

UJI VALIDITAS ANALISIS Fe DALAM SEDIMEN SUNGAI KALIGARANG DENGAN FAAS DAN ICP-OES

Muhammad Naschan*), Agung Tri Prasetya dan Woro Sumarni

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Desember 2016
Disetujui Januari 2017
Dipublikasikan Mei 2017

Kata Kunci:
logam Fe
sedimen sungai Kaligarang
uji validitas
t-test
FAAS
ICP-OES

Abstrak

Telah dilakukan uji validitas terhadap dua metode analisis logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dengan *Flame Atomic Absorption Spectrophotometer* (FAAS) dan *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer* (ICP-OES). Uji validitas yang dilakukan meliputi uji linieritas, akurasi, presisi serta penentuan *limit of detection* (LoD) dan *limit of quantitation* (LoQ). Uji akurasi dihasilkan *%recovery* 106,87% untuk FAAS dan 97,97% untuk ICP-OES. Uji presisi FAAS diperoleh *%RSD* 4,02%, dan ICP-OES sebesar 1,69%. Linieritas FAAS sebesar 0,9997 dengan LoD dan LoQ sebesar 0,4360 ppm dan 1,4534 ppm. Untuk linieritas ICP-OES sebesar 0,9999 dengan LoD dan LoQ berturut-turut 0,2291 ppm dan 0,7635 ppm. Konsentrasi Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dengan FAAS 104.938,7892 mg/kg dan 68.147,5714 mg/kg dengan ICP-OES. Hasil uji *t* tidak berpasangan menunjukkan terdapat perbedaan yang signifikan pada rerata konsentrasi logam Fe dari kedua metode analisis. Berdasarkan hasil analisis uji validitas disimpulkan bahwa metode ICP-OES lebih baik daripada metode FAAS.

Abstract

Validity test has been carried out against two methods analysis of iron metals in the sediment of the Kaligarang's river by *Flame Atomic Absorption Spectrophotometer* (FAAS) and *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer* (ICP-OES). Validity test was conducted on the linearity test, accuracy and precision test, and determining the *limit of detection* (LoD) and *limit of quantitation* (LoQ). Accuracy test is done by calculating the percent *recovery*, which is 106.87% for FAAS and 97.97% for ICP-OES. Precision test results by FAAS acquired *%RSD* 4.02 % , and 1.69 % by ICP-OES. Meanwhile, the linearity of the standard curve obtained by FAAS is 0.9997 with LoD 0.4360 ppm and 1.4534 ppm for LoQ. Linearity in ICP-OES method is 0.9999 with LoD and LoQ consecutive 0.2291 ppm and 0.7635 ppm. Concentrations of Fe in sediment of the Kaligarang's river for FAAS is 104,938.7892 mg/kg ppm and 68,147.57144 mg/kg by ICP-OES. The results of *independent sample-t* in the mean concentration of Fe metals from both methods of analysis was a significant differences. Based on the results of the validity tests concluded that the method of ICP-OES better than FAAS method.

Pendahuluan

Perkembangan pembangunan di Indonesia yang semakin pesat baik di bidang ekonomi, industri, pemerintahan, sosial, kesehatan, serta di bidang pertanian selain memberikan dampak positif juga memberikan dampak negatif. Salah satu dampak negatif yang terjadi adalah adanya perubahan kimia yaitu kandungan logam berat dalam sungai yang mengalami kenaikan akibat pembuangan sampah oleh warga sekitar dan pembuangan limbah industri seperti yang terjadi pada sungai Kaligarang.

Sungai Kaligarang merupakan salah satu sungai terbesar di Semarang yang memiliki hulu di Gunung Ungaran dan hilir di pantai Laut Jawa (Sucipto; 2008). Yulianti & Sunardi (2010) mengemukakan bahwa air sungai Kaligarang mengandung logam berat. Berbagai jenis logam berat, seperti besi (Fe), seng (Zn), mangan (Mn), tembaga (Cu) ditemukan dalam jumlah yang bervariasi. Dewi, *et al.* (2014) dalam penelitiannya menyatakan bahwa air sungai Kaligarang terkontaminasi oleh logam berat Cd, Pb, dan Hg. Sedimen sungai Kaligarang mengandung logam berat besi (Fe), mangan (Mn), tembaga (Cu) yang memiliki kadar lebih kecil dari baku mutu sedimen.

Kandungan logam berat dalam sedimen cenderung tinggi karena sifat logam berat di perairan yang mengendap dalam jangka waktu tertentu dan kemudian terakumulasi di dasar perairan. Logam besi dalam sungai dapat berasal dari korosi pipa-pipa air, industri baja, pupuk, pestisida, keramik, detergen, dan baterai. Air yang mengandung besi cenderung menimbulkan rasa mual apabila dikonsumsi selain itu dalam dosis yang besar dapat merusak organ-organ dalam pada tubuh manusia.

Konsumsi maksimal unsur besi bagi orang dewasa adalah 0,35-0,36 mg/kg berat badan tubuh dan bagi bayi atau anak-anak adalah 0,305-0,320 mg/kg berat badan berdasarkan WHO dalam Astuti, *et al.* (2012), sedangkan menurut Firmansyah, *et al.* (2013) batas toleransi logam besi dalam sedimen yaitu 40.000 mg/kg. Besi yang masuk ke dalam tubuh melebihi baku mutu dapat mengganggu sistem saraf dan mempengaruhi kerja ginjal.

FAAS dan ICP-OES merupakan instrumen yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya unsur-unsur yang terdapat di sungai. Instrumen FAAS sering digunakan dalam analisis logam yang memiliki sensitivitas tinggi, mudah dan murah tetapi memiliki *range*

linear yang kecil (Tyler; 2000) dan limit deteksi yang besar (Garcia & Baez; 2012), sedangkan menurut Hou, (2000) ICP-OES merupakan instrumen yang belum banyak digunakan karena biaya yang cukup mahal tetapi memiliki kelebihan dalam menganalisis multilogam dan memiliki *range linear* yang besar serta limit deteksi yang kecil.

Validasi metode merupakan salah metode yang cukup penting dalam suatu analisis, karena dapat membuktikan keandalan suatu metode dari suatu prosedur yang digunakan. Validasi metode analisis logam dapat dilakukan dengan beberapa parameter, yaitu: uji akurasi (ketepatan), uji presisi (sensitivitas), dan uji linieritas.

Berdasarkan latar belakang di atas dilakukan uji validitas analisis logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dengan FAAS dan ICP-OES berdasarkan *t-test*. Hal ini bertujuan untuk mengetahui konsentrasi logam besi yang mengalami akumulasi dalam sedimen sungai Kaligarang dan untuk mengetahui instrumen yang memberikan hasil yang lebih baik antara FAAS dan ICP-OES dalam menganalisis logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dilihat dari validitasnya yaitu nilai uji akurasi, linieritas, dan presisi. Selain itu juga akan dilakukan uji t untuk mengetahui seberapa besar perbedaan diantara kedua metode tersebut.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian yaitu kertas saring, plastik, pipa paralon, peralatan gelas, cawan porselin, oven *mummert 854 schwabach*, neraca analitik *mettler toledo al 204*, *hot plate steroglas steromas*, FAAS *Perkin Elmer 3110*, ICP-OES *Perkin Elmer Optima 8300*. Sedangkan bahan yang digunakan yaitu sampel sedimen sungai Kaligarang, HNO₃, HCl, Fe(NO₃)₂·9H₂O dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*, serta akuademin.

Alat yang digunakan untuk pengambilan sampel sedimen adalah pipa pralon (EPA-Ohio, 2001). Untuk kontainer sampel sedimen digunakan kantong plastik bening (APHA Standard Method, 2001 dalam Andarani & Roosmini; 2010). Sampel sedimen diambil dari Sungai Kaligarang yaitu 6 km dari tuju Soeharto. Pengambilan sampel dilakukan pada 3 titik yaitu tepi, tengah, dan tepi.

Sampel sedimen yang didapat dibersihkan dari pengotor kemudian ditimbang berat basahnya dan di oven pada suhu 105°C sampai didapat berat konstan maksimal selama 8 jam. Sampel yang telah kering ditimbang berat

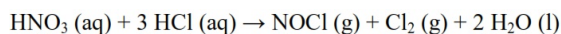
keringnya. Sebanyak 0,25 g sedimen didestruksi dalam erlenmeyer dengan HNO₃/HCl 1/3 pada suhu ±100°C selama 8 jam. Filtrat yang di dapat kemudian disaring dengan saring *Whatman* dan diencerkan dengan akuademin pada labu 100 mL (Arifin; 2011).

Hasil dan Pembahasan

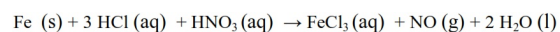
Untuk dapat menganalisis logam berat dalam sedimen sungai Kaligarang dengan FAAS dan ICP-OES maka sampel harus berupa larutan, maka untuk dapat melarutkan logam berat dalam sedimen perlu dilakukan ekstraksi logam dalam sampel. Salah satu metode untuk ekstraksi logam adalah dengan cara destruksi basah yang dapat dilakukan dengan peleburan asam-asam mineral pekat dan zat-zat pengoksidasi kuat. Fungsi dari destruksi adalah memutus ikatan antara senyawa organik dengan logam yang dianalisis (Hidayati, *et al.*; 2014)

Akuaregia atau air raja adalah salah satu hasil kombinasi asam-asam mineral yaitu dari tiga bagian HCl pekat dan satu bagian HNO₃ pekat. Akuaregia digunakan dalam destruksi pada penelitian ini karena daya oksidasinya yang sangat tinggi. Akuaregia dapat melarutkan hampir semua logam termasuk logam-logam mulia, seperti Au, Pt, Pd dan lain-lain yang bersifat refraktori (Trisunaryanti, *et al.*; 2002).

Akuaregia ini bersifat sangat tidak stabil dan sangat korosif. Akuaregia harus langsung dipakai setelah dibuat, karena dalam waktu yang relatif singkat, senyawanya akan menguap atau terurai kembali menjadi campuran HNO₃ dan HCl. Akuaregia mempunyai kemampuan yang sangat tinggi sebagai agen pengoksidasi karena adanya agen aktif nitrosil klorida dan klorin sebagai hasil reaksi (Trisunaryanti, *et al.*; 2002). Berikut adalah reaksi antara asam nitrat dan asam klorida dalam akuaregia.



Semua logam dapat bereaksi dengan akuaregia menghasilkan garam klorida, gas nitrogen oksida dan air. Gas klor (Cl₂) dan gas nitrosil klorida (NOCl) dalam akuaregia yang mengubah logam menjadi senyawa logam klorida dan selanjutnya diubah menjadi kompleks anion yang stabil yang selanjutnya bereaksi lebih lanjut dengan Cl⁻ (Kristianingrum; 2012). Reaksi antara logam Fe dan akuaregia adalah sebagai berikut.



Sampel sedimen didestruksi selama 8 jam.

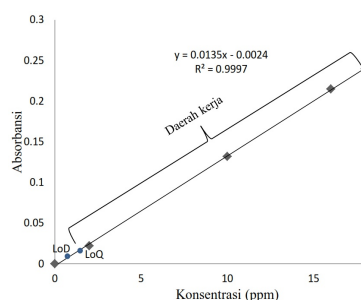
Sampel yang telah didestruksi disaring dan filtrat yang didapat diencerkan dalam labu takar 100 mL dengan akuademin. Sampel yang telah didestruksi kemudian dilakukan analisis kadar logam Fe dengan FAAS dan ICP-OES.

Hasil analisis kadar Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dengan FAAS adalah 104.938,7892 mg/kg, sedangkan dengan instrumen ICP-OES didapatkan sebesar 68.147,5714 mg/kg. Untuk mengetahui metode yang lebih baik untuk analisis logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dilakukan validasi metode, yaitu meliputi penentuan LoD dan LoQ, uji linieritas, uji akurasi, dan uji presisi.

Limit of detection atau LoD adalah konsentrasi terendah dari analit dalam sampel yang dapat terdeteksi namun belum terkuantifikasi (Aradea; 2014). Apabila konsentrasi analit berada di bawah limit deteksi maka sinyal yang ditangkap alat adalah sepenuhnya *noise*, sehingga konsentrasi analit yang berada di bawah batas deteksi memiliki akurasi yang rendah. *Limit of quantitation* (LoQ) adalah konsentrasi terendah dari analit yang dapat ditentukan dengan presisi dan akurasi yang dapat diterima (Aradea; 2014). Hasil analisis dan titik LoD dan LoQ FAAS ditunjukkan pada Tabel 1 dan Gambar 1.

Tabel 1. Hasil analisis LoD dan LoQ pada FAAS

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi (y)	\hat{y}	$y - \hat{y}$	$(y - \hat{y})^2$
0	0	-0,0026	0,0026	0,00000676
2	0,022	0,0244	-0,0024	0,00000576
10	0,132	0,1324	-0,0004	0,00000016
16	0,215	0,2134	0,0016	0,00000256
18	0,240	0,2404	-0,0004	0,00000016
	Σ			0,0000154
	SD			0,001962142
	LoD			0,4360
	LoQ			1,4534



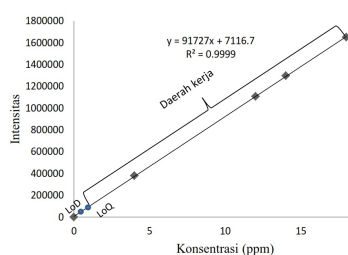
Gambar 1. Kurva kalibrasi larutan standar dengan FAAS

Tabel 1 menunjukkan hasil analisis dengan FAAS batas deteksi alat yang didapatkan sebesar 0,4360 mg/L. Apabila konsentrasi analit kurang dari dari 0,4360 mg/L atau LoD maka sinyal yang ditangkap alat adalah sepenuhnya *noise*, sehingga sinyal yang didapat tidak dapat

dipercaya. Besarnya LoQ pada FAAS yang didapatkan adalah sebesar 1,4534 mg/L. Gambar 1 menunjukkan titik batas LoD, LoQ, serta daerah kerja pada pengukuran dengan FAAS. Hasil analisis kadar Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dengan FAAS yang didapat melebihi batas deteksi dan juga limit kuantitasi tetapi melebihi atau diluar daerah kerja sehingga dilakukan pengenceran agar dapat masuk daerah kerja yang diinginkan. Hasil analisis dan titik LoD dan LoQ pada ICP-OES ditunjukkan pada Tabel 2 dan Gambar 2.

Tabel 2. Hasil analisis LoD dan LoQ pada ICP-OES

Konsentrasi (ppm)	Intensitas (y)	\bar{y}	(y - \bar{y})	(y - \bar{y}) ²
0	0	7116,6	-7116,6	50645995,56
4	381262,9	374024,6	7238,3	52392986,89
12	1107759,0	1107840,6	-81,6	6658,56
14	1298090,5	1291294,6	6795,9	46184256,81
18	1651348,4	1658202,6	-6854,2	46980057,64
	Σ			196209955,5
	SD			7003,7482
	LoD			0,2291
	LoQ			0,7635



Gambar 2. Kurva kalibrasi larutan standar dengan ICP-OES

Tabel 2 adalah tabel hasil analisis nilai LoD dan LoQ pada ICP-OES. LoD yang didapat sebesar 0,2291 mg/L dan LoQ 0,7635 mg/L. Kadar Fe hasil analisis dengan ICP-OES yaitu 68.147,5714 mg/kg. Kadar tersebut sudah melebihi batas dari LoD maupun LoQ alat, tetapi diluar daerah kerja dalam pengukuran dengan ICP-OES seperti ditunjukkan pada Gambar 2, meskipun menurut Hou, (2000) ICP-OES memiliki *linear dynamic range* yang lebar yaitu empat sampai enam kali lipat tetapi dalam pengukurannya harus masuk daerah kerja kurva kalibrasinya sehingga perlu dilakukan pengenceran agar nilai intensitas dari sampel masuk dalam kurva.

Linieritas adalah kemampuan suatu metode analisis untuk mendapatkan hasil yang proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel pada kisaran yang ada (Aradea; 2014). Uji linieritas suatu metode bertujuan membuktikan adanya hubungan linier antara konsentrasi analit yang sebenarnya dengan respon alat.

Uji ini dilakukan dengan mengukur

absorbansi atau intensitas dari larutan standar yang dibuat. Absorbansi dan intensitas yang didapat dibuat kurva kalibrasi dengan cara konsentrasi versus absorbansi pada FAAS sedangkan pada ICP-OES dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi konsentrasi versus intensitas. Dari kurva didapatkan persamaan regresi $y = a + bx$ dan koefisien korelasi. Gambar 1 dan 2 kurva kalibrasi dari kedua metode analisis.

Gambar 1 dapat diketahui bahwa dari analisis dengan menggunakan FAAS diperoleh koefisien korelasi sebesar 0,9997 sedangkan pada Gambar 2 diperoleh koefisien korelasi atau linieritas sebesar 0,9999 pada analisis menggunakan ICP-OES. Gambar 1 dan 2 dapat dilihat bahwa kurva kalibrasi mempunyai garis singgung yang linier. Garis yang terbentuk dari kedua kurva sesuai dengan hukum *Lambert Beer* bahwa besarnya absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi, sehingga meningkatnya konsentrasi maka absorbansi yang dihasilkan makin tinggi, begitu pula sebaliknya dan ini juga berlaku pada ICP-OES.

Gambar 1 dan 2 menunjukkan kedua metode analisis menghasilkan linieritas yang baik dan memenuhi syarat dari Chan (2004), yaitu $r \geq 0,9970$. Hasil tersebut menunjukkan kedua alat yang digunakan mempunyai respon yang baik terhadap sampel. Alat dapat memberikan hubungan yang linier antara absorbansi atau intensitas dengan konsentrasi larutan yang diukur. Dengan demikian, dapat dikatakan kedua alat dalam kondisi baik dan persamaan garis lurus atau persamaan regresi yang diperoleh dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi sampel.

Uji akurasi merupakan salah satu parameter dari validasi dengan tujuan untuk mengetahui kesesuaian antara hasil analisis dengan nilai yang sebenarnya (Franklin; 2001). Dalam uji akurasi penelitian ini menggunakan metode uji perolehan kembali (*recovery*) untuk mengetahui adanya kadar logam yang hilang saat proses destruksi. Uji *recovery* dilakukan dengan menambahkan sejumlah kadar analit yang diketahui konsentrasinya ke dalam sampel yang akan dianalisis. Penambahan analit dilakukan sebelum sampel didestruksi, sehingga dapat diketahui metode destruksi yang digunakan memberikan nilai kedapat ulangan yang baik atau tidak. Hasil analisis uji *recovery* dengan FAAS disajikan dalam Tabel 3.

Tabel 3 menunjukkan bahwa *recovery* yang didapat dari hasil analisis dengan FAAS yaitu

sebesar 106,87%. Prosentase *recovery* yang diperoleh lebih dari 100% yang berarti hasil pengukuran lebih besar dari konsentrasi sebenarnya dapat disebabkan oleh beberapa faktor. Faktor pertama adalah ketidakpastian. Penyebab ketidakpastian dalam penelitian ini yaitu adanya ketidakpastian dalam kalibrasi baik dalam penggunaan alat maupun dalam pembacaan skala. Selain itu faktor pengenceran yang dilakukan sebelum dianalisis akan mempengaruhi konsentrasi yang didapat, karena menurut Tyler (2000) FAAS memiliki *range linier* yang rendah sehingga diperlukan pengenceran agar absorbansi yang didapat masuk dalam kurva kalibrasi, sehingga menyebabkan nilai yang didapat tidak akurat. Selain itu Tyler (1991), menyatakan gangguan-gangguan yang terjadi pada FAAS seperti gangguan spektra yaitu gangguan panjang gelombang yang mendekati logam Fe mengganggu konsentrasi logam Fe yang didapat sehingga mempengaruhi keakuratan hasil analisis.

Tabel 3. Hasil analisis uji *recovery* dengan FAAS

Sampel (g)	Fe 680 ppm (mL)	Spike (mg)	Volume (mL)	Absorbansi	Konsentrasi teoritis (mg/100mL)	Konsentrasi terukur (mg/100mL)	% Recovery
0,2507	0	0	100	0,149	28,0370	-	-
0,2506	2	1,36	100	0,170	31,9387	29,3970	108,65
0,2506	4	2,72	100	0,171	32,1239	30,7570	104,44
0,2506	6	4,08	100	0,184	34,5323	32,1170	107,52
Rata-rata							106,87

Hasil analisis uji *recovery* dengan ICP-OES yang didapat adalah sebesar 97,97%. Hasil analisis menunjukkan *%recovery* diperoleh lebih kecil atau tidak tepat 100%, kesalahan ini disebabkan karena adanya proses destruksi. Proses destruksi inilah yang menyebabkan kemungkinan terdapat logam Fe belum terambil dan juga kemungkinan logam Fe hilang dalam proses destruksi karena destruksi yang dilakukan dalam wadah terbuka yang memungkinkan untuk pelarut dan analit menguap (Berghof; 2015). Hasil analisis uji *recovery* dengan ICP-OES disajikan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Hasil analisis uji *recovery* dengan ICP-OES

Sampel (g)	Fe 680 ppm (mL)	Spike (mg)	Volume (mL)	Intensitas	Konsentrasi teoritis (mg/100mL)	Konsentrasi terukur (mg/100mL)	% Recovery
0,2507	0	0	100	15315155,6	16,6905	-	-
0,2506	2	1,36	100	16831699,2	18,3513	18,0505	101,67
0,2506	4	2,72	100	17385578,4	18,9555	19,4105	97,66
0,2506	6	4,08	100	18017199	19,6444	20,7705	94,58
Rata-rata							97,97

Presisi adalah pengukuran rerata penyebaran dari serangkaian pengukuran yang berulang (Franklin; 2001). Penelitian ini uji presisi dilakukan dengan pendekatan *repeatability* dengan cara melakukan preparasi sampel yaitu dengan cara destruksi pada dua hari yang berbeda. Hasil analisis uji presisi dengan metode *repeatability* diketahui bahwa nilai %RSD yang

didapat untuk FAAS sebesar 4,02% sedangkan pada ICP-OES sebesar 1,69%. Hasil analisis %RSD dengan metode *repeatability* pada FAAS dan ICP-OES disajikan dalam Tabel 5 dan Tabel 6.

Tabel 5. Hasil analisis %RSD metode *repeatability* pada FAAS

Destruksi	Pengukuran	Absorbansi	Konsentrasi (ppm)	$x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$
Destruksi 1	Pengukuran 1	0,131	247,0370	-12,1693	148,0922
	Pengukuran 2	0,131	247,0370	-12,1693	148,0922
	Pengukuran 3	0,133	250,7407	-8,4656	71,6665
Destruksi 2	Pengukuran 1	0,141	265,5556	6,3492	40,3124
	Pengukuran 2	0,143	269,2593	10,0529	101,0610
	Pengukuran 3	0,143	269,2593	10,0529	101,0610
	Pengukuran 4	0,141	265,5556	6,3492	40,3124
\bar{x}			259,2064	Σ	650,5977
				SD	10,4131
				%RSD	4,02

Tabel 6. Hasil analisis %RSD metode *repeatability* pada ICP-OES

Destruksi	Pengukuran	Intensitas	Konsentrasi (ppm)	$x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$
Destruksi 1	Pengukuran 1	16060770,8	175,0156	-2,2409	5,0214
	Pengukuran 2	15936196,0	173,6575	-3,5990	12,9525
	Pengukuran 3	16074918,9	175,1698	-2,0866	4,3540
Destruksi 2	Pengukuran 1	16447277,4	179,2292	1,9728	3,8920
	Pengukuran 2	16596264,8	180,8535	3,5971	12,9388
	Pengukuran 3	16482478,5	179,6130	2,3566	5,5534
\bar{x}			177,2564	Σ	44,7121
				SD	2,9904
				%RSD	1,69

Hasil uji validitas analisis logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dengan FAAS menunjukkan nilai uji linieritas sebesar 0,9997 dan memenuhi syarat Chan (2004), yaitu $r \geq 0,9970$ sehingga memiliki linieritas yang baik, dengan LoD dan LoQ berturut-turut 0,4360 ppm dan 1,4534 ppm. Hasil uji akurasi didapatkan *%recovery* sebesar 106,87%. Konsentrasi hasil analisis logam Fe yang didapat hasil analisis uji akurasi adalah 104.938,7892 mg/kg sehingga memiliki batas keberterimaan *recovery* menurut Riyanto (2014) 98-102% karena 104.938,7892 mg/kg sama dengan 10,50%. *Recovery* yang didapat 106,87%, sehingga belum memenuhi syarat keberterimaan *recovery* yang berarti FAAS mempunyai ketepatan yang kurang baik dalam menunjukkan nilai pengukuran dengan nilai sebenarnya.

Uji Presisi pada FAAS metode *replicability* didapatkan %RSD sebesar 1,15%. Aradea (2014), menyatakan bahwa uji presisi dianggap baik apabila %RSD masuk dalam kriteria keberterimaan yaitu %RSD < 2/3 CV Horwitz. Hasil analisis uji *replicability* memenuhi syarat yaitu memiliki nilai %RSD < 2/3 CV Horwitz. Ini dapat dikatakan bahwa metode analisis mempunyai keterulangan yang baik atau memiliki presisi yang baik. Namun mengacu Sumardi (2002), maka metode *repeatability* pengukuran dengan FAAS menunjukkan ketelitian sedang

karena $2\% < RSD \leq 5\%$.

Hasil uji validitas analisis logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dengan ICP-OES menunjukkan nilai uji linieritas sebesar 0,9999 dan memenuhi syarat Chan (2004), yaitu $r \geq 0,9970$ sehingga memiliki linieritas yang sangat baik, dengan LoD dan LoQ berturut-turut 0,2291 dan 0,7635 ppm. Uji akurasi dengan metode *recovery* didapat nilai *%recovery* sebesar 97,97%. Konsentrasi hasil analisis logam Fe yang didapat hasil analisis uji akurasi dengan ICP-OES adalah 68.147,5714 mg/kg atau sama dengan 6,82% sehingga memiliki keberterimaan *recovery* antara 97-103% (Riyanto; 2014). *%recovery* hasil analisis memenuhi syarat keberterimaan yaitu 97,97%, berarti ICP-OES memiliki ketepatan yang sangat baik dalam menunjukkan nilai pengukuran dengan nilai yang sebenarnya.

Hasil uji presisi pada ICP-OES metode *repeatability* menghasilkan *%RSD* sebesar 1,69%. Aradea (2014), menyatakan bahwa uji presisi dianggap baik apabila *%RSD* masuk dalam kriteria keberterimaan yaitu $\%RSD < 2/3 CV Horwitz$. Hasil analisis uji presisi metode *repeatability* memenuhi syarat yaitu memiliki nilai $\%RSD < 2/3 CV Horwitz$ yang berarti metode analisis dianggap mempunyai keterulangan yang baik. Sumardi (2002), menyatakan bahwa *%RSD* menunjukkan ketelitian dari metode uji, dimana *%RSD* 1,69% menunjukkan metode analisis tersebut masuk kriteria teliti karena $1\% < RSD \leq 2\%$.

Hasil analisis LoD dan LoQ dari masing-masing alat dapat diketahui bahwa analisis dengan ICP-OES memberikan nilai LoD dan LoQ yang lebih kecil. Ini terjadi karena ICP-OES memiliki limit deteksi yang rendah dibandingkan dengan FAAS yaitu pada daerah sub-ppb (Tyler; 2000), sedangkan pada FAAS hanya dapat menganalisis sampel pada daerah sub-ppm (Franklin; 2001) sehingga memiliki LoD dan LoQ yang lebih besar dibandingkan ICP-OES.

Hasil analisis uji linieritas dengan ICP-OES menghasilkan linieritas yang lebih baik karena lebih mendekati nilai 1 sehingga sesuai dengan Sukestiyarno (2012), yang menyatakan bahwa semakin besar nilai dari koefisien regresi atau linieritasnya mendekati 1 maka semakin kuat hubungannya dalam hal ini yaitu hubungan linier antara konsentrasi dan intensitas. Dengan demikian persamaan regresi yang didapat ICP-OES menghasilkan konsentrasi yang lebih akurat dibandingkan dengan FAAS.

Hasil analisis uji akurasi dengan ICP-OES yang paling mendekati 100% dan memenuhi syarat keberterimaan sehingga menunjukkan bahwa metode tersebut memiliki ketepatan yang baik dalam menunjukkan tingkat kesesuaian hasil pengukuran yang sebanding dengan nilai sebenarnya dalam sampel. Hou (2000), menyatakan bahwa suhu plasma yang digunakan pada ICP-OES yang sangat tinggi menjadikan ICP-OES kurang rentan terhadap gangguan kimia seperti yang terjadi pada FAAS. Hasil uji presisi menunjukkan ICP-OES memiliki keterulangan yang lebih baik dibandingkan dengan analisis dengan FAAS. Hou (2000), menyatakan bahwa ICP-OES memiliki presisi baik karena adanya stabilitas yang tinggi pada ICP-OES.

Setiap metode uji mempunyai karakter yang berbeda dalam pengujian. Perbedaan inilah yang kemudian akan dibandingkan. Uji banding bukanlah untuk mencari metode baik atau buruk, tetapi data uji banding diharapkan dapat digunakan para pembaca dan peneliti sebagai referensi pilihan untuk mengoptimalkan tujuan yang dicapai. Uji *t* atau uji banding yang digunakan dalam penelitian ini adalah uji *t* tidak berpasangan atau bisa disebut *independent sample-t*. Uji ini bertujuan untuk membandingkan rata-rata dua grup yang tidak saling berpasangan atau saling bebas, yang mana dalam hal ini rata-rata hasil analisis dengan metode FAAS dan ICP-OES. Hasil uji *t* dapat dilihat dalam Tabel 7.

Tabel 7. Hasil uji *t*

Konsentrasi FAAS	(x- \bar{x})	(x- \bar{x}) ²	Konsentrasi ICP-OES	(x- \bar{x})	(x- \bar{x}) ²
247,0370	-12,1693	148,0922	175,0156	-2,2409	5,0214
247,0370	-12,1693	148,0922	173,6575	-3,5990	12,9525
250,7407	-8,4656	71,6665	175,1698	-2,0866	4,3540
265,5556	6,3492	40,3124	179,2292	1,9728	3,8920
269,2593	10,0529	101,0610	180,8535	3,5971	12,9388
269,2593	10,0529	101,0610	179,6130	2,3566	5,5534
265,5556	6,3492	40,31241			
\bar{x} 259,2064	Σ	650,5977	\bar{x} 177,2564	Σ	44,7121
	S^2_1	108,4330		S^2_2	8,9424
				t hitung	18,5272

Hasil analisis uji *t* nilai t_{hitung} yang didapat sebesar 18,5272. Dengan taraf signifikansi 5% ($\alpha = 5\%$) atau taraf kepercayaan 95% diperoleh nilai t_{tabel} 2,201 sehingga dapat disimpulkan bahwa hasil analisis rerata kadar logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang yang diuji dengan metode FAAS dan ICP-OES berbeda secara signifikan, karena nilai dari $t_{hitung} > t_{tabel}$.

Penelitian ini diketahui konsentrasi logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang hasil analisis FAAS sebesar 104.938,7892 mg/kg, dan dengan ICP-OES 68.147,5714 mg/kg. Berdasarkan uji *t*, konsentrasi hasil analisis dari kedua

metode berbeda secara signifikan. Hasil konsentrasi diketahui bahwa kedua metode analisis menunjukkan konsentrasi logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang melebihi batas toleransi.

Hasil uji validitas analisis logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang hasil penelitian diketahui baik FAAS maupun ICP-OES menghasilkan validitas yang berbeda. FAAS menghasilkan validitas yang tergolong cukup baik dalam analisis logam Fe, namun ICP-OES menghasilkan validitas yang cenderung lebih baik dibandingkan dengan FAAS baik dilihat dari nilai linieritas, akurasi maupun presisinya. ICP-OES menggunakan plasma yang memiliki suhu tinggi yang membuatnya kurang rentan terhadap gangguan matriks, sedangkan suhu yang digunakan dalam FAAS relatif rendah menyebabkan kemungkinan adanya gangguan kimia. Selain itu dalam FAAS rentan akan gangguan spektra yaitu gangguan akibat adanya panjang gelombang yang dekat dengan panjang gelombang Fe.

Simpulan

Konsentrasi Fe hasil analisis dengan FAAS sebesar 104.938,7892 mg/kg. Sedangkan konsentrasi Fe hasil analisis dengan ICP-OES sebesar 68.147,5714 mg/kg. Hasil uji validitas yang telah dilakukan didapatkan uji *recovery* dengan menggunakan FAAS sebesar 106,87%, uji presisi yang dinyatakan dengan %RSD dengan metode *repeatability* diperoleh 4,02%. Linieritas yang didapat dengan metode analisis FAAS yaitu 0,9997 dengan LoD dan LoQ berturut-turut 0,4360 mg/L dan 1,4534 mg/L. Sedangkan hasil uji *recovery* dengan ICP-OES adalah sebesar 97,97%. Uji presisi pada ICP-OES dengan metode *repeatability* diperoleh %RSD sebesar 1,69%, dengan linieritas 0,9999. LoD yang didapat yaitu 0,2291 mg/L dan LoQ sebesar 0,7635 mg/L. Berdasarkan uji *t* tidak berpasangan diketahui bahwa hasil pengukuran kedua metode berbeda secara signifikan dan hasil analisis uji validitas dari kedua metode diketahui bahwa metode analisis logam Fe dalam sedimen sungai Kaligarang dengan ICP-OES menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan metode analisis menggunakan FAAS.

Daftar Pustaka

Andarani, P. & D. Roosmini. 2010. *Profil Pencemaran Logam Berat (Cu, Cr, dan Zn) Pada Air Permukaan dan Sedimen di Sekitar Industri Tekstil PT X (Sungai Cikijing)*. Bandung: ITB

Aradea, A. 2014. *Your Reliable Partner for*

Accredited Lab. Semarang: PT Merck Tbk

- Arifin, Z. 2011. Heavy Metals Concentrations in Water, Sediment and Biota in Kelabat Bay, Bangka Island. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kelautan Tropis*, 3(1): 104-114
- Astuti, S., E. Triyono & Sulasih. 2012. Teknologi Proses Penyisihan Logam Besi Pada Air Permukaan dengan Metode Elektrolisa Dalam Upaya Mendapatkan Air yang Layak di Konsumsi. *Jurnal Teknis*, 7(3): 149-155
- Berghof. 2015. *Theory of Sample Preparation using Acid Digestion, Pressure Digestion and Microwave Digestion (Microwave Decomposition)*. Germany: Berghof
- Chan, C.C., L. Herman., Y.C. Lee, & X.M. Zhang. 2004. *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification*. Canada: John Wiley & Sons
- Dewi, N.K., R. Prabowo & N.K. Trimartuti. 2014. Analisis Kualitas Fisiko Kimia dan Kadar Logam Berat pada Ikan Mas (*Cyprinus carpio* L.) dan Ikan Nila (*Oreochromis niloticus* L.) di Perairan Kaligarang Semarang. *Biosaintifika Journal of Biology & Biology Education*, 6(2): 109-116
- EPA-Ohio. 2001. *Sediment Sampling Guide and Methodologies 2nd edition*. Ohio: Environmental
- Firmansyaf, A.D., B. Yulianto, & S. Sedjati. 2013. Studi Kandungan Logam Berat Besi (Fe) dalam Air, Sedimen dan Jaringan Lunak Kerang Darah (*Anadara Granosa Linn*) di Sungai Morosari dan Sungai Gonjol kecamatan Sayung, kabupaten Demak. *Journal of Marine Research*, 2(2): 45-54
- Franklin. 2001. *AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use?*. United kingdom: Thermo Elemental
- Garcia, R. & A.P. Baez. 2012. *Atomic Absorption Spectrometry (AAS)*. Mexico: Universidad Nacional Autonoma de Mexico
- Hidayati, E N., M. Alauhdin, & A.T. Prasetya. Perbandingan Metode Destruksi Pada Analisis Pb dalam Rambut dengan AAS. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 3(1): 36-41
- Hou, X. & B.T. Jones. 2000. *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.)*: 9468-9485
- Kristianingrum, S. 2012. Kajian Berbagai Proses Destruksi Sampel dan Efeknya. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian*. Yogyakarta: UNY
- Riyanto. 2014. *Validasi & Verifikasi Metode Uji*. Yogyakarta: Deepublish
- Sucipto. 2008. *Kajian Sedimentasi di Sungai Kaligarang dalam Upaya Pengelolaan Daerah Aliran Sungai Kaligarang, Semarang*. Tesis.

- Semarang: Universitas Diponegoro
- Sumardi. 2002. *Validasi Metode Pengujian*. Makalah disampaikan pada pelatihan asesor laboratorium Penguji. Jakarta: Pusat Standarisasi dan Akreditasi Sekretariat Jenderal Departemen Pertanian
- Trisunaryanti, W., Mudasir, & S. Saroh. 2002. Study of Matrix Effect on the Analysis of Ni and Pd by AAS in the Destruats of Hydrocracking Catalysts using Aqua Regia and H_2SO_4 . *Indonesian Journal of Chemistry*, 2(3): 177-185
- Tyler, G. 1991. *ICP-AES Instruments at Work*. Australia: Varian Australia Pty Ltd
- Tyler, G. 2000. *ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared*. France: Jobin Yvon Horiba
- Yulianti, D. & Sunardi. 2010. Identifikasi Pencemaran Logam pada Sungai Kaligarang dengan Metode Analisis Aktivasi Netron Cepat (AANC). *Jurnal Penelitian Batan* 8(1): 34-45