

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Bahan bakar fosil sering digunakan oleh manusia dalam kehidupan untuk kendaraan bermotor dan kegiatan perindustrian. Salah satu dampak negatifnya terhadap lingkungan adalah pencemaran udara. Kendaraan dan kegiatan perindustrian ini menjadi hal utama penghasil gas-gas berbahaya bagi udara. Udara merupakan campuran banyak komponen yang terdiri dari gas, partikel padat, partikel cair, energi, ion, zat organik yang terdistribusi acak dan bebas mengikuti volume bentuk ruang. Udara dikatakan tercemar, bila kualitasnya telah melampaui nilai ambang batas (NAB) menurut baku mutu (kualitas udara emisi maupun ambien) yang telah ditetapkan. Baku mutu udara adalah ukuran batas atau kadar unsur pencemaran udara yang dapat ditanggung keberadaannya dalam udara ambien (Riza dan Mahmudah, 2019).

Banyak polutan udara yang perlu diwaspadai, organisasi kesehatan dunia (WHO) menetapkan beberapa jenis polutan yang dianggap serius. Polutan udara yang berbahaya bagi kesehatan manusia, hewan serta mudah merusak harta benda adalah partikulat yang mengandung hidrokarbon, sulfur dioksida, dan nitrogen oksida yang semuanya diemisikan oleh kendaraan bermotor maupun kegiatan perindustrian. WHO memperkirakan bahwa 70% penduduk kota di dunia pernah menghirup udara kotor akibat emisi kendaraan bermotor. Polutan udara primer yaitu karbon monoksida (CO), nitrogen oksida (NO<sub>x</sub>), hidrokarbon (HC), sulfur dioksida (SO<sub>x</sub>), dan partikel (Fardiaz, 2012). Toksisitas kelima kelompok polutan tersebut berbeda-beda, NO<sub>x</sub> memiliki toksisitas relatif 77,8, SO<sub>x</sub> memiliki toksisitas relatif 28,0, HC memiliki toksisitas 2,07, dan yang paling rendah toksisitasnya adalah CO yaitu 1,00 (Fardiaz, 2012).

Nitrogen dioksida (NO<sub>2</sub>) merupakan polutan udara ambien terbanyak bersama unsur nitrogen monoksida (NO) yang biasanya dihasilkan dari kegiatan manusia seperti pembakaran bahan bakar mesin kendaraan, pembakaran sampah, pembakaran batubara dan industri. Karakteristik gas ini memiliki bau tajam dan berwarna cokelat dimana dampaknya terhadap kesehatan terutama adalah penurunan fungsi paru, menyebabkan sesak napas, bahkan berujung pada kematian (Suyono, 2014). Efek terhadap gas toksik ini bergantung pada dosis serta lamanya paparan. Bertambahnya jumlah kendaraan bermotor tiap tahun dapat berdampak pada peningkatan NO<sub>2</sub> dan akan memberi efek negatif pada kesehatan manusia (Wijayanti, 2012).

Berdasarkan Peraturan Pemerintahan Republik Indonesia Nomor. 22 tahun 2021 batas maksimum untuk pengukuran dalam waktu satu jam untuk parameter nitrogen dioksida (NO<sub>2</sub>) adalah 200 µg/Nm<sup>3</sup>. Pengujian ini mengacu pada SNI 7199-2-2017 untuk uji gas nitrogen dioksida dengan metode *Griess-Saltzman*

menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 550 nm. Gas nitrogen dioksida dijerap dalam larutan *Griess-Saltzman* sehingga membentuk suatu senyawa *azo dye* berwarna merah muda.

Menjamin ketepatan dan ketelitian hasil pengujian yang akan digunakan dalam menentukan kualitas udara ambien memerlukan metode verifikasi (Riza dan Mahmudah, 2019). Verifikasi merupakan suatu uji kinerja metode standar seperti ISO, SNI, AOAC, EURACHEM dan standar lainnya. Verifikasi metode memiliki tujuan untuk membuktikan bahwa analis dapat menerapkan metode analisis dengan benar dan memastikan kualitas hasil pengujian pada alat (Kartika dan Rudi, 2021).

Berdasarkan penjelasan di atas, maka penelitian ini fokus memberikan pengukuran gas  $\text{NO}_2$  dalam udara ambien dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi kinerja analitik metode pengukuran gas  $\text{NO}_2$  melalui serangkaian uji kalibrasi dan analisis sampel udara. Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan metode analitik yang lebih andal dan akurat untuk pemantauan kualitas udara. Adapun parameter uji yang dilakukan yaitu linearitas, presisi, akurasi, limit kuantitasi, limit deteksi, ketangguhan metode, dan estimasi ketidakpastian.

Udara ambien adalah udara bebas di permukaan bumi pada lapisan troposfer (lapisan udara setebal 16 km dari permukaan bumi) yang berada di dalam wilayah yurisdiksi Republik Indonesia yang dibutuhkan dan mempengaruhi kesehatan manusia, makhluk hidup dan unsur lingkungan hidup lainnya. Baku mutu udara ambien nasional ditetapkan sebagai batas maksimum mutu udara ambien untuk mencegah terjadinya pencemaran udara sebagaimana terlampir dalam PP No 22 Tahun 2021. Pemerintah menetapkan Baku Mutu Udara Ambien Nasional untuk melindungi kesehatan dan kenyamanan masyarakat (Kurniawan, 2017).

Udara ambien pada dasarnya berbentuk partikel (debu, aerosol, timah hitam) dan gas ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , dan hidrokarbon). Udara yang tercemar dengan partikel dan gas ini dapat menyebabkan gangguan kesehatan yang berbeda tingkatan dan jenisnya, tergantung dari macam, ukuran dan komposisi kimianya. Gangguan tersebut terutama terjadi pada fungsi fatal dari organ tubuh seperti paru-paru dan pembuluh darah atau menyebabkan iritasi pada mata dan kulit. Pencemaran udara karena partikel debu biasanya menyebabkan penyakit pernafasan kronis seperti bronchitis kronis, emfisema (pengelembungan rongga atau jaringan karena gas atau udara didalamnya, busung angin), paru, asma bronkial dan kanker paru. Pencemaran gas yang terlarut dalam udara dapat langsung masuk kedalam tubuh sampai ke paru-paru yang pada akhirnya diserap oleh sistem peredaran darah (Ratnani, 2008).

Nitrogen di udara dapat dikelompokkan menjadi nitrit oksida ( $\text{NO}$ ) dan nitrogen dioksida ( $\text{NO}_2$ ). Sifat dari nitrit oksida ( $\text{NO}$ ) dan nitrogen dioksida ( $\text{NO}_2$ )

tersebut sangatlah berbeda. Gas NO memiliki sifat tidak berwarna sedangkan, gas nitrogen dioksida (NO<sub>2</sub>) adalah gas beracun dan memiliki bau yang menyengat di hidung. Berdasarkan jumlahnya, kandungan NO di udara mempunyai jumlah lebih besar daripada gas NO<sub>2</sub>. Pembentukan gas NO dan gas NO<sub>2</sub> merupakan reaksi antara nitrogen dan oksigen di udara sehingga membentuk NO. Gas NO<sub>2</sub> terbentuk akibat kondensasi oksidasi *fume* pengelasan di udara. Salah satu zat pencemaran udara ialah nitrogen dioksida (NO<sub>2</sub>) yang bersumber dari suatu kawasan sektor transportasi (Nofrianti, 2018). Adapun mekanisme pembentukan gas NO<sub>2</sub> ini sendiri dapat dituliskan dengan reaksi sebagai berikut (Herie, 2011).



Sekitar 10% dari gas NO dihasilkan teroksidasi lebih lanjut membentuk NO<sub>2</sub> :



Karakteristik gas ini memiliki bau tajam dan berwarna coklat dimana dampaknya terhadap kesehatan terutama adalah penurunan fungsi paru, menyebabkan sesak napas, bahkan berujung pada kematian. Berdasarkan informasi *Material Safety Data Sheet*, jika terpapar gas NO<sub>2</sub> dapat menyebabkan iritasi lendir, sinus, faring, respirasi tidak teratur, bahkan edema paru. Efek terhadap gas toksik ini bergantung pada dosis serta lamanya terpapar. Bertambahnya jumlah kendaraan bermotor tiap tahun dapat berdampak pada peningkatan NO<sub>2</sub> dan akan memberi efek negatif pada kesehatan manusia. Jika NO<sub>2</sub> bertemu dengan uap air di udara atau dalam tubuh manusia akan terbentuk segera HNO<sub>3</sub> yang amat merusak tubuh. Beberapa kemungkinan akibat adanya polutan ini seperti batuk, sesak, bronkiolitis obliterans, siasonis, serta beberapa jenis penyakit lainnya, bahkan dalam konsentrasi yang tinggi dapat menyebabkan kematian. Adanya pengaruh paparan nitrogen dioksida (NO<sub>2</sub>) ditentukan berdasarkan tingkat konsentrasi saat terkena paparan, proses kronik ataupun akut serta lama terkena paparan (Masito, 2018).

Kinerja analitik merupakan suatu tindakan uji kelayakan terhadap suatu metode baku maupun metode yang dikembangkan sebelum diterapkan di laboratorium. Kinerja analitik bertujuan untuk memastikan bahwa laboratorium tersebut mampu melakukan pengujian menggunakan metode uji serta menghasilkan data yang valid. Kinerja analitik dibedakan menjadi dua, yaitu validasi dan verifikasi. Validasi metode merupakan suatu proses (percobaan laboratorium) untuk membuktikan bahwa karakteristik kinerja metode analisis telah memenuhi persyaratan yang telah ditetapkan sebelumnya, sedangkan verifikasi metode adalah suatu proses (percobaan laboratorium) untuk membuktikan bahwa laboratorium mampu menggunakan metode analisis baku/standar pada kondisi nyata di laboratorium (Kartika, 2021). Perbedaan dari validasi dan verifikasi metode terletak pada metode. Pada validasi, metode pengujian yang digunakan adalah metode tidak baku, seperti jurnal, metode dari

manual book alat, dan lainnya. Sementara itu, verifikasi metode menggunakan metode pengujian standar seperti ISO, SNI, AOAC, EURACHEM, dan standar lainnya. Validasi dan verifikasi metode merupakan langkah awal yang memastikan hasil yang valid atau tidak, sehingga jika dilakukan validasi dan verifikasi metode maka metode tersebut dapat digunakan untuk pengujian harian di laboratorium (Riyanto, 2014). Adapun parameter validasi dan verifikasi metode, yaitu akurasi (ketelitian), presisi (ketepatan), linearitas, limit deteksi (LoD) dan limit kuantisasi (LoQ), ketangguhan (*ruggedness*) dan ketahanan (*robustness*), sensitifitas, dan selektivitas (Kartika, 2021).

Akurasi merupakan ukuran analisis yang menunjukkan kedekatan hasil uji yang diperoleh dengan hasil sebenarnya (Nia, 2023). Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Akurasi dapat ditentukan dengan berbagai cara, seperti metode *spike*, penambahan baku standar, dan perbandingan dengan metode lain. Presisi merupakan ukuran yang menunjukkan derajat kesamaan dari hasil uji individual dengan mengukur simpangan baku atau simpangan relatif (Harmita, 2004). Presisi dapat dibagi menjadi keterulangan (*repeatability*) dan ketertiruan (*reproducibility*). *Repeatability* adalah keseksamaan metode jika dilakukan berulang kali oleh analis yang sama pada kondisi sama dan dalam interval waktu yang pendek, sedangkan *reproducibility* adalah keseksamaan metode jika dikerjakan pada kondisi yang berbeda. Biasanya analisis dilakukan dalam laboratorium-laboratorium yang berbeda menggunakan peralatan, pereaksi, pelarut, dan analis yang berbeda. Presisi dapat dilihat melalui pengukuran SD (standar deviasi) dan KV (koefisien variasi) (Aprilia, 2023).

Linearitas merupakan metode analisis pengukuran yang dapat diuji untuk memastikan adanya hubungan yang linear antara nilai konsentrasi analit dan sinyal atau respon detektor yang dinyatakan dalam garis regresi pada respon konsentrasi dalam satu seri kalibrasi (Pebriana et al., 2017). Linearitas yang dimaksud yaitu parameter ukuran seberapa baik kurva kalibrasi antara respon (y) dan konsentrasi (x), pengukurannya dilakukan dengan cara pengukuran tunggal pada konsentrasi yang berbeda dengan ditentukan nilai slope, intercept, dan koefisien korelasinya (Afifah, 2016). Uji linieritas dapat ditentukan dengan cara membuat kurva kalibrasi standar dari berbagai konsentrasi sebanyak minimum lima konsentrasi yang berbeda dan hubungan linieritas yang digunakan yaitu koefisien korelasi (r) dan koefisien determinasi ( $R_2$ ) (Harmita, 2004). Rentang penerimaan linearitas dimana linieritas suatu metode akan memenuhi syarat apabila diperoleh nilai koefisien korelasi  $\geq 0,995$  (AOAC, 2005).

*Limit of Detection* (LoD) merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon yang signifikan dibandingkan dengan blanko. Batas deteksi merupakan parameter uji batas (Maramis et al., 2013). *Limit of Quantitation* (LoQ) adalah parameter yang

menunjukkan jumlah terkecil dari analit yang terkandung dalam sampel yang dapat dikuantifikasi secara presisi dan akurat (Arwangga et al., 2016). Penentuan batas deteksi menggunakan instrumen dapat dilakukan dengan mensubstitusi kromatogram dari data yang diperoleh ke dalam persamaan regresi linier. Apabila konsentrasi analit yang diperoleh berada dibawah limit deteksi maka sinyal yang ditangkap detektor adalah *noise*, sehingga konsentrasi analit yang berada dibawah limit deteksi memiliki akurasi yang rendah. Nilai LoD dan LoQ diperoleh berdasarkan pada standar deviasi. Nilai LoD diperoleh tiga kali standar deviasi  $x/y$  dibagi dengan *slope*, sedangkan nilai LoQ sepuluh kali standar deviasi  $x/y$  dibagi dengan *slope* dari persamaan regresi (Elyta, 2018).

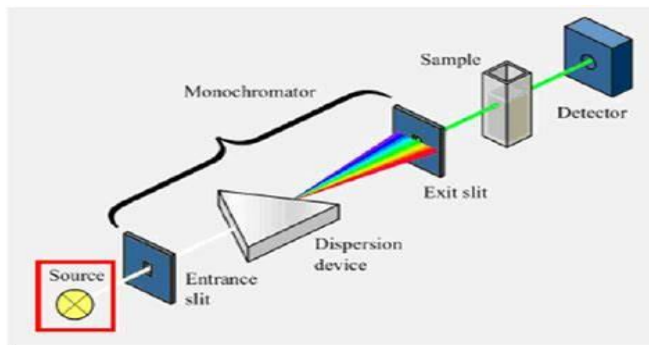
*Robustness* (ketahanan) adalah metode verifikasi pengukuran kestabilan dari metode analisis yang tidak terpengaruh dari variasi yang diberikan. Metode yang baik yaitu metode yang stabil meskipun dilakukan perlakuan yang berbeda, hal ini akan menentukan kekuatan dari metode yang digunakan (Lilis, 2020). Perubahan metodologi dilakukan kecil dan terus menerus lalu mengevaluasi respon analitik yang dihasilkan dan efek presisi dan akurasi, untuk memvalidasi kekuatan suatu metode. *Ruggedness* (ketangguhan) adalah ketertiruan hasil uji pengukuran yang diperoleh pada kondisi normal antara laboratorium dan analisis. Ketangguhan diartikan sebagai tidak adanya pengaruh perbedaan operasi atau lingkungan kerja pada hasil uji (Harmita, 2004). Spesifitas atau selektivitas adalah parameter yang menunjukkan kemampuan suatu instrumen mengukur suatu analit yang dituju secara tepat dan spesifik walaupun adanya komponen-komponen lain dalam matriks sampel (Elyta, 2018).

Estimasi ketidakpastian pengukuran adalah parameter yang berhubungan dengan hasil suatu pengujian dan/atau kalibrasi, yang memberikan gambaran penyebaran dari nilai pengujian dan/atau kalibrasi. Adapun menurut Kantasubrata (2014), ketidakpastian pengukuran merupakan parameter yang menetapkan rentang nilai yang di dalamnya diperkirakan nilai benar yang diukur berada. Tujuan pengukuran adalah menentukan nilai ukur, yaitu nilai suatu besaran tertentu yang diukur (Hadi, 2018). Hasil pengukuran sebenarnya merupakan nilai taksiran dari suatu nilai ukur tertentu, dimana dalam proses taksiran tersebut terdapat kesalahan baik yang sistematis maupun acak yang dapat mempengaruhi taksiran nilai ukur yang diperoleh. Pengukuran hasil uji akan lengkap bila juga dicantumkan nilai estimasi ketidakpastian pengukuran. Penulisan hasil uji yang disertai ketidakpastian pengukuran, menunjukkan derajat dari ketelitian pengujian. Nilai estimasi ketidakpastian pengukuran memungkinkan pengguna data hasil uji untuk mengevaluasi kehandalan data yang diuji serta mengevaluasi kesesuaian dengan data hasil uji yang dihasilkan terhadap tujuan penggunaannya (Bell, 2001).

Spektrofotometri UV-Vis merupakan metode analisis yang menggunakan panjang gelombang UV dan Visibel sebagai area serapan untuk mendeteksi

molekul atau senyawa (Tati, 2017). Spektrofotometer UV-Vis merupakan instrumen yang digunakan untuk mengukur absorbansi dari suatu senyawa pada panjang gelombang tertentu. Pengukuran spektrofotometer UV-Vis dilakukan pada rentang panjang gelombang 200-700 nm (Irawan, 2019). Analisis secara spektrofotometri terdapat tiga daerah panjang gelombang elektromagnetik yang digunakan yaitu sinar ultraviolet berada pada panjang gelombang 200-380 nm, sinar tampak berada pada panjang gelombang 380-700 nm, dan inframerah pada panjang gelombang 700-3000 nm (Latunra et al., 2021). Adapun bagian-bagian pada alat spektrofotometer UV-Vis dapat dilihat pada Gambar 1.

Metode spektrofotometri memiliki beberapa keuntungan yaitu memberikan metode sederhana untuk menetapkan kuantitas zat yang sangat kecil, sensitivitas yang tinggi, dan juga terjangkau. Prinsip kerja dari spektrofotometer UV-Vis yaitu interaksi sumber cahaya yang dihasilkan terhadap molekul berupa cahaya polikromatik akan mengalami transisi elektronik dan menghasilkan cahaya monokromatik. Ketika cahaya monokromatik melewati suatu media berupa larutan maka cahaya tersebut sebagian akan diserap, dipantulkan, dan dipancarkan (Mukhriani, 2014).



**Gambar 1.** Instrumentasi UV-Vis single beam (Harisandi, 2020)

Interaksi antara zat organik dengan sinar ultraviolet dan sinar tampak dapat digunakan untuk menentukan struktur molekul zat organik. Bagian molekul yang paling cepat bereaksi dengan cahaya adalah elektron ikatan dan elektron tidak terikat (elektron bebas). Sinar ultraviolet dan cahaya tampak adalah energi yang setelah menumbuk elektron-elektron ini, tereksitasi dari keadaan dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Eksitasi elektron ini dicatat dalam bentuk spektrum, dinyatakan sebagai panjang gelombang, dan penyerapan sesuai dengan jenis elektron yang ada dalam molekul yang dianalisis. Semakin mudah elektron tereksitasi, semakin tinggi panjang gelombang yang diserap, semakin banyak elektron tereksitasi, semakin tinggi penyerapannya (Suhartati, 2017).

Spektrofotometri UV-Visible dapat digunakan untuk penentuan terhadap sampel yang berupa larutan, gas, atau uap. Pelarut yang sering digunakan adalah air, etanol, metanol dan n-heksana karena pelarut ini transparan

pada daerah UV. Interaksi sinar UV-Vis menghasilkan transisi elektronik dari elektron-elektron ikatan, baik ikatan sigma ( $\sigma$ ) dan pi ( $\pi$ ) maupun elektron non ikatan (n) (Suhartati, 2017).

Metode Griess-Saltzman merupakan salah satu metode kolorimetri yang banyak digunakan dalam analisis kualitas udara, khususnya untuk penentuan konsentrasi nitrogen dioksida ( $\text{NO}_2$ ) di udara ambien. Prinsip dasar dari metode ini adalah reaksi diazotisasi, di mana  $\text{NO}_2$  yang terlarut dalam larutan asam akan bereaksi membentuk asam nitrit. Asam nitrit kemudian bereaksi dengan asam sulfanilat membentuk senyawa diazonium, yang selanjutnya dikopulasikan dengan N-(1-naftil) etilendiamina dihidroklorida (NEDA) membentuk senyawa azo berwarna merah muda hingga ungu. Intensitas warna yang terbentuk sebanding dengan konsentrasi  $\text{NO}_2$  dalam sampel dan dapat diukur menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang sekitar 540–550 nm (Saltzman, 1954).

Reagen Griess-Saltzman umumnya terdiri dari asam sulfanilat, asam asetat glasial, NEDA, dan gliserol sebagai pelarut sekaligus stabilisator. Reagen ini bersifat selektif terhadap senyawa nitrogen oksida, meskipun dalam praktiknya dapat terjadi interferensi dari senyawa oksidator lainnya (WHO, 2006). Keunggulan utama dari metode ini adalah kemudahannya dalam pengoperasian, biaya yang relatif rendah, serta sensitivitasnya yang cukup tinggi dalam mendeteksi konsentrasi  $\text{NO}_2$  pada tingkat rendah (US EPA, 1999).

Namun demikian, metode ini juga memiliki keterbatasan. Salah satu kekurangannya adalah stabilitas warna senyawa azo yang terbentuk dapat menurun jika pengukuran tidak dilakukan segera setelah pengambilan sampel. Oleh karena itu, pengukuran absorbansi sebaiknya dilakukan dalam waktu singkat setelah pembentukan warna untuk memperoleh hasil yang akurat (SNI 19-7119.7-2005). Selain itu, ketelitian metode ini dapat terganggu apabila terdapat senyawa pengoksidasi lain dalam sampel udara yang dapat bereaksi serupa dengan reagen, sehingga menghasilkan warna yang tidak spesifik (Sawyer et al., 2003).

Secara historis, metode ini dikembangkan berdasarkan prinsip reaksi yang pertama kali ditemukan oleh Peter Griess pada tahun 1879, dan kemudian dimodifikasi oleh Saltzman pada tahun 1954 untuk keperluan analisis udara ambien. Saat ini, metode Griess-Saltzman masih digunakan secara luas dan telah menjadi standar dalam berbagai regulasi nasional dan internasional untuk pemantauan nitrogen dioksida di atmosfer.

## 1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. berapa nilai parameter kinerja analitik yang meliputi linearitas, akurasi, presisi, limit deteksi, limit kuantitasi, ketahanan metode, dan estimasi

ketidakpastian metode pengukuran konsentrasi gas NO<sub>2</sub> dalam udara ambien metode *Griess-Saltzman* menggunakan spektrofotometri UV-Vis?

2. bagaimana validitas hasil pengukuran dari metode pengukuran konsentrasi gas NO<sub>2</sub> dalam udara ambien metode *Griess-Saltzman* menggunakan spektrofotometri UV-Vis?
3. apakah konsentrasi gas NO<sub>2</sub> dalam udara ambien yang diuji memenuhi batas maksimum gas NO<sub>2</sub> menurut PP. No. 22 Tahun 2021?

### **1.3 Maksud dan Tujuan**

#### **1.3.1 Maksud Penelitian**

Maksud dari penelitian ini yaitu untuk mengembangkan dan memvalidasi metode analitik menggunakan metode *Griess-Saltzman* dengan spektrofotometer UV-Vis dalam pengukuran konsentrasi gas NO<sub>2</sub> di udara ambien.

#### **1.3.2 Tujuan Penelitian**

Tujuan dari penelitian ini yaitu:

1. menentukan nilai parameter kinerja analitik yang meliputi meliputi linearitas, akurasi, presisi, limit deteksi, limit kuantitasi, ketahanan metode, dan estimasi ketidakpastian metode pengukuran konsentrasi gas NO<sub>2</sub> dalam udara ambien metode *Griess-Saltzman* menggunakan spektrofotometri UV-Vis.
2. memperoleh validitas hasil pengukuran dari metode pengukuran konsentrasi gas NO<sub>2</sub> dalam udara ambien metode *Griess-Saltzman* menggunakan spektrofotometri UV-Vis.
3. mengetahui konsentrasi gas NO<sub>2</sub> dalam udara ambien yang diuji memenuhi batas maksimum gas NO<sub>2</sub> menurut PP. No. 22 Tahun 2021.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai penerapan dan bagaimana cara melakukan pengujian terhadap suatu metode sebelum digunakan di laboratorium.

## BAB II

### METODE PENELITIAN

#### 2.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah hablur asam sulfanilat ( $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ), larutan asam asetat glasial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  pekat), akuades, natrium nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ), larutan induk n-(1-naftil)-etilendiamin dihidroklorida (NEDA,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClN}_2$ ), aseton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), dan larutan penjerap *Griess-Saltzman*.

#### 2.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan pengambilan contoh uji  $\text{NO}_2$  (*impinger*), labu ukur 25 mL, labu ukur 100 mL, labu ukur 1000 mL, pipet mikro/buret mikro, gelas ukur 100 mL, gelas piala 100 mL, gelas piala 500 mL, dan gelas piala 1000 mL, spektrofotometer UV-Vis *Genesys 50*, kuvet, neraca analitik, oven, botol berwarna gelap, barometer, termometer, desikator, dan kaca arloji.

#### 2.3 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Desember 2024 sampai Januari 2025. Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Lingkungan PT Sucofindo Jl. Urip Sumoharjo, Makassar.

#### 2.4 Prosedur Penelitian

##### 2.4.1 Pengambilan Gas $\text{NO}_2$ dalam Udara Ambien (SNI 19-7119-2-2017)

Peralatan pengambilan contoh uji disusun dan ditempatkan pada posisi dan lokasi pengukuran menurut metode penentuan lokasi pengambilan contoh uji pemantauan kualitas udara ambien sesuai SNI 19-7119-2-2017. Larutan penjerap *Griess-Saltzman* sebanyak 10 mL dimasukkan ke dalam botol penjerap, diatur botol penjerap agar terlindung dari hujan dan sinar matahari langsung, dihidupkan pompa penghisap udara dan diatur kecepatan alir 0,4 L/menit, setelah stabil dicatat konsentrasi, suhu, dan tekanan udara sekurang-kurangnya 15 menit sekali. Pengambilan contoh uji dilakukan selama 1 jam dan dicatat temperatur dan tekanan udara. Setelah 1 jam pompa penghisap dimatikan, ditepatkan volume larutan yang berada di botol penjerap sampai volume tertentu ( $V_i$ ), dilakukan analisis di lapangan segera setelah pengambilan contoh uji (maksimum 1 jam setelah pengambilan contoh uji).

##### 2.4.2 Pembuatan Larutan Induk n-(1-naftil)-etilendiamin dihidroklorida (NEDA, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$ ) (SNI 19-7119-2-2017)

Larutan induk NEDA sebanyak 0,1 g dilarutkan dengan akuades ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian diencerkan dengan akuades sampai tanda tera lalu

dihomogenkan, larutan tersebut dipindahkan ke dalam botol coklat dan disimpan di lemari pendingin.

#### **2.4.3 Pembuatan Larutan Penjerap Griess-Saltzman (SNI 19-7119-2-2017)**

Asam sulfanilat anhidrat ( $\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ) sebanyak 5 g dilarutkan dalam gelas piala 1 liter dengan 140 mL asam asetat glasial, diaduk secara hati-hati dengan stirrer sambil ditambahkan dengan akuades hingga kurang lebih 800 mL. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu ukur 1 liter, kemudian ditambahkan 20 mL larutan induk NEDA, dan 10 mL aseton, ditambahkan akuades hingga tanda tera lalu dihomogenkan.

#### **2.4.4 Pembuatan Larutan Standar $\text{NO}_2$ (SNI 19-7119-2-2017)**

**Larutan induk  $\text{NO}_2$  2000 mg/L.** Padatan  $\text{NaNO}_2$  dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu  $105^\circ\text{C}$  dan didinginkan dalam desikator, ditimbang 0,246 g  $\text{NaNO}_2$  lalu dilarutkan dengan akuades sebanyak 100 mL di dalam labu ukur sampai tanda batas dan dihomogenkan, dipindahkan larutan tersebut ke dalam botol gelap dan disimpan di lemari pendingin.

**Larutan  $\text{NO}_2$  20 mg/L.** Larutan induk  $\text{NaNO}_2$  2000 mg/L dipipet sebanyak 1 mL ke dalam labu ukur 100 mL lalu dilarutkan dengan akuades sampai tanda batas dan dihomogenkan.

**Larutan  $\text{NO}_2$  10 mg/L.** Larutan  $\text{NaNO}_2$  20 mg/L sebanyak 1 mL dipipet ke dalam labu ukur 100 mL lalu dilarutkan dengan akuades sampai tanda batas dan dihomogenkan.

#### **2.4.5 Perhitungan**

##### **Volume Contoh Uji Udara (SNI 19-7119-2-2017)**

Volume contoh uji dikoreksi pada kondisi normal ( $25^\circ\text{C}$ , 760 mmHg) menggunakan rumus pada Persamaan (1).

$$V = \frac{F_1 + F_2}{2} \times t \times \frac{P_a}{T_a} \times \frac{298}{760} \quad (1)$$

dimana: V adalah volume udara yang dihisap dikoreksi pada kondisi normal,  $F_1$  adalah laju alir awal (L/menit),  $F_2$  adalah laju alir akhir (L/menit), t adalah waktu pengambilan contoh uji (menit),  $P_a$  adalah tekanan barometer rata-rata selama pengambilan contoh uji (mmHg), dan  $T_a$  adalah temperatur rata-rata selama pengambilan contoh uji (K).

##### **Konsentrasi Nitrit di Udara Ambien (SNI 19-7119-2-2017)**

Konsentrasi nitrit dalam contoh uji dapat dihitung dengan rumus pada persamaan (2).

$$C = \frac{a}{V} \times 1000 \quad (2)$$

dimana: C adalah konsentrasi  $\text{NO}_2$  di udara ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ), a adalah jumlah  $\text{NO}_2$  dari contoh uji berdasarkan kurva kalibrasi ( $\mu\text{g}$ ), dan V adalah volume udara yang dihisap dikoreksi pada kondisi normal.

#### 2.4.6 Kinerja Analitik

**Uji Linearitas.** Larutan induk  $\text{NaNO}_2$  10 mg/L diencerkan menjadi 0; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2 mg/L dengan dipipet secara berturut-turut sebanyak 0; 0,125; 0,25; 0,625; 1,25; 2,5; 5 mL ke dalam masing-masing labu ukur 25 mL. Kemudian dihipitkan sampai tanda batas dengan larutan penjerap sampai tanda batas. Larutan standar dihomogenkan dan ditunggu selama 15 menit. Absorbansi deret standar diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 550 nm. Linearitas metode dihitung menggunakan persamaan 3 (Kartika, 2021).

$$Y = bx + a \quad (3)$$

dimana, b adalah *slope* dan a adalah *intercept*.

**Uji Akurasi.** Larutan sampel udara ambien yang telah diambil diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 550 nm. Akurasi metode pada penelitian ini dinyatakan dalam *%recovery* pada standar rendah dan tinggi yang dapat dihitung menggunakan persamaan 4 (Ayuni, 2022):

$$\%R = \frac{CF-CA}{C^A} \times 100\% \quad (4)$$

dimana: CF adalah konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran (mg/L), CA adalah konsentrasi sampel sebenarnya (mg/L), dan C<sup>A</sup> adalah konsentrasi analit yang ditambahkan (mg/L).

**Uji Presisi.** Larutan sampel udara ambien diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 550 nm. Presisi dapat ditentukan dengan menghitung persen *coefisient variation* (%CV) yang dihitung dengan menggunakan standar tengah menggunakan persamaan 5, 6 (Hayon et al., 2021):

$$SD = \sqrt{\frac{(\sum(x_i - \bar{x}))^2}{(n-1)}} \quad (5)$$

$$\%CV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (6)$$

dimana: SD adalah standar deviasi,  $x_i$  adalah nilai konsentrasi hasil yang diperoleh, dan n adalah jumlah pengulangan.

Apabila %CV yang diperoleh > 2%, maka presisi dapat dihitung dengan menggunakan perhitungan CV Horwitz (*Coefficient Variance Horwitz*) dengan persamaan berikut (Hayon et al., 2021).

$$\%CV \text{ Horwitz} = 2^{1-0,5 \log c} \quad (7)$$

dimana: C adalah rata-rata konsentrasi larutan standar dikali  $10^{-6}$ .

**Uji Limit Deteksi dan Limit Kuantitasi.** Penentuan limit deteksi dan limit kuantitasi dilakukan pada deret standar 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2 mg/L. Absorbansi larutan diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 550 nm. Nilai LoD dan LoQ ditentukan menggunakan persamaan (Citra, 2019):

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (8)$$

$$LoD = \frac{3 \times S_{y/x}}{s} \quad (9)$$

$$LoQ = \frac{10 \times S_{y/x}}{s} \quad (10)$$

dimana: adalah simpangan baku residual, s adalah slope, x adalah konsentrasi hasil pengukuran,  $\bar{x}$  adalah rata-rata konsentrasi hasil pengukuran, dan n jumlah pengulangan pengukuran.

**Uji Ketahanan (*Robustness*).** Udara ambien disampling dengan menggunakan alat *impinger* selama 1 jam, kemudian setiap 15 menit diukur konsentrasi, suhu dan tekanan angin. Kemudian sampel diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 550 nm. Kemudian diukur ketahanan metode dengan melakukan uji statistik yaitu dengan melihat nilai %CV dari konsentrasi sampel yang diukur.

**Uji Estimasi Ketidakpastian.** Ketidakpastian pengukuran meliputi ketidakpastian konsentrasi asal NO<sub>2</sub>, ketidakpastian presisi, ketidakpastian %*Recovery*, ketidakpastian baku asal pembuatan standar, ketidakpastian gabungan, dan ketidakpastian diperluas. Langkah pertama penentuan ketidakpastian yaitu dengan membuat skema kerja, kemudian membuat diagram tulang ikan hingga diperoleh hasil ketidakpastian baku asal pembuatan standar menggunakan persamaan (11 dan 12) (Wardhani dan Utami, 2020).

$$\mu C = \frac{(S_{y/x})}{b} \times \sqrt{\frac{1}{n} \left( \frac{(y_{\text{sampel}} - y_{\text{rata std}})^2}{b^2 \times \sum(x_i - x_{\text{rata}})^2} \right)} \quad (11)$$

dimana:  $S_y/x$  adalah simpangan baku residual,  $b$  adalah *slope* dan  $n$  adalah jumlah standar.

Ketidakpastian baku asal volume pipet dan labu ukur dapat diketahui menggunakan persamaan (12, 13, 14, 15, dan 16).

$$\mu_{\text{kal}} = \frac{V_{\text{kalibrasi}}}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

$$\mu V_{\text{temp}} = \text{Variasi temperatur lab} \times \text{Koefisien muai air} \times V_{\text{pipet}} \quad (13)$$

$$\mu_{(V_{\text{pipet}})} = \sqrt{(\mu_{\text{kal}})^2 + (\mu V_{\text{kal}})^2} \quad (14)$$

$$C_{\text{baku}} = \frac{C_{\text{induk}} \times V_{\text{pipet}}}{V_{\text{labu}}} \quad (15)$$

$$\mu C_{\text{baku}} = C_{\text{baku}} \times \sqrt{\left(\frac{\mu C_{\text{induk}}}{C_{\text{induk}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{\text{pipet}}}{V_{\text{pipet}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu V_{\text{labu}}}{V_{\text{labu}}}\right)^2} \quad (16)$$

Ketidakpastian gabungan dan ketidakpastian diperluas dapat dihitung menggunakan persamaan (17, 18, dan 19).

$$\left(\frac{\mu C_s}{C_s}\right)^2 = \left(\frac{\mu C_x}{C_x}\right)^2 + \left(\frac{\mu C_{\text{larstdtype A}}}{C_{\text{larstdtype A}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu C_{\text{larinduktype B}}}{C_{\text{larinduktype B}}}\right)^2 \quad (17)$$

$$\mu C_s = C_s \times \sqrt{\left(\frac{\mu C_x}{C_x}\right)^2 + \left(\frac{\mu C_{\text{larstdtype A}}}{C_{\text{larstdtype A}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu C_{\text{larinduktype B}}}{C_{\text{larinduktype B}}}\right)^2} \quad (18)$$

$$\mu C_s = \mu c \times \text{faktor cakupan} \quad (19)$$

dimana:  $V_{\text{kalibrasi}}$  adalah volume kalibrasi,  $V_{\text{alat}}$  adalah volume dari alat yang digunakan,  $V_{\text{pipet}}$  adalah volume pipet yang digunakan,  $V_{\text{labu}}$  adalah labu yang digunakan, dan  $C_{\text{baku}}$  adalah konsentrasi baku.