (SSA)**

Disusun dan diajukan oleh:

ADAM NUR AHMAD

H031191043

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

Universitas Hasanuddin

Pada tanggal 20 Juli 2023

dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama

Pembimbing Pertama


Prof. Dr. Abdul Wahid Wahab, M. Sc

NIP. 19490827 197602 1 001


Bulkis Musa, S.Si, M.Si

NIP. 19900905 202012 2 011

Ketua Program Studi


Dr. St. Fauziah, M.Si

NIP. 197202021999032002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Adam Nur Ahmad
NIM : H031191043
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul “Penerapan dan Perbandingan Metode Kurva Kalibrasi, Adisi Standar Tunggal dan Adisi Berganda untuk Analisis Timbal (Pb) Menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)” 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 gunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 4 Agustus 2023

Yang Menyatakan,



Adam Nur Ahmad

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 Adisi Berganda untuk Analisis Timbal (Pb) Menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)”** 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 Umrhani Permatasi, 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. Sci. Muhammad Zakir, M.Si** dan **Prof. Dr. Ahyar Ahmad** 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 **Ahmad Yani** dan ibunda **Nuriati Bintan Linggi' Allo** 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 **Alam Nuari, Ria Sampetondok, Syahrir Gallaran, Ahdiat Adnan, Rifal Linggi' Allo, Hartini Sampetondok** dan adik yang saya sayangi **Ilyas Linggi' Allo** dan **Gita Sampetondok** terima kasih karena selalu ada untuk memberikan motivasi dan dukungan biaya selama kuliah serta ponakan-ponakan yang menjadi *moodboster* penulis.
7. Untuk **Milenia Sita Banna** sebagai partner meneliti terima kasih atas kerja sama, dukungan, dan semangat sehingga penelitian ini dapat terselesaikan.

8. Untuk yang telah menemani penulis mulai dari maba hingga saat ini, *big thanks for PBU Perjuangan : Wildan Mubaraq, Chaeril Gani, Kiswan Setiawan Majid, Agung Indrawan, Muh. Takbir dan Ardiansyah.*
9. Rekan bermain badminton, Chemchem.
10. Rekan-rekan peneliti Laboratorium Kimia Analitik.
11. Teman-teman kimia 2019, kakak kimia 2017 dan 2018 serta adik 2020 dan 2021.
12. 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 Allah SWT membalas kebaikan berlipat ganda 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, 19 Juni 2023

Adam Nur Ahmad

ABSTRAK

Penerapan dan perbandingan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal dan adisi berganda dalam sampel air untuk analisis logam berat timbal di sekitar pelabuhan Soekarno Hatta Makassar telah dilakukan dengan menggunakan alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Konsentrasi yang didapatkan menggunakan metode kurva kalibrasi sebesar 0,388 mg/L untuk titik 1 dan 0,5725 mg/L untuk titik 2, metode adisi standar tunggal sebesar 0,1116 mg/L untuk titik 1 dan 0,1347 mg/L untuk titik 2, dan metode adisi standar berganda sebesar 0,4278 mg/L untuk titik 1 dan 0,5869 mg/L untuk titik 2. 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 0,1778 mg/L dan 0,5656 mg/L. Hasil uji presisi dilakukan dengan membandingkan $\%RSD \leq 2/3CV$ Horwitz dimana didapatkan %RSD untuk metode kurva kalibrasi yaitu dari titik 1 sebesar 9,462 % dan untuk titik 2 sebesar 2,472 %, metode adisi yaitu dari titik 1 sebesar 34,64 % dan untuk titik 2 sebesar 24,59 %, dan metode adisi standar berganda yaitu dari titik 1 sebesar 8,07 % dan untuk titik 2 sebesar 9,63 %.

Kata Kunci : Perbandingan, Analisis, Timbal, Kurva Kalibrasi, Adisi Standar Tunggal, Adisi Standar Berganda, SSA

ABSTRACT

The application and comparison of calibration curve methods, single standard addition and multiple addition in water samples for lead heavy metal analysis around Soekarno Hatta port Makassar has been carried out using the Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The concentration obtained using the calibration curve method was 0,388 mg/L for point 1 and 0,5725 mg/L for point 2, the single standard addition method was 0,1116 mg/L for point 1 and 0,1347 mg/L for point 2, and the multiple standard addition method was 0,4278 mg/L for point 1 and 0,5869 mg/L for point 2. 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 0,1778 mg/L and 0,5656 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 from point 1 to 9,462% and for point 2 of 2,472%, the addition method was from point 1 to 34,64% and for point 2 of 24,59%, and the multiple standard addition method was from point 1 of 8,07% and for point 2 of 9,63%.

Keywords : Comparison, Analysis, Lead, Calibration Curve, Single Standard Addition, Multiple Standard Addition, AAS

DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA	vi
ABSTRAK	ix
ABSTRACT	x
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN	xv
BAB I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	6
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Pencemaran Logam Berat	7
2.2 Logam Berat Timbal (Pb)	9
2.3 Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)	11
2.4 Metode Penentuan Konsentrasi	14
2.4.1 Kurva Kalibrasi	14
2.4.2 Metode Standar Adisi	16
2.5 Validasi dan Perbandingan Metode	17

2.5.1 Linearitas	17
2.5.2 LoD dan LoQ	18
2.5.3 Presisi	19
BAB III. METODE PENELITIAN	
3.1 Bahan Penelitian	21
3.2 Alat Penelitian	21
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian	21
3.4 Prosedur Penelitian	21
3.4.1 Penentuan Titik Pengambilan Sampel	21
3.4.2 Pengambilan Sampel	22
3.4.3 Preparasi Sampel	22
3.4.4 Pembuatan Larutan Standar Pb	22
3.4.5 Pembuatan Larutan Blanko	24
3.4.6 Analisis Kadar Logam Menggunakan SSA	24
3.4.1 Validasi Metode	26
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Penentuan Kadar Logam Pb Menggunakan SSA	29
4.2 Analisis Validasi Metode	33
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	43
DAFTAR PUSTAKA	45
LAMPIRAN	51

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Logam Timbal	9
2. Proses Absorpsi Cahaya Oleh Atom	11
3. Komponen Utama SSA	13
4. Lokasi Pengambilan Sampel	61
5. Proses Pembuatan Larutan Standar dan Preparasi Sampel	77
6. Proses Injeksi Larutan Standar dan Sampel	77

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema Kerja Penelitian.....	51
2. Bagan Kerja Pengambilan Sampel dan Preparasi Sampel	52
3. Peta Lokasi Sampling	61
4. Perhitungan	62
5. Dokumentasi	77

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Simbol/Singkatan	Arti
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrophotometer</i>
LoD	<i>Limit of Detection</i>
LoQ	<i>Limit of Quality</i>
SSA	Spektrofotometer Serapan Atom
TEL	<i>Tetra Ethyl Lead</i>
TML	<i>Tetra Methyl Lead</i>
ppm	<i>part per million</i>
ppb	<i>part per billion</i>
PE	Polietilen

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kota Makassar adalah sebuah kota madya dan sekaligus ibu kota Provinsi Sulawesi Selatan. Kota Makassar menjadi ibu kota terbesar keempat di Indonesia dan terbesar di kawasan timur Indonesia (Pemerintah Provinsi Sulawesi Selatan, 2022). Letak astronomis dari Kota Makassar antara 119°24'17"38" bujur timur dan 5°8'619" lintang selatan yang berbatasan sebelah utara dengan Kabupaten Maros, sebelah selatan dengan Kabupaten Gowa dan sebelah barat dengan Selat Makassar. Kota Makassar memiliki luas wilayah 175,77 km² yang terbagi ke dalam 14 kecamatan dan 143 kelurahan dengan sebagian dari penduduknya bekerja disekitar wilayah pesisir (Pemerintah Kota Makassar, 2022).

Berdasarkan sejarah wilayah pesisir merupakan titik tumbuh dari Kota Makassar. Wilayah pesisir Kota Makassar menyediakan sumber daya alam yang produktif baik sebagai sumber pangan, tambang mineral dan energi, media komunikasi maupun kawasan rekreasi atau pariwisata. Tingginya aktivitas yang dilakukan di wilayah pesisir seringkali memberikan dampak yang negatif hingga membuat lingkungannya menjadi rusak (Ali dkk., 2017).

Wilayah pesisir Indonesia sekarang ini berada dalam tekanan erosi, polusi, perubahan iklim, urbanisasi dan pariwisata. Tekanan-tekanan tersebut secara tidak langsung dapat mengganggu ekosistem yang ada, contohnya ekosistem yang ada di pelabuhan (Kristiyanti, 2016). Pelabuhan menjadi sumber daya transportasi

dan kegiatan lainnya. Terkhusus di kawasan Kota Makassar terdapat pelabuhan Soekarno-Hatta yang menjadi pelabuhan dengan lalu lintas kargo terbesar di Sulawesi dan dikategorikan sebagai pelabuhan kelas utama oleh pemerintah Indonesia (Pelindo, 2022).

Tingginya aktivitas yang dilakukan manusia disekitar pelabuhan dapat menghasilkan limbah pencemar dan terakumulasi di perairan yang salah satunya berupa logam berat. Logam berat merupakan polutan yang keberadaannya tidak dapat terurai dan beracun sehingga berdampak buruk bagi lingkungan perairan (Sudarningsih, 2021). Logam berat seperti Fe, Cd, Pb, Cu, Ti dan lain-lain merupakan logam berat yang sering kita temui dalam perairan. Keberadaan logam-logam berat tersebut sangat mengkhawatirkan karena dapat terabsorpsi oleh biota perairan (Siaka dkk., 2016).

Logam berat yang berada dalam perairan akan mengalami pengendapan dan akan terabsorpsi oleh organisme hidup yang ada dalam perairan tersebut. Selain itu, karena sifatnya yang mudah mengikat bahan organik maka logam tersebut akan mengendap dan membentuk sedimen. Sedimen logam berat yang tersuspensi akan mempengaruhi kualitas sedimen di perairan tersebut dan perairan sekitarnya (Caroline dan Moa 2015, dalam Nurhidayati dkk., 2021).

Adanya logam berat dalam badan air yang konsentrasinya melebihi nilai ambang batas yang sudah ditetapkan oleh pemerintah akan mengakibatkan pencemaran dan dapat merugikan masyarakat. Pencemaran air terjadi setelah bahan yang tidak diinginkan masuk ke dalam air, mengubah standar air yang berbahaya bagi lingkungan dan kesehatan (Hasan dkk., 2019). Salah satu dari logam yang dapat menyebabkan pencemaran adalah timbal. Timbal adalah logam

yang sangat beracun sehingga dapat mempengaruhi setiap organ dan sistem dalam tubuh jika dikonsumsi berlebihan karena keberadaannya dalam tubuh masih belum diketahui manfaatnya. Dampak timbal terhadap kesehatan sangat bervariasi baik dari tingkat dan jumlahnya (Achmad, 2004; Suryatini dan Rai, 2018).

Adanya logam berat timbal dalam lingkungan perairan dapat berasal dari kegiatan industri, kegiatan pertanian seperti penggunaan pestisida, kegiatan rumah tangga seperti membuang peralatan masak, serta kabel dan baterai yang mengandung timbal. Selain itu, logam berat timbal juga bersumber dari hasil pembakaran bahan bakar kendaraan yang dapat masuk ke dalam perairan melalui bantuan air hujan. Dengan adanya logam berat timbal dalam lingkungan perairan akan berdampak pada menurunnya kualitas lingkungan perairan (Vidyastuti dkk., 2022)

Menurut penelitian yang dilakukan oleh Amaliah dkk. (2022), analisis kandungan logam berat timbal (Pb) pada wilayah perairan pelelangan ikan Paotere Kota Makassar menunjukkan konsentrasi rata-rata timbal dari sampel air laut yang diambil dari 5 titik pengambilan sampel yang diperoleh melalui pemeriksaan dengan metode spektrofotometer serapan atom (SSA) senilai $< 0,002$ mg/L. Hasil yang didapatkan tidak melebihi baku kandungan timbal pada air laut yaitu $0,05$ mg/L yang sesuai Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 51 Tahun 2004. Pada penelitian Setiawan (2014), pencemaran logam berat di perairan pesisir Kota Makassar dan upaya penganggulungannya menunjukkan kadar logam berat timbal pada perairan sekitar kawasan Metro Tanjung Bunga yang dipenuhi oleh sampah dengan konsentrasi rata-rata sebesar $0,110$ mg/L yang telah melewati nilai ambang batas.

Berbagai macam metode dapat dilakukan untuk analisis kadar logam berat seperti timbal, namun metode yang sering dipakai adalah metode SSA (Spektrofotometer Serapan Atom). Metode pengukuran logam berat menggunakan SSA yaitu pengukuran berdasarkan penguapan dari larutan sampel dan kandungan logamnya yang akan diubah menjadi atom bebas. Metode ini berdasarkan pada proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat energi dasar. Penyerapan tersebut menyebabkan tereksitasinya elektron dalam kulit atom ke tingkat energi yang lebih tinggi (Rahayu dkk., 2013).

Dari berbagai metode analisis dalam bidang kimia analitik khususnya dalam analisis kuantitatif dengan menggunakan spektrofotometri, pada umumnya menggunakan kurva kalibrasi yaitu suatu cara penentuan jumlah unsur atau zat dengan membuat beberapa konsentrasi larutan standar yang akan ditentukan absorbansinya kemudian didapatkan konsentrasinya. Metode lain yang dapat digunakan yaitu metode adisi standar yang dibagi menjadi adisi standar tunggal dan adisi standar berganda yang prinsipnya yaitu menambahkan sejumlah tertentu larutan standar ke dalam larutan sampel tujuannya untuk menghindari kemungkinan adanya perubahan ion lain yang terkandung dalam sampel (Wahab, 1982).

Setiap metode analisis kuantitatif (metode kurva kalibrasi, metode adisi standar tunggal dan adisi standar berganda) memiliki kelebihan dan kekurangannya masing-masing dalam melakukan analisis. Berdasarkan uraian diatas, maka dilakukanlah penelitian mengenai perbandingan masing-masing metode untuk analisis timbal dalam sampel air dan pemanfaatannya dalam

menganalisis pencemaran di wilayah sekitar pesisir Kota Makassar, khususnya daerah Pelabuhan Soekarno-Hatta.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. berapa kadar logam berat timbal (Pb) yang terkandung dalam sampel air laut disekitar Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar, berdasarkan perhitungan menggunakan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal, dan adisi berganda ?
2. bagaimana perbandingan antara metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal, dan adisi berganda dalam analisis kandungan logam berat timbal (Pb) menggunakan alat SSA?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud penelitian ini adalah membandingkan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal dan adisi standar berganda untuk penentuan kadar timbal dalam sampel air disekitar wilayah Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar menggunakan alat SSA.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. menghitung kadar logam berat timbal (Pb) yang terkandung dalam sampel air laut disekitar Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar, berdasarkan perhitungan menggunakan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal, dan adisi berganda.

2. membandingkan antara metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal dan adisi berganda dalam analisis kandungan logam berat timbal (Pb) sebagai bentuk validasi metode perhitungan konsentrasi menggunakan alat SSA.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan mampu memberikan informasi mengenai perbandingan metode kurva kalibrasi, adisi standar tunggal dan adisi berganda dalam analisis kandungan logam berat timbal (Pb) dalam sampel air di sekitar wilayah pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar menggunakan alat SSA, juga memberikan informasi mengenai kandungan logam Pb di wilayah tersebut serta menambah pengetahuan dan pengalaman bagi peneliti dan pembaca.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Logam Berat

Perairan merupakan bentuk ekosistem yang mempunyai peran penting dalam daur hidup hidrologi dimana kondisi perairan dipengaruhi oleh kondisi lingkungan disekitarnya. Terkadang perairan menjadi tempat yang praktis dari berbagai kalangan untuk dijadikan tempat pembuangan limbah sebagai hasil dari kegiatan rumah tangga, industri, peternakan dan berbagai usaha lainnya. Pembuangan berbagai jenis limbah ke dalam perairan akan menyebabkan kerusakan ekosistem yang ada dalam perairan tersebut (Budiastuti dkk., 2016)

Paparan polutan merupakan faktor utama yang menyebabkan terjadinya kerusakan ekosistem dalam perairan. Kontaminasinya dalam badan perairan dapat terjadi akibat pembuangan secara langsung dan tidak langsung. Pembuangan polutan secara langsung diakibatkan karena kurang sadarnya pihak pengolah usaha dan kurangnya pengawasan dari pihak pemerintah setempat serta maraknya usaha pertambangan tanpa izin merupakan salah satu jalan masuknya polutan ke perairan (Muliari dkk., 2020)

Salah satu pencemar yang dapat menyebabkan rusaknya tatanan lingkungan hidup perairan adalah limbah yang mengandung logam berat. Kontaminasi dari logam berat terhadap ekosistem dalam perairan secara intensif sangat berhubungan dengan pelepasan logam berat oleh limbah domestik, industri dan aktivitas manusia lainnya. Limbah yang berasal dari industri menjadi salah satu sumber pencemaran logam berat yang sangat besar seperti timbal (Budiastuti dkk., 2016)

Logam berat adalah logam yang memiliki berat jenis lebih dari 5 g/cm^3 (DPKP DIY, 2019). Logam berat merupakan salah satu bahan pencemar yang berbahaya karena tidak dapat dihancurkan (*non degradable*) oleh organisme hidup di lingkungan dan akan terakumulasi ke lingkungan, yang selanjutnya mengendap di dasar perairan membentuk senyawa kompleks (*khelat*) secara absorpsi bersama bahan organik dan anorganik. Biota air yang hidup dalam perairan yang tercemar logam berat akan mengakumulasi logam berat tersebut. Makin tinggi kandungan logam berat dalam perairan akan semakin tinggi pula kandungan yang terakumulasi dalam tubuh hewan tersebut (Kar dkk., 2008).

Logam berat biasanya ditemukan sangat sedikit dalam air dengan konsentrasi kurang dari $1 \mu\text{g}$. Tingkat konsentrasi logam berat yang terdapat dalam air dibagi berdasarkan tingkat polusinya seperti polusi berat, polusi sedang, dan non polusi. Air yang mengandung polusi berat memiliki kandungan logam berat yang tinggi sedangkan yang mengandung polusi sedang memiliki kandungan logam berat pada batas marginal dan untuk non-polusi kandungan logam beratnya sangat sedikit bahkan tidak terdeteksi (Lestari dan Trihadiningrum, 2019).

Pencemaran logam berat Timbal (Pb) di wilayah perairan Kota Makassar dalam jangka waktu 2018 - 2021 berdasarkan penelitian dari (Polapa dkk., 2022) yaitu $0,005 \pm 9,14 \text{ mg/L}$ yang masih berada dalam ambang batas yang telah ditetapkan menurut PP RI No. 22 tahun 2021 yakni maksimal $0,001 \text{ mg/L}$. Kadar logam berat Pb dalam perairan bisa berasal dari aktivitas perbengkelan, pengikisan batuan mineral dan pemakaian bahan bakar timbal. Rendahnya kadar logam berat Pb dalam air karena sifatnya yang mudah larut dan berubah menjadi

hidroksida dan membentuk suatu ikatan partikel, kemudian mengendap pada dasar perairan (sedimen) (Rachmawatie dkk., 2009).

2.2 Logam Berat Timbal (Pb)

Timbal terdapat di alam dengan jumlah yang sangat sedikit. Penyebaran logam ini diseluruh lapisan bumi hanya sekitar 0,0002% dari kerak bumi (Palar, 2008). Dalam bentuk apapun logam ini memiliki dampak toksisitas yang sama bagi makhluk hidup (Darmono, 2001). Dalam bidang industri logam berat timbal umumnya digunakan untuk menstabilkan senyawa tertentu (Shannon dan Harper, 2007).



Gambar 1. Logam Timbal (Pb) (Idiawati dkk., 2013)

Logam timbal sehari-hari digunakan dalam pertambangan, peleburan, penggunaan bahan bakar minyak dan sebagainya (Markowitz, 2010). Timbal sifatnya lunak dan berwarna coklat kehitaman, serta mudah dimurnikan dari pertambangan. Logam ini bersifat mudah dibentuk, bertitik lebur rendah, mempunyai sifat kimia yang aktif, sehingga sering digunakan untuk melapisi logam untuk mencegah korosi. Bila dicampur dengan logam lain, membentuk logam campuran yang lebih bagus dari pada logam murninya dan mempunyai kepadatan melebihi logam lain (Adhani dan Husaini, 2017).

Timbal adalah unsur yang umum ditemukan dalam batu-batuan, tanah, tumbuhan dan hewan. Sebanyak 95% timbal bersifat anorganik yang terbentuk

dalam garam anorganik dan kurang larut dalam air. Selebihnya sebanyak 5% bersifat organik yang bisa ditemukan dalam senyawa *tetra ethyl lead* (TEL) dan *tetra methyl lead* (TML). Dua jenis senyawa tersebut hampir tidak dapat larut dalam air, namun mudah larut dalam senyawa organik seperti lipid. Waktu keberadaan dari timbal dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti arus angin dan curah hujan. Timbal tidak mengalami penguapan tetapi dapat ditemukan di udara dalam bentuk partikel. Timbal merupakan sebuah unsur sehingga tidak dapat mengalami degradasi (penguraian) dan tidak dapat mudah dihancurkan (Tangio, 2013).

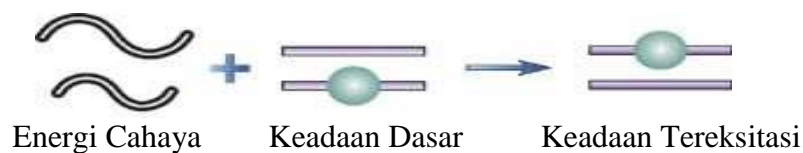
Penggunaan bahan bakar minyak bagi kapal-kapal dalam jumlah yang sangat besar juga dapat menyebabkan kemungkinan masuknya logam berat Pb ke perairan yang dapat mempengaruhi air maupun biota laut. Kadar logam timbal yang terakumulasi di dalam tubuh biota laut dapat mempengaruhi proses metabolisme dan menghambatnya. Banyaknya kadar logam timbal dalam air ataupun biota laut menyebabkan pencemaran lingkungan yang dapat menjadi masalah besar kedepannya (Saraswati dan Rachmadiarti, 2021).

Timbal merupakan salah satu unsur yang dapat mencemari udara berbentuk partikel yang dikenal dengan debu-debu metalik. Debu-debu tersebut masuk ke dalam tubuh melalui pernafasan atau makanan. Walaupun dalam jumlah yang kecil partikel tersebut dapat menyebabkan keracunan. Timbal yang masuk melalui sistem pernapasan akan ikut beredar bersama darah ke seluruh jaringan dan organ tubuh kemudian mengendap di dalam darah. Akumulasi timbal dalam darah dapat menyebabkan berbagai dampak buruk terhadap kesehatan manusia (Kasanah dkk., 2016).

2.3 Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometer serapan atom adalah alat yang digunakan untuk analisis unsur dalam larutan. Alat ini sangat peka, mampu untuk mendeteksi unsur-unsur yang berbeda dan dalam konsentrasi ppm atau ppb (Noor, 2002). Berbeda dengan spektrofotometer sinar tampak, alat ini tidak memperdulikan warna larutan (Qadar, 2000).

Spektrofotometer serapan atom merupakan suatu alat yang digunakan pada metode analisis untuk penentuan unsur-unsur logam dan metaloid dalam suatu senyawa dengan mengatomisasinya terlebih dahulu yang berdasar pada penyerapan absorpsi radiasi oleh atom bebas. Metode SSA berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom, yang berakibat suatu atom pada keadaan dasarnya, dinaikkan ke tingkat energi eksitasi. Atom-atom menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya, dengan absorpsi energi maka akan diperoleh lebih banyak energi, kemudian suatu atom pada keadaan dasar dinaikkan tingkat energinya ke tingkat eksitasi. Logam akan mengabsorpsi energi cahaya, cahaya yang diabsorpsi spesifik untuk tiap unsur, yaitu sesuai dengan energi emisi dari unsur tersebut (Solikha, 2019).



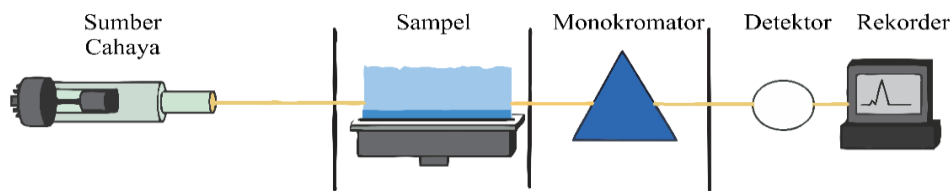
Gambar 2. Proses Absorpsi Cahaya Oleh Atom (Akash dan Rehman, 2020)

Pemakaian SSA sangat luas di berbagai bidang karena prosedurnya selektif, spesifik, biaya analisisnya relatif murah, sensitivitasnya tinggi (ppm-ppb), dapat dengan mudah membuat matriks yang sesuai dengan

standar, waktu analisis yang sangat cepat dan mudah dilakukan (Gandjar dan Rohman, 2007 dalam Dewi dkk., 2021). Cara kerja analisis unsur dengan SSA adalah penguapan larutan sampel untuk mengubah unsur target analisis menjadi atom bebas. Oleh karena itu, kunci dari keberhasilan analisis dengan SSA adalah pembentukan atom bebas, atau dikenal dengan proses atomisasi. Proses atomisasi dilakukan dengan cara mengaspirasikan larutan sampel ke dalam nyala, sehingga unsur-unsur dalam sampel berubah menjadi atom bebas. Dalam nyala, sebagian besar unsur logam tetap tinggal sebagai atom netral, namun ada pula unsur yang akan tereksitasi secara termal oleh nyala dan membentuk ion. Unsur-unsur dengan energi ionisasi rendah umumnya akan tereksitasi dalam nyala (Ikhsani dkk., 2017).

Prinsip dari SSA ialah terdapat suatu larutan yang mengandung logam yang harus ditetapkan (misalnya Pb^{2+} atau Cu^{2+}) dimasukkan ke dalam nyala sebagai suatu aerosol, yakni suatu kabut yang terdiri dari tetesan yang sangat halus. Ketika butiran itu maju melewati nyala, pelarutnya menguap dan dihasilkan bintik-bintik halus dari materi berupa partikel. Partikel yang berbentuk zat padat itu kemudian berdisosiasi, sekurangnya sebagian, menghasilkan atom-atom logam. Semua tahap ini harus berlangsung dengan jarak beberapa sentimeter ketika partikel-partikel sampel itu diangkat dengan kecepatan tinggi oleh gas-gas nyala. Bila disinari dengan benar, kadang dapat terlihat tetes-tetes sampel yang belum menguap keluar dari puncak nyala, dan gas-gas nyala itu terencerkan oleh udara yang menyerobot masuk sebagai akibat dari tekanan rendah yang diciptakan oleh kecepatan tinggi itu. Lagi pula sistem optis tidak memeriksa seluruh nyala melainkan hanya mengurus suatu daerah dengan jarak tertentu di atas titik puncak

pembakar. Tak ada satu titik pun di mana populasi atom kesetimbangan dan stabil, tetap diam untuk suatu pengukuran absorbansi; parameter-parameter kinetik, demikian pula konsentrasi sampel yang menetapkan beberapa atom telah dimasukkan ke dalam berkas sumber pada tiap saat (Day dan Underwood, 2002). Adapun komponen utama SSA dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Komponen utama SSA (Farrukh, 2012)

Menurut Nasir (2019), instrumen SSA terdiri atas:

1. sumber radiasi resonansi, berupa lampu katoda berongga (*hollow cathode lamp*). Elektroda lampu katoda biasanya terdiri katoda berongga dilapisi dengan unsur murni atau campuran dari unsur murni yang dikehendaki.
2. tabung gas, digunakan menampung gas pembakar biasanya digunakan gas pembakar dalam suatu gas pengoksida sepertiasetilen.
3. atomizer, terdiri atas *nebulizer* (sistem pengabut), *spray chamber*, dan *burner* (sistem pembakar):
 - a. *nebulizer*, berfungsi 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.

- b. *spray chamber*, berfungsi untuk membuat campuran yang homogen antara gas oksidan, bahan bakar, dan aerosol yang mengandung sampel sebelum memasuki burner.
 - c. *burner*, merupakan sistem tempat terjadi atomisasi yaitu perubahan kabut atau uap unsur yang akan dianalisis menjadi atom-atom dalam nyala.
4. monokromator, berfungsi untuk memisahkan garis resonansi dari semua garis yang tak diserap yang dipancarkan oleh sumber radiasi.
 5. detektor, berfungsi mengukur radiasi yang ditransmisikan oleh sampel dan mengukur intensitas radiasi tersebut dalam bentuk energi listrik.
 6. rekorder, berfungsi untuk mengubah sinyal yang diterima menjadi bentuk digital dengan satuan absorbansi. Isyarat dari detektor dalam bentuk tenaga listrik akan diubah oleh rekorder dalam bentuk nilai bacaan serapan atom.

2.4 Metode Penentuan Konsentrasi

2.4.1 Kurva Kalibrasi

Penentuan kuantitatif tingkat analit dalam sampel yang berasal dari lingkungan menggunakan instrumen kimia dapat dicapai menggunakan kurva kalibrasi dengan linearitas yang memenuhi batas yang dapat diterima. Kurva kalibrasi adalah grafik yang membentuk garis lurus (*linear*) yang menyatakan hubungan antara kadar larutan kerja, termasuk blanko yang merespon secara proporsional terhadap instrumen yang digunakan. Respon dari instrumen berupa absorbansi dan sejumlah konsentrasi tertentu dari analit sudah tertuang dalam kurva kalibrasi (Nisah dan Nadhifah, 2020). Kurva kalibrasi ini digunakan untuk menentukan konsentrasi suatu zat dalam sampel dan

membandingkannya dengan sekumpulan sampel standar yang konsentrasinya diketahui (Hadi dan Asiah, 2019).

Pengukuran dalam analisis kuantitatif sangat dianjurkan untuk menggunakan kurva kalibrasi. Kurva kalibrasi ini digunakan untuk menentukan suatu hubungan antara absorbansi dan konsentrasi analit. Hubungan ini dihitung secara eksperimental dengan menganalisis serangkaian larutan sampel dengan kadar analit yang diketahui (Santoso dkk., 2020).

Kurva kalibrasi linear dianggap sesuai dengan Hukum Lambert-Beer, sedangkan kurva non-linear kadang digunakan untuk pekerjaan analitik khusus. Kurva kalibrasi linear lebih sering dipilih karena lebih mudah untuk bekerja dengan data. Kurva kalibrasi non-linear mencerminkan bahwa sensitivitas kalibrasi yang dinyatakan sebagai perubahan absorbansi per unit perubahan konsentrasi analit tidak konstan (Santoso dkk., 2020). Rumus Hukum Lambert-Beer (Sumantri, 2010) pada persamaan (1).

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

Keterangan =

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

Pada saat menggunakan sederet konsentrasi larutan standar, kita akan menentukan konsentrasi dengan menggunakan persamaan garis lurus untuk menentukan hubungannya serta menentukan koefisien korelasi (r). Koefisien korelasi adalah simpangan setiap titik pada garis yang diperoleh dari titik tersebut. Selain itu, perlu juga ditentukan koefisien determinasi (r^2) yang merupakan

kuadrat dari koefisien korelasi yang memiliki kisaran nilai dari 0 hingga 1. Jika persamaan garis yang ditarik memiliki nilai r^2 yang mendekati 1, kurva kalibrasi yang dihasilkan memiliki linearitas garis yang baik (Batubara dan Wahyuni, 2022).

2.4.2 Metode Standar Adisi

Metode standar adisi adalah bagian dari teknik analisis kuantitatif dengan menambahkan serangkaian jumlah yang diketahui dari larutan standar ke sampel. Dengan menambahkan lebih dari satu larutan standar maka kurva kalibrasi dapat dibuat. Konsentrasi analit dalam sampel dapat ditentukan dengan mengekstrapolasi kurva kalibrasi (Riyanto, 2016).

Metode adisi standar (*spiking*) digunakan untuk menentukan konsentrasi analit pada matriks yang kompleks seperti cairan biologis, sampel tanah dan lain-lain (Harris, 2007). Metode ini digunakan ketika matriks sampel mengandung komponen lain yang dapat mengganggu sinyal analit sehingga menyebabkan penentuan konsentrasi logam yang diuji tidak akurat (Rahmayati, 2019).

Metode standar adisi digunakan pada analisis ion logam yang dalam proses analisisnya terdapat gangguan-gangguan seperti ion fosfat, dan sulfat. Adanya anion-anion tersebut mempunyai kecenderungan untuk membentuk kompleks dengan ion logam yang akan dianalisis sehingga menyebabkan absorbansinya pada pengukuran terlihat rendah atau tidak sesuai dengan kadar logam yang sebenarnya dalam sampel yang dianalisis (Skoog dkk., 2004).

Metode standar adisi dibagi menjadi standar adisi tunggal dan standar adisi berganda. Prinsip standar adisi adalah menambahkan sejumlah tertentu larutan

standar ke dalam larutan sampel. Metode standar adisi membantu untuk menghindari kemungkinan adanya pengaruh ion lain (matrik) yang terkandung dalam sampel. Sampel air sering mengandung berbagai anion seperti sulfat atau fosfat. Kedua anion ini dapat mempengaruhi pembacaan absorbansi. Selain itu, sulit untuk menghasilkan larutan standar yang mendekati komposisi sampel sebenarnya, terutama dari abu pembakaran tanah liat, mineral atau tanaman (Khaldun, 2018).

Metode standar adisi tunggal merupakan metode yang sangat praktis karena hanya menggunakan satu larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya. Selanjutnya absorbansi dari larutan standar dan dari larutan sampel diukur menggunakan SSA. Metode standar adisi berganda adalah metode yang dipakai secara luas karena mampu meminimalkan kesalahan yang disebabkan oleh kondisi lingkungan sampel dan standar. Dalam metode ini dua atau lebih sejumlah volume tertentu dari sampel dipindahkan ke dalam labu takar. Satu larutan diencerkan sampai volume tertentu kemudian larutan yang lain sebelum diukur absorbansinya ditambahkan terlebih dahulu dengan sejumlah larutan standar tertentu dan diencerkan seperti pada larutan yang pertama (Sugiarto, 2019).

2.5 Validasi dan Perbandingan Metode

2.5.1 Linearitas

Linearitas merupakan kemampuan suatu metode analisis dalam memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel pada kisaran yang ada (Wenclawiak dkk, 2004). Linearitas biasanya dinyatakan dalam istilah variansi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematik

data yang diperoleh dari respons hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Perlakuan matematik dalam pengujian linearitas adalah melalui persamaan garis lurus dengan metode kuadrat terkecil antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit (Riyanto, 2014).

Linearitas dapat dilihat melalui kurva kalibrasi yang menunjukkan hubungan antara respon dengan konsentrasi analit pada beberapa seri larutan baku. Dari kurva kalibrasi ini akan ditemukan regresi linearnya yang berupa persamaan $y = bx + a$ dimana x adalah konsentrasi, y adalah respon, a adalah intercept y yang sebenarnya dan b adalah slope yang sebenarnya. Tujuan dibuatnya regresi adalah untuk menentukan estimasi terbaik untuk slope dan intersep y sehingga akan mengurangi *residual error*, yaitu perbedaan nilai hasil percobaan dengan nilai yang diprediksi melalui persamaan regresi linear (Harvey, 2000). Sebagai parameter adanya hubungan linear digunakan koefisien korelasi r pada analisis regresi linear. Hubungan linear yang ideal yang dicapai jika nilai b adalah 0 dan r adalah +1 atau -1 tergantung arah garis (Harmita 2004).

2.5.2 LoD dan LoQ

Limit of Detection (LoD) merupakan parameter uji batas terkecil yang dimiliki oleh suatu alat atau instrumen untuk mengukur sejumlah analit tertentu. Menurut Torowati dan Galuh (2014), limit deteksi adalah konsentrasi atau jumlah terkecil/terendah dari analit dalam sampel yang masih menunjukkan nilai serapan atau absorbansi pada alat tanpa harus memenuhi kriteria dan presisi. *Limit of Quality* (LoQ) merupakan jumlah analit terkecil dalam sampel yang masih dapat diukur dengan akurat dan presisi oleh instrumen atau alat (Sumarno dan Kusumaningtyas, 2018).

Penentuan LoD dan LoQ dapat dilakukan dengan 3 cara yaitu *signal to noise*, penentuan blanko dan kurva kalibrasi. Prinsip penentuan LoD dan LoQ dengan menggunakan blanko adalah larutan atau pelarut yang digunakan untuk analisis diukur nilai absorbansinya dengan menggunakan alat atau instrumen tertentu sebanyak minimal 7 kali pengulangan. Selanjutnya, ditentukan simpangan baku respon blanko. Penentuan blanko dapat dilakukan jika analisis blanko memberikan hasil standar deviasi tidak nol (Sumarno dan Kusumaningtyas, 2018; Torowoti dan Galuh, 2014). Nilai limit deteksi dan kuantitasi dapat ditentukan dengan persamaan (2) dan (3).

$$\text{LoD} = \frac{3s_{y/x}}{SI} \quad (2)$$

$$\text{LoQ} = \frac{10s_{y/x}}{SI} \quad (3)$$

Keterangan :

LoD = Limit Deteksi

LoQ = Limit Kuantitasi

Sy/x = Simpangan baku residual

SI = Arah garis linear (kepekaan arah) dari kurva antar respon terhadap konsentrasi (slope)

2.5.3 Presisi

Presisi adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan 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 relatif (koefisien variasi). Suatu data dikatakan presisi jika nilai koefisien variasi (KV)<2% dan rentang %

recovery diantara 95-105% (Harmita, 2004; Susilawan dkk., 2019). Penentuan presisi dapat dibagi menjadi tiga kategori yaitu keterulangan (*repeatabilty*), presisi antara (*intermediate precision*) dan ketertiruan (*reproducibility*) (ICH, 2005).