



Validasi Metode Pengujian Logam Berat Timbal (Pb) dengan Destruksi Basah Menggunakan FAAS dalam Sedimen Sungai Banjir Kanal Barat Semarang

Nursanti Angger Ratnawati[✉], Agung Tri Prasetya, dan Endah Fitriani Rahayu

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima Januari 2019

Disetujui Pebruari 2019

Dipublikasikan Mei 2019

Keywords:
sediment
FAAS
validity test

Abstrak

Telah dilakukan uji validitas terhadap dua metode destruksi basah untuk analisis logam Pb dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat Semarang menggunakan *Flame Atomic Absorption Spectrophotometer*. Uji validitas yang dilakukan meliputi uji linieritas, penentuan *limit of detection* (LoD) dan *limit of quantitation* (LoQ), uji akurasi, serta uji presisi. Linieritas kurva standar Pb dengan FAAS diperoleh sebesar 0,9996 dengan nilai LoD sebesar 0,3409 mg/L dan nilai LoQ sebesar 1,1364 mg/L. Uji akurasi dilakukan dengan menghitung persen *recovery* untuk metode variasi 1 sebesar 90,01% dan 87,30% untuk metode variasi 2. Hasil uji presisi untuk metode variasi 1 diperoleh persen RSD sebesar 0,89% dan 1,67% untuk metode variasi 2. Jumlah Pb dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat Semarang sesuai dengan metode yang paling valid sebesar 182,2180 mg/kg. Hasil uji t tidak berpasangan menunjukkan bahwa terdapat perbedaan yang signifikan pada rerata jumlah Pb dari kedua metode pengujian. Berdasarkan hasil analisis uji validitas disimpulkan bahwa metode variasi 1 lebih baik daripada metode variasi 2.

Abstract

Validity test has been carried out against two methods wet digestion analysis of lead metals in the sedimen of the Banjir Kanal Barat Semarang River by Flame Atomic Absorption Spectrophotometer. Validity test was conducted on the linierity test, determining the penentuan limit of detection (LoD) and limit of quantitation (LoQ), accuracy test and precision test. The linierity of the standard Pb curve obtained FAAS is 0.9996 with LoD value of 0.3409 mg/L and LoQ value of 1.1364 mg/L. Accuracy test is done by calculating the percent recovery for variation 1 method which is 90.01% and 87.30% for variation 2 method. Precision test results by variation 1 method acquired %RSD is 0.89% and 1.67% for variation 2 method. The amount of Pb in the sediment of the Banjir Kanal Barat Semarang River according to the most valid method of 182.2180 mg/kg. The results of independent sample-t in the mean concentration of Pb metals from both methods of analysis was a significant differences. Based on the validity test concluded that the variation 1 method is better than the variation 2 method.

© 2019 Universitas Negeri Semarang

[✉]Alamat korespondensi:
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: nursantiangger27@gmail.com

Pendahuluan

Perkembangan industri di Indonesia pada saat ini maju sangat pesat, salah satunya di daerah Semarang sudah terdapat industri yang berkembang pesat. Dengan kondisi ini tidak menutup kemungkinan akan menimbulkan aspek negatif yaitu pencemaran lingkungan pada daerah sekitar, terutama pencemaran sungai. Pencemaran yang ditimbulkan bervariasi, mulai dari limbah organik hingga akumulasi logam berat pada sedimen sungai maupun biota air yang hidup dalam sungai tersebut. Sungai Banjir Kanal Barat merupakan sungai yang dapat berpotensi sebagai media pembawa limbah, termasuk limbah logam berat yang telah dibuang oleh kegiatan-kegiatan industri, antara lain adalah industri tekstil, industri logam dan mesin, industri kimia, dan industri keramik (Budiarti *et al.*, 2010). Logam berat seperti Pb, Cu dan Zn merupakan logam berat yang dalam konsentrasi tinggi dapat membahayakan bagi lingkungan sekitar.

Logam berat mempunyai sifat yang sulit didegradasi, mudah larut di dalam air, terendap di dalam sedimen dan dapat terakumulasi dalam tubuh biota perairan. Timbal merupakan salah satu logam berat yang sangat beracun dan dapat mempengaruhi setiap organ dan sistem dalam tubuh manusia. Menurut Inglezakis *et al.*, (2007) logam berat seperti timbal yang ada pada perairan akan turun dan mengendap pada dasar perairan kemudian membentuk sedimen. Kandungan logam berat yang terdapat dalam sedimen cukup tinggi, dikarenakan sifat logam berat di perairan yang mengendap dalam jangka waktu tertentu dan akan terakumulasi di dasar perairan (Palar, 1994).

Logam berat yang mengkontaminasi perairan sungai akan terakumulasi dalam sedimen, hal ini telah dibuktikan oleh beberapa hasil penelitian yang telah dilakukan untuk mengetahui kandungan logam berat yang terakumulasi dalam sedimen. Berdasarkan hasil penelitian Wardani *et al.*, (2014) menunjukkan bahwa sedimen Sungai Banjir Kanal Barat sudah terkontaminasi logam berat dengan konsentrasi logam berat timbal sebesar 20,40; 11,11; 7,66 dan 11,84 mg/kg. Berdasarkan uji pendahuluan yang telah dilakukan pada pertengahan bulan Maret 2018 diketahui bahwa konsentrasi logam berat timbal paling tinggi terdapat di pintu air Simongan, sehingga tempat ini dijadikan sebagai titik pengambilan sampel sedimen dimana konsentrasi logam timbal dalam sedimen sebesar 67,3459 mg/kg.

Analisis secara kuantitatif untuk mengetahui kadar logam timbal dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat dapat dilakukan dengan menggunakan metode destruksi basah dan menggunakan alat instrumen *Flame Atomic Absorption Spectrophotometer* (FAAS). Metode destruksi basah dilakukan dengan cara campuran antara sampel dengan reagen asam kuat dipanaskan secara terbuka di atas penangas listrik (*Hot Plate Method*). Tujuan dilakukannya destruksi basah agar logam berat timbal yang terkandung dalam sedimen dapat terurai dari senyawa menjadi unsur-unsurnya, sehingga dapat dianalisis menggunakan FAAS (Gandjar & Rohman 2007).

Pemilihan asam yang akan digunakan harus disesuaikan dengan matriks yang akan ditentukan, biasanya melibatkan asam pekat dan campuran asam pekat untuk mendekomposisi matriks. Pada penelitian ini akan menggunakan perbandingan asam yaitu campuran HCl : HNO₃ (variasi 1) adalah salah satu hasil kombinasi asam-asam mineral yaitu dari tiga HCl pekat dan satu bagian HNO₃ pekat. Akuatregia digunakan dalam destruksi basah ini karena daya oksidasinya yang sangat tinggi (Naschan *et al.*, 2017). Sedangkan campuran HNO₃ : HClO₄ (variasi 2) digunakan karena keduanya merupakan oksidator kuat, sehingga akan mempercepat proses destruksi. Berdasarkan perbandingan asam tersebut harus dilakukan validasi terlebih dahulu agar diketahui metode yang paling baik.

Validasi metode analisis merupakan suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu berdasarkan percobaan yang dilakukan di laboratorium untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. Secara umum, validasi metode mencakup penentuan yang berkaitan dengan alat dan metode (Kantasubrata, 2003). Tahapan validasi metode yang dilakukan meliputi uji linearitas, *Limit of Detection* (LoD), *Limit of Quantitation* (LoQ), akurasi dan presisi. Selain itu hasil analisis kadar Pb dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat yang didapat dilakukan uji t untuk mengetahui perbedaan hasil analisis konsentrasi dari kedua metode destruksi basah yang dilakukan. Uji t yang dilakukan pada penelitian ini yaitu uji t tidak berpasangan atau *independent sample test* (Prihatin *et al.*, 2017).

Metode

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Flame Atomic Absorption Spectrophotometer* (FAAS) *Perkin Elmer Analyst 400*, neraca analitik *Mettler Toledo AL204*, *hot plate*, oven, desikator, cawan porcelin, peralatan gelas, kertas saring, batu didih, pipa pralon diameter 3 inchi, kantong plastik bening. Bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah sedimen Sungai Banjir Kanal Barat; larutan SRM (*Standard Reference Materials*) Pb 1000 ppm, Merck KGaA, Germany, HNO₃, HClO₄, HCl dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*, serta akuademin.

Cara pengambilan sampel sedimen dilakukan berdasarkan EPA-Ohio (2001) dengan alat yang digunakan adalah pipa pralon diameter 3 inchi. Berdasarkan uji pendahuluan konsentrasi logam timbal

paling tinggi terdapat di daerah pintu air Simongan dengan titik koordinat 6°59'36.2"S 110°24'08.9"E. Pengambilan sampel sedimen dilakukan pada 3 titik, yaitu tepi kiri, tengah dan tepi kanan. Sampel sedimen yang berasal dari pintu air Simongan dimasukkan ke dalam oven untuk dikeringkan pada suhu 105°C selama 24 jam. Setelah selesai, sampel didinginkan dalam desikator selama 1-2 jam, kemudian sampel sedimen dihaluskan (Supriyantini *et al.*, 2016).

Sampel yang telah kering dipreparasi dengan cara destruksi basah yang didasarkan metode variasi 1 ditimbang sampel sedimen sebanyak $\pm 0,5$ g. Ditambahkan 2 mL akuademin dan 9 mL campuran HNO₃ pekat dan HCl pekat (1:3), dipanaskan selama 3 jam 15 menit pada suhu 105°C. Fitrat yang diperoleh kemudian disaring dan diencerkan dengan akuademin pada labu 50 mL. Sedangkan metode destruksi berdasarkan metode variasi 2 ditimbang sampel sedimen sebanyak ± 3 g. Ditambahkan 25 mL akuademin dan 8 mL HNO₃ pekat. Dipanaskan di atas *hot plate* pada suhu 105°C hingga volume sampel ± 10 mL. Sampel yang telah dingin, ditambahkan 5 mL HNO₃ pekat dan 3 mL HClO₄. Dipanaskan kembali ± 30 menit. Fitrat yang diperoleh disaring dan diencerkan dengan akuademin pada labu 100 mL. Filtrat sampel siap diukur dengan FAAS. Parameter validasi metode analisis yang diuji antara lain adalah uji linieritas, uji LoD dan LoQ, uji akurasi dan uji presisi.

Hasil dan Pembahasan

Proses pengambilan sampel sedimen dilakukan dengan menggunakan pipa pralon diameter 3 inci dilakukan pada 3 titik, yaitu tepi kanan, tengah, dan tepi kiri. Langkah ini dilakukan untuk setiap lokasi pengambilan sampel yaitu di pintu air Simongan, jembatan Lemah Gempal, jembatan Banjir Kanal Barat A, dan Semarang Indah. Sampel sedimen yang telah diperoleh dimasukkan ke dalam kantong plastik bening dan diberi kode. Berdasarkan uji pendahuluan yang telah dilakukan pada pertengahan bulan Maret diperoleh hasil bahwa konsentrasi logam timbal paling tinggi terdapat di daerah pintu air Simongan dengan titik koordinat 6°59'36.2"S 110°24'08.9"E.

Sampel sedimen yang digunakan berasal dari pintu air Simongan Sungai Banjir Kanal Barat. Sampel dibersihkan terlebih dahulu dari berbagai pengotor misalnya krikil, kerang-kerang kecil dan sampah. Hal ini bertujuan agar sampel sedimen yang akan dianalisis terbebas dari pengotor, dengan adanya pengotor maka akan mempengaruhi konsentrasi dari sampel. Sampel sedimen yang telah dibersihkan dioven selama 24 jam pada suhu 105°C, hal ini bertujuan agar sampel sedimen terbebas dari kandungan air. Sampel sedimen yang telah kering kemudian dihaluskan dengan lumpang alu.

Sampel yang telah kering dan halus kemudian dipreparasi dengan cara destruksi basah untuk memecah senyawa yang terkandung dalam sedimen menjadi unsur-unsurnya, sehingga dapat dianalisis dengan menggunakan FAAS. Tujuan dilakukannya proses destruksi ini untuk mendapatkan larutan yang tercampur sempurna dengan analit, dekomposisi yang sempurna dari padatan, dan menghindari hilangnya atau terjadinya kontaminasi analit (Rodiana *et al.*, 2013). Pada penelitian ini menggunakan campuran asam kuat sesuai dengan metode variasi 1 yaitu HNO₃ : HCl dan variasi 2 yaitu HNO₃ : HClO₄.

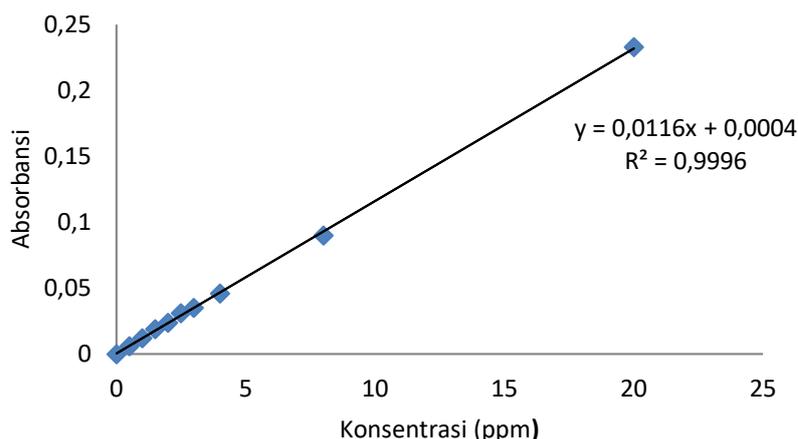
Destruksi basah yang dilakukan berdasarkan metode variasi 1 menggunakan campuran asam dari HNO₃ : HCl. Campuran ini mempunyai kemampuan yang sangat tinggi sebagai agen pengoksidasi karena adanya agen aktif nitrosil klorida dan klorin sebagai hasil reaksi antara HNO₃ pekat dan HCl pekat. Daya oksidasi yang dihasilkan oleh akuaregia ini sangat tinggi sehingga dapat melarutkan hampir semua logam termasuk logam-logam mulia, seperti Au, Pt, dan Pd. Kombinasi campuran dari asam-asam kuat ini banyak digunakan dalam mendekomposisi padatan anorganik dan dapat memberikan dekomposisi sempurna, serta tidak menimbulkan interferensi pada saat penentuan kandungan logam berat secara spektrofotometri serapan atom, sehingga hasil yang akan diperoleh akurat (Trisunaryanti *et al.*, 2002).

Sedangkan destruksi basah yang dilakukan sesuai dengan metode variasi 2 ini menggunakan campuran asam kuat antara HNO₃ : HClO₄. Penggunaan asam nitrat dikombinasikan dengan asam perklorat ini bertujuan sebagai campuran asam untuk mendestruksi sampel yang digunakan, dimana HClO₄ yang digunakan bertindak sebagai oksidan yang kuat (oksidator) berfungsi untuk membantu HNO₃ mendekomposisi matriks organik dalam sampel sehingga dapat terdekomposisi sempurna (Handayani *et al.*, 2018).

Hasil analisis kadar logam timbal dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat Semarang yang telah didestruksi basah berdasarkan metode variasi 1 adalah sebesar 182,2180 mg/kg, sedangkan berdasarkan metode variasi 2 adalah sebesar 63,9644 mg/kg. Untuk mengetahui metode destruksi yang paling valid untuk menganalisis logam timbal dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat Semarang, maka perlu dilakukan validasi metode meliputi uji linieritas, uji LoD dan LoQ, uji akurasi, dan uji presisi.

Penentuan uji linieritas ini ditentukan untuk mengetahui kemampuan suatu metode analisis dalam memperoleh hasil yang sesuai terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Kurva kalibrasi dapat dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi antara konsentrasi versus absorbansi. Sehingga dari kurva kalibrasi dapat dihasilkan persamaan regresi $y = bx + a$ dan koefisien korelasi. Nilai koefisien korelasi inilah yang digunakan untuk mengetahui linieritas pengukuran sampel. Untuk mendapatkan koefisien korelasi yang

baik dan sesuai dengan yang disyaratkan berdasarkan Handayani & Lestari (2012) yaitu sebesar $> 0,997$, maka kurva kalibrasi yang digunakan dalam penelitian ini menggunakan 10 titik termasuk blanko.

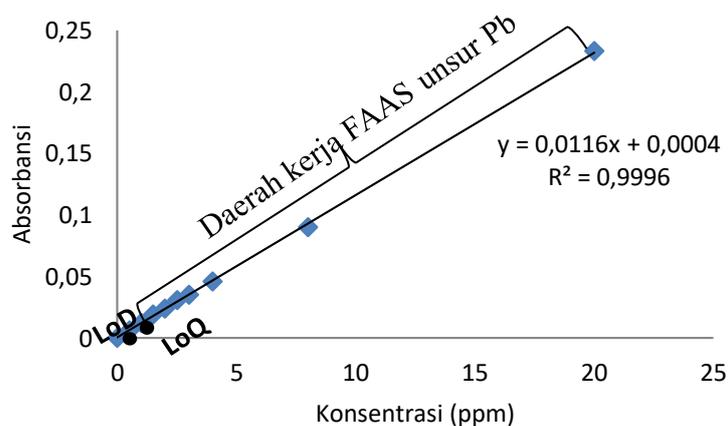


Gambar 1. Kurva kalibrasi larutan standar Pb dengan FAAS

Gambar 1 menunjukkan nilai persamaan regresi yaitu $y = 0,0116x + 0,0004$ dan nilai koefisien korelasi (r^2) yaitu 0,9996. Pada Gambar 1.1 kurva kalibrasi timbal mempunyai garis linear sehingga respon yang diberikan alat terhadap konsentrasi sampel telah memenuhi syarat. Garis yang terbentuk dari kurva kalibrasi sesuai dengan hukum *Lambert Beer* dimana besarnya absorbansi yang diperoleh berbanding lurus dengan konsentrasi, sehingga dengan meningkatnya konsentrasi larutan standar timbal, maka absorbansi yang diperoleh makin tinggi. Linieritas yang dihasilkan dapat dilihat dari harga koefisien korelasi (r^2) pada larutan standar timbal sebesar 0,9996 dimana harga koefisien korelasi ini telah memenuhi syarat yang diperbolehkan menurut Handayani & Lestari (2012) yaitu $> 0,997$. Hasil tersebut menunjukkan bahwa alat yang digunakan mempunyai respon yang baik terhadap sampel, sehingga persamaan regresi linear yang diperoleh dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi sampel sedimen Sungai Banjir Kanal Barat Semarang.

Penentuan uji *Limit of Detection* (LoD) ini merupakan jumlah terkecil dari analit dalam suatu sampel yang dapat dideteksi dan memberikan respon signifikan apabila dibandingkan dengan blanko, sedangkan *Limit of Quantitation* (LoQ) menunjukkan jumlah terkecil dari analit yang terkandung dalam sampel yang dapat dikuantifikasi secara presisi dan akurat (Hidayati, 2013). Uji LoD dan LoQ ini digunakan untuk mengetahui kemampuan suatu alat untuk mendeteksi analit yang akan dianalisis menggunakan alat tersebut. Apabila LoD dan LoQ yang dihasilkan hasilnya kecil maka deteksi alat tersebut masih bagus dan dapat memberikan hasil analisis analit yang sesuai. Limit deteksi dan limit kuantitasi ini tidak dapat dipisahkan satu sama lain dikarenakan diantara keduanya terdapat hubungan yang sangat kuat.

Menurut Harmita (2004) penentuan nilai LoD dan LoQ untuk mengetahui kinerja alat dapat dilakukan dengan menggunakan kurva kalibrasi. Limit deteksi dapat diperoleh dari tiga kali standar deviasi (x/y) dibagi dengan *slope* yang diperoleh dari persamaan regresi linier. Sedangkan limit kuantitasi dapat diperoleh dari sepuluh kali standar deviasi (x/y) dibagi dengan *slope*.



Gambar 2. Limit deteksi, limit kuantitasi dan daerah kerja FAAS unsur Pb

Gambar 2 menunjukkan nilai LoD dari alat FAAS sebesar 0,3409 mg/L. Nilai tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi terkecil dari analit yang masih dapat di deteksi oleh alat FAAS. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi logam timbal dalam sampel sedimen Sungai Banjir Kanal Barat dapat dipercaya sebagai sinyal alat terhadap analit apabila konsentrasinya lebih besar dari limit deteksi yaitu 0,3409 mg/L. Apabila konsentrasi analit kurang dari 0,3409 mg/L atau dapat dikatakan dibawah nilai LoD, maka sinyal yang ditangkap oleh alat adalah sepenuhnya *noise*, sehingga sinyal yang diperoleh tidak dapat dipercaya. Hal ini dikarenakan konsentrasi yang berada pada limit deteksi belum sepenuhnya dapat dipercaya akibat akurasi yang dihasilkan rendah.

Nilai limit kuantitasi yang diperoleh sebesar 1,1364 mg/L. Nilai tersebut menunjukkan konsentrasi analit terendah yang terkuantitasi. Dimana nilai dari limit kuantitasi menentukan batas rentang kerja yang harus dicapai dalam suatu pengukuran. Gambar 2 menunjukkan titik batas LoD, LoQ dan daerah kerja pada pengukuran dengan FAAS. Hasil analisis kadar timbal dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat yang didapat melebihi limit deteksi dan limit kuantitasi serta masih dalam daerah kerja, sehingga sinyal yang ditangkap oleh alat FAAS merupakan sinyal terhadap analit dan bukan sepenuhnya *noise* jadi hasil pengukuran yang diperoleh dikatakan dapat dipercaya.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Siriangkawut *et al.*, (2017) LoD dan LoQ alat yang digunakan untuk menganalisis kandungan logam berat timbal dalam obat herbal dengan instrument FAAS sebesar LoD 10,7 mg/L dan LoQ 40,3 mg/L. Pada penelitian Putri (2018) nilai LoD dan LoQ alat AAS yang digunakan untuk menentukan kadar logam timbal dalam sampel kondisioner dengan metode destruksi *hot plate* menghasilkan nilai LoD sebesar 1,493 ppm dan LoQ sebesar 4,977 ppm. Hasil tersebut apabila dibandingkan dengan LoD dan LoQ pada penelitian ini lebih besar, dikarenakan LoD dan LoQ alat pada penelitian ini sebesar 0,3409 mg/L dan 1,1364 mg/L. Hal ini menunjukkan bahwa pada penelitian ini alat FAAS yang digunakan memberikan respon yang baik apabila digunakan untuk menganalisis analit yang terkandung dalam sampel sedimen.

Akurasi merupakan suatu ketelitian metode analisis atau ketepatan antara nilai terukur dengan nilai sebenarnya atau nilai rujukan akurasi yang diukur sebagai banyaknya analit yang diperoleh kembali pada suatu pengukuran. Metode akurasi yang digunakan pada penelitian ini adalah persentase *recovery* (uji perolehan kembali) hal ini digunakan untuk mengetahui kadar logam berat yang hilang pada saat proses destruksi berlangsung. Larutan kerja timbal yang digunakan untuk *spike* terdiri 3 variasi yaitu *spike* 1 ppm (20 ppm 2,5 mL); *spike* 1,5 ppm (20 ppm 3,7 mL) dan *spike* 2 ppm (20 ppm 5 mL) untuk metode variasi 1. Sedangkan untuk metode variasi 2 yaitu *spike* 1 ppm (20 ppm 5 mL); *spike* 1,5 ppm (20 ppm 7,5 mL) dan *spike* 2 ppm (20 ppm 10 mL). Penambahan larutan standar dilakukan sebelum sampel didestruksi, sehingga dapat diketahui metode destruksi yang digunakan memberikan nilai kedapat ulangan yang baik atau tidak. Setiap variasi dilakukan 3 kali pengulangan preparasi serta dilakukan pula untuk sampel tanpa penambahan larutan standar sebagai kontrol.

Nilai kisaran persentase *recovery* yang baik untuk mengetahui hasil perolehan kembali untuk sampel setelah dipreparasi berada pada rentang yang disyaratkan berdasarkan batasan awal *%recovery* (Sudariyono, 2009). Apabila nilai persentase *recovery* yang diperoleh untuk *spike* sedimen telah memenuhi persyaratan, maka metode destruksi yang digunakan akurat.

Tabel 1. Hasil analisis uji *recovery* destruksi basah berdasarkan metode variasi 1 dan variasi 2 dengan FAAS

Metode preparasi	% Recovery
Variasi 1	90,01
Variasi 2	87,30

Berdasarkan Tabel 1 menunjukkan hasil uji akurasi dari metode destruksi variasi 1 berada pada rentang 82,14-94,99% atau setelah dirata-rata diperoleh hasil persentase *recovery* metode destruksi variasi 1 yaitu sebesar 90,01%. Sedangkan metode destruksi variasi 2 berada pada rentang 80,90-95,93% atau setelah dirata-rata diperoleh hasil persentase *recovery* metode destruksi variasi 2 yaitu sebesar 87,30%. Hal ini menunjukkan bahwa hasil persentase *recovery* yang diperoleh telah memenuhi syarat keberterimaan pada rentang 75-120% (Sudariyono, 2009). Namun hasil rata-rata persentase *recovery* yang diperoleh dari kedua metode kurang dari 100%, kesalahan ini dapat disebabkan karena adanya proses destruksi. Proses destruksi inilah yang menyebabkan logam timbal dalam sampel belum terambil atau terdapat logam timbal yang hilang saat pemanasan berlangsung (Berghof, 2015). Selain itu kemungkinan adanya logam timbal yang tertahan dalam kertas saring karena bereaksi dengan selulosa yang terkandung dalam kertas saring yang digunakan. Sehingga dalam analit yang diperoleh tidak mengandung logam timbal yang semestinya, hal ini yang menyebabkan hasil presentase *recovery* kurang mendekati 100%.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Relic *et al.*, (2011) tentang aquaregia mengekstraksi logam dalam sedimen dari kawasan industri dan lingkungan di Serbia menunjukkan hasil keakuratan sebesar 82-113%. Menurut penelitian Sastre *et al.*, (2002) destruksi menggunakan aquaregia telah diusulkan sebagai metode yang terbaik untuk sampel dengan kandungan organik yang rendah seperti sedimen dan tanah. Selain itu, Fong *et al.*, (2006) merekomendasikan perbandingan HNO₃ dan HCl dengan rasio 1 : 2 sebagai metode destruksi yang paling efisien dengan menghasilkan pemulihan tertinggi untuk logam Pb, Zn, dan Fe dalam sampel sarden kalengan.

Presisi adalah ukuran kedekatan hasil analisis yang diperoleh dari serangkaian pengukuran ulang dari ukuran yang sama. Hal ini dapat digunakan untuk mencerminkan kesalahan acak yang terjadi dalam suatu metode. Kesalahan acak yang dilakukan dalam laboratorium sangat susah untuk dihindari, hal ini dikarenakan banyak berhubungan dengan instrument ukur, peralatan contoh yang diukur, prosedur, dan lingkungan sekitar. Presisi yang dilakukan yang dilakukan dalam penelitian ini berdasarkan *repeatability* yaitu pengulangan yang dilakukan oleh pelaksana, peralatan, contoh, dan laboratorium yang sama akan tetapi dilakukan dalam waktu yang berbeda.

Presisi suatu metode dapat diperoleh dari nilai RSD (*Relative Standard Deviation*) hasil pengukuran sampel yang dilakukan dengan beberapa seri pengulangan preparasi sampel. Apabila semakin tinggi tingkat presisi suatu metode, maka akan semakin rendah nilai RSD nya (Sumardi,2002).

Tabel 2. Hasil analisis %RSD berdasarkan berdasarkan metode variasi 1 dan variasi 2 dengan FAAS

Metode preparasi	%RSD
Variasi 1	0,89
Variasi 2	1,67

Berdasarkan Tabel 2 menunjukkan nilai persentase RSD metode destruksi basah untuk campuran asam kuat HNO₃ dan HCl menghasilkan persentase RSD sebesar 0,89%. Sedangkan untuk campuran asam kuat HNO₃ dan HClO₄ menghasilkan persentase RSD sebesar 1,67%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa kedua metode destruksi basah yang digunakan mempunyai ketelitian yang tinggi, dikarenakan persentase RSD yang dihasilkan memenuhi persentase RSD yang disyaratkan untuk sampel yang tergolong *trace analysis* yaitu sebesar $0 \pm 20\%$ (Sumardi, 2002).

Penelitian yang telah dilakukan oleh Lima *et al.*, (2017) mengenai penerapan metodologi respon permukaan dalam penentuan logam dalam sedimen air tawar menggunakan ekstraksi dengan (HNO₃ : HCl) diperoleh hasil untuk persentase RSD sebesar 1,7%. Selain itu penelitian yang telah dilakukan oleh Mayaserli *et al.* (2017) mengenai analisis kadar logam timbal (Pb) pada rambut karyawan SPBU dengan menggunakan destruksi basah (HNO₃ : HClO₄) untuk uji presisi yang dilakukan dengan metode *repeatability* diperoleh hasil untuk persentase RSD sebesar 4,01%. Hasil tersebut apabila dibandingkan dengan penelitian ini mempunyai nilai persentase RSD yang lebih besar, sehingga mempunyai ketelitian yang rendah.

Berdasarkan uraian diatas mengenai validasi metode analisis untuk mengetahui kandungan logam berat dalam sampel sedimen diantaranya uji linieritas, uji LoD dan LoQ, uji akurasi dan uji presisi. Hasil dari uji linieritas untuk menentukan konsentrasi logam timbal dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat menunjukkan nilai linieritas logam timbal yaitu $r^2 \geq 0,9996$ dan telah memenuhi syarat yang diperbolehkan menurut Handayani & Lestari (2012) yaitu $r^2 \geq 0,9970$, sehingga dapat dikatakan memiliki linieritas yang baik. Hasil untuk LoD dan LoQ berturut turut sebesar 0,3409 mg/L dan 1,1364 mg/L.

Hasil uji akurasi dengan metode *recovery* untuk metode variasi 1 menggunakan HNO₃ : HCl didapatkan persentase *recovery* sebesar 90,01%. Konsentrasi hasil analisis logam timbal yang didapat berdasarkan uji akurasi ini adalah sebesar 182,2180 mg/kg. Sedangkan untuk metode variasi 2 menggunakan HNO₃ : HClO₄ didapatkan persentase *recovery* sebesar 87,03%. Konsentrasi hasil analisis logam timbal yang didapat berdasarkan uji akurasi ini adalah sebesar 63,9644 mg/kg. Sehingga persentase *recovery* yang didapatkan berdasarkan metode variasi 1 lebih tinggi apabila dibandingkan dengan variasi 2, hal ini menandakan bahwa metode destruksi variasi 1 mempunyai ketepatan yang lebih baik dalam menunjukkan nilai pengukuran dengan nilai sebenarnya.

Uji presisi yang dilakukan dengan menggunakan metode *repeatability* didapatkan persentase RSD berdasarkan metode variasi 1 sebesar 0,89%, sedangkan berdasarkan metode variasi 2 sebesar 1,67%. Menurut Aradea (2014) untuk uji presisi yang dianggap baik apabila persentase RSD yang diperoleh masuk dalam batas kriteria keberterimaan yaitu $\%RSD <^{2/3} CV$ Horwitz. Berdasarkan hasil analisis uji presisi pada Lampiran 5 diketahui bahwa persentase RSD kedua metode memenuhi kriteria keberterimaan yaitu memiliki nilai $\%RSD <^{2/3} CV$ Horwitz. Dengan ini dapat dinyatakan bahwa metode destruksi basah yang digunakan untuk menganalisis sampel mempunyai ketelitian yang baik atau memiliki nilai presisi

yang baik. Persentase RSD yang diperoleh sebesar 1,67 atau $0,89 < RSD \leq 0 \pm 20\%$, maka metode uji destruksi basah ini tergolong memiliki keterulangan yang teliti (Sumardi, 2002).

Hasil uji presisi berdasarkan metode variasi 1 lebih rendah apabila dibandingkan dengan hasil dari metode variasi 2, hal ini dikarenakan pada saat preparasi sampel menggunakan metode variasi 1 pemanasan dapat dikontrol untuk suhu dan waktu pemanasan, sehingga pada saat preparasi sampel memperoleh perlakuan yang sama. Sedangkan untuk metode variasi 2 dalam proses preparasi mengalami kesulitan dalam mengkontrol suhu dan waktu pemanasan. Sehingga dapat disimpulkan bahwa metode destruksi berdasarkan variasi 1 mempunyai ketelitian yang lebih tinggi.

Berdasarkan uraian diatas, maka dapat diketahui bahwa metode destruksi variasi 1 mempunyai nilai akurasi yang tinggi dan nilai presisi yang rendah, apabila dibandingkan dengan metode destruksi variasi 2. Sehingga metode destruksi berdasarkan variasi 1 dengan menggunakan campuran asam kuat yaitu HNO_3 : HCl direkomendasikan untuk preparasi sampel sedimen.

Metode uji mempunyai beberapa cara yang berbeda dalam pengujian. Perbedaan inilah yang harus dibandingkan satu dengan lainnya. Dalam uji banding ini bukan untuk mencari metode yang baik atau buruk, tetapi data uji banding yang diperoleh diharapkan dapat digunakan para pembaca dan peneliti sebagai referensi pilihan dalam mengoptimalkan tujuan yang akan dicapai. Uji banding yang digunakan dalam penelitian ini adalah uji t tidak berpasangan atau *independent sample-t*. Uji t ini bertujuan untuk membandingkan rata-rata dua data grup yang tidak saling berpasangan atau saling bebas, dimana dalam ini membandingkan rata-rata hasil analisis yang telah dipreparasi berdasar metode variasi 1 dan variasi 2.

Tabel 3. Hasil analisis uji t

Jumlah Pb dalam 1 g (variasi 1)	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$	Jumlah Pb dalam 1 g (variasi 2)	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$
0,165451	-0,000215	0,0000000462	0,058331	0,000287	0,0000000824
0,163728	-0,001938	0,0000037558	0,056895	-0,00115	0,0000013225
0,167175	0,001509	0,0000022771	0,059193	0,001149	0,0000013202
0,166313	0,000647	0,0000004186	0,057757	-0,000287	0,0000000824
$\bar{x} = 0,165666$	Σ	0,0000064977	$\bar{x} = 0,058044$	Σ	0,0000028075
	S^2_1	0,0000021659		S^2_2	0,00000093583
				t hitung	122,21

Berdasarkan Tabel 3 hasil analisis uji t, nilai t_{hitung} yang diperoleh sebesar 122,21. Dengan taraf signifikansi 5% ($\alpha=5\%$) atau dengan taraf kepercayaan 95% diperoleh nilai dari t_{tabel} sebesar 2,365, sehingga dapat disimpulkan bahwa metode destruksi yang digunakan berdasarkan metode variasi 1 dan variasi 2 untuk menentukan jumlah logam Pb dalam Sungai Banjir Kanal Barat berbeda secara signifikan, hal ini dibuktikan dengan nilai dari $t_{hitung} > t_{tabel}$. Berdasarkan uji t yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa konsentrasi hasil analisis dari kedua metode yang digunakan berbeda secara signifikan.

Hasil uji validitas analisis logam timbal dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat menunjukkan bahwa hasil penelitian untuk metode destruksi berdasarkan variasi 1 maupun variasi 2 menghasilkan validitas yang berbeda. Metode destruksi variasi 1 menghasilkan validitas yang tergolong cukup baik dalam preparasi sampel sedimen, sedangkan metode destruksi berdasarkan variasi 2 menghasilkan validitas yang cenderung kurang baik dibandingkan dengan metode destruksi variasi 1 dilihat dari hasil nilai akurasi dan presisinya. Dimana nilai akurasi dengan menggunakan metode persentase *recovery* yang didapatkan untuk metode variasi 1 sebesar 90,01 %, sedangkan untuk metode variasi 2 sebesar 87,03%. Nilai presisi dengan menggunakan metode *repeatability* didapatkan persentase RSD untuk metode variasi 1 sebesar 0,89 %, sedangkan persentase RSD untuk variasi 2 sebesar 1,67%.

Metode variasi 2 dengan menggunakan perbandingan HNO_3 dan HClO_4 (variasi 2) ini mempunyai beberapa kekurangan diantaranya waktu dan suhu saat proses pemanasan tidak dapat dikontrol dengan tepat antara preparasi yang satu dengan yang lainnya. Pada saat penyaringan larutan logam timbal ada yang tertahan dalam kertas saring karena bereaksi dengan selulosa yang terkandung dalam kertas saring yang digunakan. Sehingga dalam analit yang diperoleh tidak mengandung logam timbal yang semestinya. Selain itu sampel yang digunakan relatif banyak dibandingkan dengan pelarut yang digunakan, sehingga proses perombakan sampel kurang sempurna. Hal ini yang menyebabkan nilai dari hasil persentase *recovery* rendah dan persentase RSD yang tinggi.

Metode destruksi dengan menggunakan campuran aquaregia atau sesuai dengan metode variasi 1 merupakan metode yang paling valid dalam penentuan kandungan logam berat timbal dalam sedimen dikarenakan proses destruksi ini tidak memerlukan waktu yang relatif lama dan suhu dapat dikontrol antara preparasi yang satu dengan yang lainnya, serta berdasarkan penelitian ini campuran aquaregia memperoleh hasil persentase *recovery* tinggi dan persentase RSD yang rendah.

Simpulan

Metode destruksi basah yang paling valid untuk analisis logam timbal dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat adalah variasi 1 campuran HNO₃ : HCl. Hal ini berdasarkan dari hasil uji akurasi dengan persentase *recovery* sebesar 90,01% dan uji presisi dengan persentase RSD sebesar 0,89%. Konsentrasi logam timbal dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat berdasarkan metode destruksi sesuai variasi 1 adalah sebesar 182,2180 mg/kg.

Daftar Pustaka

- Aradea, A. 2014. *Your Reliable Partner for Accredited Lab*. Semarang: PT Merck Tbk
- Berghof. 2015. *Theory of Sample Preparation using Acid Digestion, Pressure Digestion and Microwave Digestion (Microwave Decomposition)*. Germany: Berghof
- Budiarti, A., Kusreni, & Musinah. 2010. Analisis Kandungan Logam Berat Timbal (Pb) dan Cadmium (Cd) dalam Udang Putih (*Litopenaeus vannamei*) yang Diperoleh dari Muara Sungai Banjir Kanal sniBarat dan Perairan Pantai Kota Semarang. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi*. Semarang: Universitas Wahid Hasyim
- Fong, S.S., D. Kanakaraju, & S.C. Ling. 2006. Evaluation of the Acid Digestion Method with Different Solvent Combination for the Determination of Iron, Zinc, and Lead in Canned Sardines. *Malaysian Journal of Chemistry*, 8(1): 010-015
- Gandjar, I.G., & A. Rohman. 2007. *Kimia Farmasi Analisis Cetakan Kedua*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar
- Handayani, H.N. & N. O. Lestari. 2012. Isolasi Metamfetamina di Dalam Urin dengan Menggunakan Solid Phase Extraction (SPE). *Tugas Akhir*. Bandung : Politeknik Negeri Bandung
- Handayani, C., M. Mushlih, & J. Lestari. 2018. Validasi Metode Analisa Kadar Logam Fe pada Rambut Masyarakat di Sekitar Kawasan Industri Semen. *Jurnal Katalisator*, III(1): 36-42
- Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Jurnal Majalah*, 1(3): 117-135
- Hidayati, E.N. 2013. Perhitungan Metode Destruksi pada Analisis Pb dalam Rambut dengan AAS. *Skripsi*. Semarang: Universitas Negeri Semarang
- Inglezakis, V., M. Stylianou, & D. Gkantzou. 2007. Removal of Pb (II) from Aqueous Solution by Using Clinoptilolite and Bentonite as Adsorbents. *Desalination*, 2(1): 248-256
- Kantasubrata, Y., 2003. *Validasi Metoda, Ketidakpastian Pengukuran Hasil Uji Laboratorium*. Serpong: Pusdiklat BATAN
- Lima, E.S., V.A. Lima, C.A.P. Almeida, & K.C. Justi. 2017. Application of Response Surface Methodology and Michine Learning Combined with Data Simulation to Metal Determination of Freshwater Sediment. *Water Air Soil Pollut*, 228(370): 1-13.
- Mayaserli, D.P., Renowati, & M. Biomed. 2017. Analisis Kadar Logam Timbal (Pb) pada Rambut Karyawan SPBU. *Journal of Sainstek*, IX(1): 19-25
- Naschan, M., A.T. Prasetya, & W. Sumarni. 2017. Uji Validats Analisis Fe dalam Sedimen Sungai Kaligarang dengan FAAS dan ICP-OES. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 6(1): 1-8
- Palar, A. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta: Rineka Cipta
- Relic, D., D. Dordevic, S. Sakan, & I. Adelnkovic. 2011. Aquaregia Extracted Metals in Sediment from the Industrial Area and Surroundings of Pancevo, Serbia. *Journal of Hazardous Materials*. 186: 1893-1901
- Prihatin, A. W., A.T. Prasetya, & W. Sumarni. 2017. Validasi Metode Analisis Mn dalam Sungai Kaligarang dengan ICP-OES dan GFAAS. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 6(1): 1-8
- Rodiana, Y., M. Hafiz., M. Siti, & Nurhasni. 2013. Pengkajian Metode untuk Analisis Total Logam Berat dalam Sedimen Menggunakan Microwave Digestion. *Ecolab*, VII(2): 49-108.
- Putri, A.M. 2018. Validasi Metode Destruksi Basah Tertutup (*Hotplate* dan *Microwave*) dan Penentuan Kadar Logam Timbal (Pb) dalam Kondisioner Secara Spektrometri Serapan Atom (SSA). *Skripsi*. Yogyakarta: Universitas Islam Indonesia

- Sastre, J., A. Sahuquillo, M. Vidal, & G. Rauret. 2002. Determination of Cd, Cu, Pb, and Zn in Environmental Samples: Microwave-assisted Total Digestion Versus Aquaregia and Nitric Acid Extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462: 59-72.
- Siriangkawut, W., P. Sittichan, & K. Ponghong. 2017. Quality Assessment of Trace Cd and Pb Contaminants in Thai Herbal Medicines Using Ultrasound-assisted Digestion Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of food and drug analysis*, II(5): 960-967
- Sudaryono. 2009. *Pedoman Pengendalian Mutu Internal Pengujian Parameter Kualitas Lingkungan*. Jakarta: Kementerian Negara Lingkungan Hidup RI
- Sumardi. 2002. *Validasi Metode Pengujian*. Jakarta: Pusat Standarisasi dan Akreditasi Sekretariat Jenderal Departemen Pertanian
- Supriyanti, E., S. Sedjati, & Z. Nurfadhli. 2016. Akumulasi Logam Berat Zn (seng) pada *Lamun enhalus acoroides* dan *Thalassia hemprichii* di Perairan Kartini Jepara. *Buletin Oseonografi Marina*, V(1): 14-20
- Trisunaryanti, W., Mudasir, & S. Saroh. 2002. Studi Pengaruh Matriks pada Analisis Ni dan Pd Secara AAS dalam Destruat Katalis Hidrorengkah menggunakan Akua Regia dan H₂SO₄. *Indonesian Journal of Chemistry*, II(3): 177-185
- Wardani, D.A.K., N.K. Dewi, & N.R. Utami. 2014. Akumulasi Logam Berat Timbal (Pb) pada Daging Kerang Hijau (*Perna viridis*) di Muara Sungai Banjir Kanal Barat Semarang. *UNNES Journal of Life Science*, 3(1): 1-8