



VALIDASI METODE ANALISIS Mn DALAM SEDIMEN SUNGAI KALIGARANG DENGAN ICP-OES DAN GFAAS

Afria Wulan Prihatin*), Agung Tri Prasetya dan Woro Sumarni

Gedung Kimia Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang

Gedung D4 Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229, Indonesia

Info Artikel

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

Kata Kunci:
validasi metode
logam Mn
sedimen sungai
ICP-OES
GFAAS

Abstrak

Telah dilakukan validasi metode analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang dengan *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer* (ICP-OES) dan *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer* (GFAAS). Penelitian meliputi uji linearitas, *limit of detection* (LoD), *limit of quantitation* (LoQ), presisi, dan akurasi dari ICP-OES dan GFAAS pada analisis kadar logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang. Perbandingan hasil validasi metode ICP-OES dan GFAAS berturut-turut adalah: linearitas 0,9986 dan 0,989; LoD 0,636 mg/L dan 0,2607 µg/L; LoQ 2,12 mg/L dan 0,8689 µg/L; presisi 0,999% dan 17,27%; dan akurasi 85,46% dan 10,07%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa limit deteksi GFAAS lebih baik dibandingkan ICP-OES namun linearitas, presisi, dan akurasi ICP-OES lebih baik dibandingkan GFAAS. Sehingga dapat disimpulkan bahwa ICP-OES lebih cocok digunakan untuk analisis logam Mn dalam sedimen Sungai Kaligarang dibandingkan dengan GFAAS.

Abstract

Method validation of Mn analysis in Kaligarang river have been carried out using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer (ICP-OES) and Graphite Furnice Atomic Absorption Spectrophotometer (GFAAS). The experiments include testing of linearity, limit of detection (LoD), limit of quantitation (LoQ), precision, and accuracy of ICP-OES and GFAAS on analysis of Mn level in Kaligarang river sediment. Comparison of the validation method ICP-OES and GFAAS respectively are: the linearity 0.9986 and 0.989; LoD 0.636 mg/L and 0.2607 µg/L, LoQ 2.12 mg/L and 0.8689 µg/L, precision 0.999% and 17.27%, accuracy 85.46% and 10.07%. These results indicate that GFAAS detection limit is better than ICP-OES because linearity, precision, and accuracy of ICP-OES better than GFAAS. It can be concluded that ICP-OES is more suitable than GFAAS for analysis of Mn metal in Kaligarang river sediment.

Pendahuluan

Seiring dengan pesatnya perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi berdampak pesat pula pada kemajuan kehidupan masyarakat. Berbagai macam industri yang bermunculan dapat mengakibatkan bertambahnya tingkat pencemaran lingkungan, diantaranya pencemaran sungai oleh logam berat. Salah satu sungai besar yang ada di Semarang adalah sungai Kaligarang, dimana sungai tersebut seringkali dijadikan sebagai tempat pembuangan. Sungai Kaligarang merupakan sungai terbesar di kota Semarang yang memiliki hulu di gunung Ungaran dan hilir di pantai laut Jawa (Sucipto; 2008). Pencemaran sungai oleh pengolahan limbah yang tak sempurna dari masing-masing industri dapat menyebabkan keracunan pada ikan dan biota air lainnya. Hal yang paling mengkhawatirkan adalah limbah yang mengandung logam berat yang pada akhirnya akan sampai pada manusia.

Logam berat adalah unsur yang mempunyai densitas $>5 \text{ g/cm}^3$ dalam air laut, logam berat terdapat dalam bentuk terlarut dan tersuspensi. Selain bersifat racun, logam berat juga terakumulasi dalam ikan dan biota air melalui proses biokonsentrasi, bioakumulasi, dan biomagnifikasi oleh biota laut (Fitriyah; 2007). Yulianti & Sunardi (2010), mengemukakan bahwa air sungai Kaligarang mengandung logam berat. Berbagai jenis logam berat, seperti besi (Fe), seng (Zn), mangan (Mn), tembaga (Cu). Sedangkan menurut Dewi, *et al.* (2014) sungai Kaligarang terkontaminasi oleh logam berat Cd, Pb, Hg, Fe, Mn, Cu pada perairan maupun sedimennya.

Mance (1978) dalam Firmansyah (2013), mengatakan bahwa secara normal kandungan logam berat dalam sedimen akan lebih tinggi dibanding perairannya, di samping karena logam berat tersebut secara alami terdapat di batuan sedimen, juga karena sifat sedimen yang lebih stabil dan cenderung menangkap logam berat yang masuk ke perairan. Salah satu logam berat yang terkandung dalam sungai Kaligarang yang juga memiliki dampak negatif bagi manusia adalah mangan (Mn).

Mangan (Mn) termasuk logam berat dan sangat rapuh tetapi mudah teroksidasi (Siegel; 2000). Meskipun tingkat toksisitasnya rendah, namun akumulasi logam Mn secara terus menerus dalam jangka waktu yang lama dapat mengakibatkan dampak negatif pada kesehatan manusia. Efek toksisitas logam Mn antara lain gangguan kejiwaan, perlakuan kasar, kerusakan

saraf, gejala kelainan otak serta tingkah laku yang tidak normal (Palar; 1994). Salah satu upaya mencegah kontaminasi Mn dalam tubuh adalah dengan mengidentifikasi terlebih dahulu lingkungan tempat tinggal. Sungai merupakan faktor yang ikut menyumbangkan kontaminasi Mn pada makanan, untuk itu perlu dilakukan analisis kandungan Mn dalam sungai Kaligarang, terutama dalam sedimennya.

Pada proses analisis kadar logam ada beberapa metode yang dapat dilakukan diantaranya dengan menggunakan instrumen ICP-OES dan GFAAS. ICP-OES merupakan salah satu jenis ICP yang memanfaatkan plasma sebagai sumber atomisasi dan eksitasi. Keuntungan dari ICP-OES adalah kemampuan mengidentifikasi dan mengukur semua unsur yang dianalisis bersamaan (Perkin-Elmer; 2008). Kelemahan dari ICP-OES adalah belum mampu mengukur analit dengan konsentrasi kurang dari 0,1 ppb, sedangkan GFAAS merupakan jenis spektrometer yang menggunakan tungku grafit untuk menguapkan sampel. Keuntungan dari GFAAS ini adalah limit deteksinya yang rendah dan adanya tahap pengabuan yang memungkinkan suhu tinggi untuk menguapkan pelarut dan melepaskan analit dari komponen pengikatnya sehingga dapat memaksimalkan absorbansinya. Kelemahan dari GFAAS adalah *pre-treatment* pada sampel maupun alat yang cukup sulit untuk menghasilkan hasil analisis yang valid (Perkin-Elmer; 2008).

Validasi metode dapat membuktikan kehandalan suatu metode dari suatu prosedur yang digunakan. Pada penelitian ini dilakukan uji validasi dari analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang dengan ICP-OES dan GFAAS. Pada penelitian alasan dilakukannya validasi metode ICP-OES dan GFAAS adalah untuk mengetahui metode analisis yang paling cocok untuk analisis logam Mn dalam sungai Kaligarang. Parameter validasi yang dilakukan adalah uji linearitas, batas deteksi (LoD) dan batas kuantitasi (LoQ), presisi, dan akurasi. Selain itu juga akan dilakukan uji *t* untuk mengetahui seberapa besar perbedaan diantara kedua metode tersebut.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian yaitu oven *memmert 854 schwabach*, neraca analitik *mettler toledo al 204, hot plate steroglase steromas*, GFAAS *Perkin Elmer 3110*, ICP-OES *Perkin Elmer Optima 8300*. Sedangkan bahan yang digunakan yaitu sampel sedimen sungai

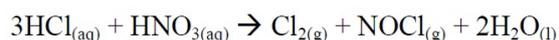
Kaligarang, HNO_3 , HCl , serta $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*grade pro analyst* buatan *Merck*), akuademin. Alat yang digunakan untuk pengambilan sampel sedimen adalah pipa pralon (EPA-Ohio; 2001). Sedangkan untuk kontainer sampel sedimen digunakan kantong plastik bening (APHA Standard Method, 2001 dalam Andarani & Roosmini; 2010). Sampel sedimen diambil dari Sungai Kaligarang yaitu 6 km dari tugu Soeharto. Pengambilan sampel dilakukan pada 3 titik yaitu tepi, tengah, dan tepi.

Sampel sedimen yang diperoleh dibersihkan dari pengotor kemudian ditimbang berat basah dan dioven pada suhu 105°C sampai berat konstan. Sampel yang telah kering ditimbang sebanyak 0,25 g kemudian didestruksi dalam erlenmeyer dengan HNO_3/HCl (1/3) pada suhu $\pm 100^\circ\text{C}$ selama 8 jam. Filtrat yang diperoleh kemudian disaring dan diencerkan dengan akuademin pada labu 100 mL (Andarani & Roosmini; 2010).

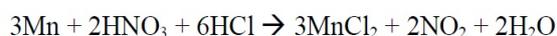
Guna mengetahui metode yang lebih baik dalam analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang maka dilakukan uji validasi meliputi uji linieritas, LoD dan LoQ, presisi, dan akurasi. Selain itu hasil analisis kadar Mn yang didapat dilakukan uji *t* untuk mengetahui perbedaan hasil analisis konsentrasi dari kedua metode. Uji *t* yang dilakukan yaitu uji *t* tidak berpasangan atau *independent sample t-test*.

Hasil dan Pembahasan

Analisis menggunakan ICP-OES maupun GFAAS memerlukan preparasi pada sampel yang akan diujikan. Pada penelitian ini, sampel sedimen yang sudah kering didestruksi menggunakan aqua regia. Aquaregia atau air raja adalah salah satu hasil kombinasi asam-asam mineral yaitu HCl pekat dan HNO_3 pekat dengan perbandingan 3:1 karena daya oksidasinya yang sangat tinggi yang dapat melarutkan hampir semua logam bahkan logam mulia dan yang bersifat refractory (Trisunaryanti; 2002). Berikut adalah reaksi yang terjadi saat pencampuran HCl dan HNO_3 .



Sedangkan reaksi yang terjadi saat proses destruksi adalah.

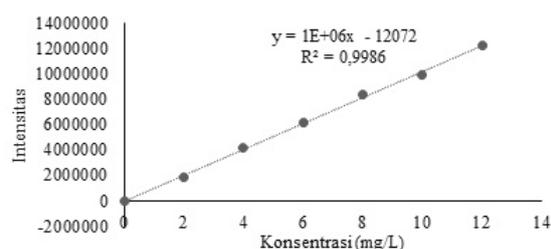


Setelah destruksi selesai dilakukan, maka hasil destruksi disaring lalu filtratnya diencerkan hingga 100 mL. Sampel dalam bentuk larutan kemudian dianalisis menggunakan ICP-OES.

Sedangkan untuk analisis GFAAS, sampel masih perlu diencerkan lagi supaya masuk dalam *range* kerja dari GFAAS.

Pada penelitian ini akan dilakukan validasi metode analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang dengan ICP-OES dan GFAAS. Pada penelitian ini akan membandingkan hasil analisis logam Mn dalam sedimen Sungai Kaligarang dengan ICP-OES dan GFAAS berdasarkan hasil uji validasi kedua metode tersebut. Hal ini dilakukan untuk mengetahui metode yang paling sesuai untuk analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang. Uji validasi metode yang dilakukan meliputi uji linearitas, LoD dan LoQ, uji presisi, dan uji akurasi.

Lineraritas merupakan kemampuan suatu metode analisis untuk menghasilkan hasil yang proporsional (sebanding) dengan konsentrasi analit dalam sampel pada kisaran konsentrasi yang ada (Aradea; 2014). Uji linearitas dilakukan dengan cara membuat kurva kalibrasi dari serangkaian larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya. Uji linearitas suatu metode bertujuan untuk membuktikan antara hubungan yang linear antara konsentrasi analit dan respon alat. Sebagai parameter adanya hubungan linear digunakan koefisien korelasi (*r*) pada analisis regresi linear $y=ax+b$. Dalam suatu analisis, harga koefisien korelasi sebaiknya $>0,99$ atau mendekati 1 (Miller & Miller; 1991). Kurva kalibrasi dari analisis ICP-OES dan GFAAS terlihat pada Gambar 1 dan 2.

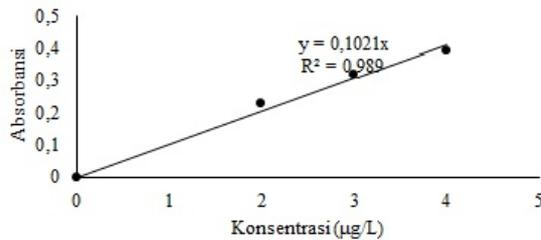


Gambar 1. Kurva kalibrasi hasil pengukuran dengan ICP-OES

Berdasarkan Gambar 1 dapat diketahui bahwa nilai koefisien korelasi melebihi angka yang dipersyaratkan ($r > 0,99$) (Aradea; 2014). Hal ini menunjukkan alat yang digunakan mempunyai respon yang baik terhadap sampel. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa ICP-OES dalam kondisi yang baik dan persamaan regresi yang dihasilkan dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi analit dalam sampel.

Sedangkan untuk analisis GFAAS, Gambar 2 menunjukkan harga *r* yang kurang dari

0,99 namun hasil tersebut dapat dikatakan cukup baik karena selisihnya tidak terlalu jauh. Selisih ini dikarenakan untuk membuat larutan standar GFAAS dilakukan pengenceran hingga 1000 kali untuk mengubah konsentrasi ppm menjadi ppb. Pengenceran yang berulang kali ini menimbulkan kesalahan sehingga dimungkinkan larutan standar yang terukur konsentrasinya kurang tepat dan menyebabkan kurva kalibrasi yang kurang linear jika dibandingkan dengan kurva dari ICP-OES.



Gambar 2. Kurva kalibrasi hasil pengukuran dengan GFAAS

Limit deteksi (LoD) adalah konsentrasi terendah dari analit dalam sampel yang dapat terdeteksi namun belum terkuantifikasi. Sedangkan limit kuantitasi (LoQ) adalah konsentrasi terendah dari analit yang dapat ditentukan dengan tingkat presisi dan akurasi yang diterima (Aradea; 2014). Hasil penentuan LoD dan LoQ terlihat dalam Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Nilai LoD dan LoQ dari ICP-OES

x (mg/L)	y	\hat{y}	$y-\hat{y}$	$(y-\hat{y})^2$
0	0	-12072	12072	145733184
2	1822779,5	1987928	-165148,5	27274027052
4	4175016,6	3987928	187088,6	350021144250
6	6159371,7	5987928	171443,7	29392942270
8	8359592,1	7987928	371664,1	1,38134E+11
10	9940264,7	9987928	-47663,3	2271790167
12	12181496,9	11987928	193568,9	37468919047
Jumlah				2,6969E+11
sd				212010,1252
LoD				0,636
LoQ				2,120

Tabel 1 merupakan hasil perhitungan LoD dan LoQ dari pengukuran ICP-OES. LoD diperoleh dari perhitungan 3 kali standar deviasi dibagi slope yang diperoleh dari persamaan regresi linear. Sementara LoQ diperoleh dari perhitungan 10 kali standar deviasi dibagi slope.

Tabel 2. Nilai LoD dan LoQ dari GFAAS

x (µg/L)	y	\hat{y}	$y-\hat{y}$	$(y-\hat{y})^2$
0	0	0	0	0
2	0,2266	0,2041	0,0225	0,00050625
3	0,3159	0,30615	0,00975	9,50625E-05
4	0,3897	0,4082	-0,0185	0,00034225
Jumlah				0,000943563
Sd x/y				0,017734735
LoD				0,2607
LoQ				0,8689

Berdasarkan Tabel 1 dan 2 dapat diketahui bahwa penggunaan alat pada analisis logam Mn dalam sampel sedimen dengan konsentrasi analit yang lebih besar dari 0,636 mg/L pada ICP-OES dan 0,2607 µg/L pada

GFAAS dapat dipercaya sinyal alat terhadap analit. Apabila konsentrasi analit yang diperoleh lebih kecil dari limit deteksi dari masing-masing alat, maka sinyal yang dihasilkan tidak dipercaya sebagai sinyal alat terhadap analit, melainkan noise (Hidayati, *et al.*; 2014). Pada analisis dengan ICP-OES nilai 0,636 mg/L merupakan konsentrasi terendah yang masih dapat terdeteksi dan pada analisis dengan GFAAS nilai 0,2607 µg/L merupakan nilai terendah yang dapat terdeteksi. Karena konsentrasi Mn yang diperoleh dari pengukuran dengan ICP-OES dan GFAAS masing-masing melebihi limit deteksinya, maka hasil pengukuran tersebut dapat dipercaya.

Sementara itu, limit kuantitasi (LoQ) menunjukkan batas rentang kerja yang harus dicapai dalam suatu pengukuran. Hasil pengukuran suatu sampel juga harus berada di atas limit kuantitasi untuk memperoleh presisi dan akurasi yang tinggi. Konsentrasi logam Mn yang diperoleh dari pengukuran dengan ICP-OES dan GFAAS masing-masing juga melebihi limit kuantitasnya (LoQ), jadi hasil pengukuran tersebut dapat menghasilkan presisi dan akurasi yang tinggi.

Jika dilihat nilai LoD dan LoQ dari ICP-OES serta LoD dan LoQ dari GFAAS memiliki selisih yang cukup jauh, dimana ICP-OES berada di atas GFAAS. Hal ini dikarenakan daerah kerja dari ICP-OES adalah sekitar 0,1 sampai 1000 ppb (b/v), atau dengan kata lain ICP-OES dapat mendeteksi konsentrasi analit dalam rentang ppb hingga ppm. Namun jika konsentrasi analit berada dalam satuan ppb yang sangat kecil, alat ini tidak mampu mendeteksi. Sementara itu, daerah kerja dari GFAAS sekitar 0,01 sampai 1 ppb (b/v) tapi pada beberapa GFAAS dapat mendeteksi hingga sedikitnya 100 ppb (b/v) pada analisis unsur tertentu. Dengan kata lain, GFAAS mampu menutupi kekurangan dari ICP-OES dilihat dari limit deteksinya, yaitu mampu mendeteksi analit sampai konsentrasi ppb yang tidak bisa dijangkau oleh ICP-OES. Pada penelitian ini membuktikan bahwa limit deteksi dari GFAAS lebih baik dari ICP-OES. Namun hasil pengukuran GFAAS belum bisa dikatakan lebih baik daripada ICP-OES karena masih perlu dilihat dari parameter uji validasi lainnya seperti presisi dan akurasi.

Uji presisi dilakukan dengan metode *replicability*, yaitu analisis berulang yang dilakukan oleh peneliti, waktu, sampel, alat, dan laboratorium yang sama karena metode ini

paling sederhana dan mudah dilakukan dibandingkan dengan *repeatability* dan *reproducibility*. Pada penelitian ini sampel yang telah dipreparasi oleh peneliti, waktu, alat, dan di laboratorium yang sama, diukur 4 kali dengan ICP-OES. Sedangkan untuk memperoleh presisi dari GFAAS, sampel dengan perlakuan sama diukur 4 kali dengan GFAAS. Presisi yang menggambarkan kesalahan acak dari suatu pengukuran dinyatakan dalam bentuk persentase *Relative Standard deviation* (%RSD).

Tabel 3. Hasil uji presisi ICP-OES

Pengulangan	Intensitas	x	x- \bar{x}	(x- \bar{x}) ²
1	2971343,6	2,983416	-0,0438344	0,001921
2	3011817,1	3,023889	-0,0033609	1,13E-05
3	3031449,6	3,043522	0,0162716	0,000265
4	3038820,4	3,050892	0,0236424	0,000559
	\bar{x}	3,02543	Jumlah	0,002756
			SD x/y	0,030312
			%RSD	1,02

Berdasarkan Tabel 3 dapat diketahui nilai %RSD analisis ICP-OES yang menunjukkan besar kesalahan pada saat pengukuran berulang dengan ICP-OES. Kesalahan ini bisa terjadi karena saat proses atomisasi, ada atom yang belum sampai tereksitasi saat pengulangan pengukuran dilakukan sehingga memancarkan intensitas yang berbeda dengan pengukuran sebelumnya. Semakin kecil %RSD maka presisinya semakin baik, dan sebaliknya jika %RSD semakin besar maka kesalahan yang terjadi semakin besar sehingga presisinya semakin jelek. Bila dibandingkan dengan %RSD yang dipersyaratkan, maka pengukuran ICP-OES dalam analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang dikatakan teliti karena %RSD < 1% (Aradea; 2014).

Tabel 4. Hasil uji presisi GFAAS

Pengulangan	Absorbansi	Konsentrasi (x)	x- \bar{x}	(x- \bar{x}) ²
1	0,0123	0,060264576	0,007839294	6,14545E-05
2	0,0123	0,060264576	0,007839294	6,14545E-05
3	0,0091	0,044585987	-0,007839294	6,14545E-05
4	0,0091	0,044585987	-0,007839294	6,14545E-05
	\bar{x}	0,052425282	Jumlah	0,000245818
			SD x/y	0,009052038
			%RSD	17,27

Dari Tabel 4 dapat dilihat presisi dari GFAAS dalam menganalisis logam Mn dalam sedimen Sungai Kaligarang tidak teliti karena %RSD > 5 (Aradea; 2014). Angka tersebut juga menunjukkan banyaknya kesalahan yang terjadi saat pengukuran dengan GFAAS. Berdasarkan hasil tersebut dapat dikatakan bahwa presisi ICP-OES lebih baik dari GFAAS pada analisis logam Mn pada sampel sedimen sungai Kaligarang.

Meskipun limit deteksi GFAAS lebih rendah daripada ICP-OES, belum bisa dipastikan bahwa presisi GFAAS lebih bagus daripada ICP-OES. Hasil penelitian menunjukkan

kebalikannya, hal ini disebabkan oleh beberapa faktor. Selain gangguan pada alat, penyebab lain yaitu adanya faktor pengenceran yang terlalu besar pada analisis GFAAS. Karena limit deteksi dari GFAAS jauh lebih rendah daripada ICP-OES, maka perlu dilakukan pengenceran pada sampel agar konsentrasi analit dapat masuk ke dalam daerah kerja dari GFAAS atau lebih tinggi dari limit deteksinya. Di samping itu, faktor pengenceran yang semakin besar juga menyumbang tingkat kesalahan yang semakin banyak.

Filho & Salazar (2012), mengemukakan bahwa signal GFAAS pada proses pengukuran berubah dengan cepat dan kemungkinan terjadinya gangguan saat pengukuran lebih banyak dari tipe AAS lainnya. Signal pengukuran yang cepat berubah mengakibatkan hasil keberulangan (presisi) yang kurang baik, karena hasil pengukuran yang diulang belum tentu menghasilkan absorbansi yang sama atau mendekati hasil yang sebelumnya.

Uji akurasi dilakukan dengan metode *recovery* (perolehan kembali) yaitu dengan menambahkan spike dari larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya ke dalam sampel lalu dibandingkan dengan sampel yang tidak ditambah spike. Pada penelitian ini *spike* yang digunakan adalah larutan Mn(NO₃)₂ dengan konsentrasi 1000 ppm. Kemudian *spike* tersebut ditambahkan ke dalam 3 sampel yang sama sebelum didestruksi. Penambahan spike masing-masing adalah 500 µg (0,5 mL 1000 ppm); 1000 µg (1 mL 1000 ppm); dan 1,5 µg (1,5 mL 1000 ppm). Ketiga sampel yang telah diberi spike tersebut kemudian didestruksi bersama dengan sampel tanpa spike. Setelah itu keempat sampel dianalisis pada hari yang sama masing-masing dengan ICP-OES dan GFAAS. Tingkat keakurasian suatu metode dinyatakan dengan %*recovery*.

Tabel 5. Hasil uji akurasi ICP-OES

Sampel (g)	Spike (mg)	Intensitas	Konsentrasi terukur (mg/100mL)	Konsentrasi teoris (mg/100mL)	%Recovery
0,2507	0	2976304,7	0,29883767	-	-
0,2506	0,5	7395233,9	0,738957093	0,79883767	92,50404
0,2506	1	10786581,3	1,077279858	1,29883767	82,9414
0,2506	1,5	14584470,6	1,456159477	1,79883767	80,95002

Berdasarkan Tabel 5, jika dirata-rata maka %*recovery* ICP-OES dalam analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang sebesar 85,46%. Angka ini menunjukkan bahwa konsentrasi Mn yang terukur adalah sebesar 85,46% dari keseluruhan logam Mn yang ada dalam sampel sedimen, dan sisa persentasenya logam Mn tidak ikut terambil saat proses destruksi,

hilang saat proses pengenceran atau pada proses pengukurannya logam Mn tidak terbaca seluruhnya oleh alat. Nilai ini memenuhi syarat persentase *recovery* yaitu $100\% \pm 20$ (80 s.d 100%) (Aradea; 2014), jadi dapat dikatakan hasil pengukuran ICP-OES akurat untuk analisis Mn dalam sampel sedimen Sungai Kaligarang. Konsentrasi logam Mn dalam sampel berdasarkan analisis ICP-OES adalah 1395,29 ppm (b/b) dengan tingkat akurasi 85,46%.

Tabel 6. Hasil uji akurasi GFAAS

Sampel (g)	Spike (mg)	Absorbansi	Konsentrasi terukur (mg/100mL)	Konsentrasi teoritis (mg/100mL)	%Recovery
0,2507	0	0,012	0,005879471	-	-
0,2506	0,5	0,0424	0,02078242	0,505879471	4,108176
0,2506	1	0,0138	0,00676409	1,005879471	0,672455
0,2506	1,5	0,7812	0,382906287	1,505879471	25,42742

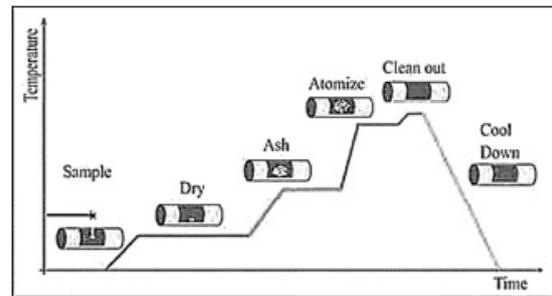
Tabel 6 menunjukkan bahwa rata-rata %recovery analisis GFAAS adalah 10,07%. Hasil ini jauh dari yang dipersyaratkan (80 s.d 100%). Hasil ini menunjukkan bahwa analisis Mn dalam sedimen sungai Kaligarang dengan GFAAS memiliki tingkat akurasi yang rendah, dilihat dari %recovery yang rendah. Berikut perhitungan konsentrasi Mn berdasarkan %akurasi dari GFAAS. Berdasarkan perhitungan tersebut diketahui konsentrasi Mn dari GFAAS sebesar 233,56% dengan akurasi 10,07%. Sehingga bila dibandingkan dengan ICP-OES, maka hasil analisis dengan ICP-OES lebih akurat daripada GFAAS.

Perbedaan hasil analisis ICP-OES dan GFAAS yang cukup jauh ini disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya faktor pengenceran, penyaringan, dan tidak adanya *pre-treatment* pada sampel GFAAS. *Pre-treatment* dilakukan untuk mengurangi interferensi yang bisa saja terjadi saat proses analisis GFAAS. Interferensi dalam pengukuran menggunakan GFAAS dapat terjadi di setiap tahapan pada saat proses analisis.

Pada proses analisis dengan GFAAS, ada 5 tahap yang harus dilewati dari injeksi sampel, tahap pengeringan, pengabuan, atomisasi, pembersihan, sampai penurunan suhu yang ditunjukkan pada gambar 3. Pada tahap pengeringan dan pengabuan terdapat kemungkinan terjadinya interferensi, yaitu ikut menguapnya analit dalam sampel atau analit susah terlepas dari komponen yang mengikatnya, dengan kata lain temperatur dalam tahap ini kurang tinggi untuk memisahkan analit dari komponen yang mengikatnya (Filho & Salazar; 2012).

Upaya untuk mengurangi terjadinya interferensi ini, pada proses analisis membutuhkan

suatu modifier.



Gambar 3. Tahapan temperatur *furnace* dalam GFAAS (Filho dan Salazar; 2012)

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Pszonicki & Essed (1993), penggunaan palladium sebagai modifier dalam analisis GFAAS dapat meningkatkan suhu pengabuan hingga 1100°C sehingga pada suhu tersebut analit dapat terlepas dari komponen pengganggu yang mengikatnya. Penelitian lain dilakukan oleh Pybus (2010), menyatakan bahwa penambahan palladium sebagai *matrix modifier* dapat meningkatkan suhu pengabuan hingga 1000°C sehingga mengoptimalkan signal analit yang dihasilkan. Selain itu, penggunaan *L'vov platform* dapat mengurangi interferensi dan proses atomisasi menjadi lebih efektif. *Matrix modifier* selain berfungsi untuk menaikkan suhu pengabuan juga berperan sebagai penstabil analit supaya tidak ikut menguap saat proses pengabuan. *Matrix modifier* yang sering digunakan adalah palladium berupa palladium nitrat. Selain palladium nitrat, magnesium nitrat juga terbukti dapat digunakan sebagai *matrix modifier* (Welz, et al.; 1988). Selain *matrix-modifier*, dibutuhkan juga beberapa *pre-treatment* untuk mengurangi gangguan alat, seperti *Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF)*, *background correction (Zeeman)*, dan *L'vov platform*. Fungsi dari beberapa *pre-treatment* tersebut hampir sama yaitu menstabilkan pengukuran GFAAS (Filho & Salazar; 2012).

Uji *t* tidak berpasangan atau sering disebut *independent sample t-test* adalah jenis uji statistika yang bertujuan untuk membandingkan rata-rata dua grup yang tidak saling berpasangan saling bebas. Pada penelitian ini uji *t* dilakukan untuk mengetahui bahwa kedua metode analisis, yaitu analisis menggunakan ICP-OES dan GFAAS berbeda secara signifikan.

Tabel 7 memperlihatkan bahwa $t_{hitung} > t_{tabel}$, maka dapat disimpulkan bahwa kedua metode berbeda secara signifikan. Dengan kata lain, rerata konsentrasi dari hasil pengukuran dengan ICP-OES dan GFAAS berbeda secara signifikan.

Tabel 7. Hasil uji *t* analisis Mn dengan ICP-OES dan GFAAS

x_1	$x_1 - \bar{x}_1$	$(x_1 - \bar{x}_1)^2$	x_2	$x_2 - \bar{x}_2$	$(x_2 - \bar{x}_2)^2$
2,983416	0,0438344	0,001921	0,060265	0,007839	6,1455E-05
3,023889	0,0033609	1,13E-05	0,060265	0,007839	6,1455E-05
3,043522	0,0162716	0,000265	0,044586	-0,00784	6,1455E-05
3,050892	0,0236424	0,000559	0,044586	-0,00784	6,1455E-05
$\bar{x}_1 = 3,02543$	Jumlah	0,002756	$\bar{x}_2 = 0,052425$	Jumlah	0,00024582
	S_1^2	0,000919		S_2^2	8,194E-05
				t_{hitung}	187,957
				t_{tabel}	1,943

Analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang dengan ICP-OES dan GFAAS masing-masing telah diuji validasi dan dilakukan pula uji *t*. Dari hasil uji *t* menyatakan bahwa kedua metode berbeda secara signifikan. Hasil uji validasi menyatakan bahwa ICP-OES lebih cocok digunakan untuk analisis logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang dibuktikan dengan linearitas, presisi, dan akurasi yang lebih baik daripada GFAAS, meskipun limit deteksi GFAAS lebih baik daripada ICP-OES. GFAAS tidak cocok untuk menganalisis konsentrasi yang terlalu tinggi, karena limit deteksinya yang rendah sehingga sampel perlu diencerkan berkali-kali dan perlu adanya *pre-treatment* untuk meningkatkan presisi dan akurasi dari GFAAS, salah satunya adalah dengan menambah *matrix modifier* untuk menstabilkan pengukuran.

Simpulan

Pada analisis logam Mn dalam sedimen Sungai Kaligarang metode yang paling cocok digunakan adalah ICP-OES. Metode GFAAS memerlukan perlakuan khusus dan spesifik pada sampel dan alat sebelum analisis supaya hasilnya valid. Hasil uji validasi analisis logam Mn dalam Sungai Kaligarang dengan ICP-OES dan GFAAS berturut-turut adalah sebagai berikut: linearitas 0,996 dan 0,989; LoD 0,636 dan 0,26 µg/L, LoQ 2,12 dan 0,8698 µg/L; presisi 0,999 dan 17,27%; akurasi 85,46 dan 10,07%. Sementara itu, hasil uji *t* menyatakan hasil pengukuran ICP-OES dan GFAAS berbeda secara signifikan. Konsentrasi logam Mn dalam sedimen sungai Kaligarang berdasarkan metode yang valid adalah sebesar 1395,29 ppm (b/b).

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
- Dewi. 2011. Analisis Cemar Logam Timbal (Pb), Tembaga (Cu), dan Kadmium (Cd) dalam Tepung Gandum secara Spektrofotometri Serapan Atom. *Skripsi*. Depok: FMIPA UI

EPA-Ohio. 2001. *Sediment Sampling Guide and Methodologies 2nd edition*. Ohio: Environmental Protection Agency

Filho, H.J. & R.F. Salazar. 2012. *State-of-the-Art and Trends in Atomic Absorption Spectrometry*. Brazil. Universidade de São Paulo

Firmansyah, 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

Fitriyah, K.R., 2007. Studi Pencemaran Logam Berat Kadmium (Cd), Merkuri (Hg), dan Timbal (Pb) pada Air Laut, Sedimen dan Kerang Bulu (*Anadara antiquata*) di Perairan Pantai Lekok Pasuruan. *Skripsi*. Malang. Universitas Islam Negeri Malang

Hidayati, E.N., M. Alauhdin, A.T. Prasetya. 2014. Perbandingan Metode Destruksi pada Analisis Pb dalam Rambut dengan AAS. *Indo. J. Chem. Sci.* 3(1): 36-41

Miller, J.C. & J.N. Miller. 1991. *Statistika untuk Kimia Analitik Edisi Kedua*. Translated by Suroso. Bandung: Institut Teknologi Bandung

Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta: Rineka Cipta

Perkin-Elmer Corporation. 2008. *As Techniques for the Analysis of Envirimental Samples*. USA. Perkin Elmer

Perkin-Elmer. 2008. *World Leader in AA, ICP-OES, and ICP-MS*. USA. Perkin-Elmer

Pszonicki, L. & A.M. Essed. 1993. Palladium and Magnesium Nitrate as Modifiers for the Determination of Lead by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 38, 771

Pybus, J. 2010. Reduce-Palladium Matrix Modifier in Graphite Furnace Atomic Absorption. New Zealand. Department of Clinical Chemistry Auckland Hospital

Siegel, A. 2000. Manganese and Its Role in Biological System. *CRC Press*, 816 p. Vol. 37

Sucipto. 2008. Kajian Sedimentasi di Sungai Kaligarang dalam Upaya Pengelolaan Daerah Aliran Sungai Kaligarang, Semarang. *Tesis*. Semarang: Universitas Diponegoro

Trisunaryanti, W., Mudasir, and S. Saroh. 2002. Study of Matrix Effect on The Analysis of Ni and Pd by AAS in The Destruats of Hidrocracking Catalysts Using Aqua Regia and H₂SO₄. *Indo. J. Chem.*, 2(3): 177-185

Welz, B., G. Schlemmer, J.R. Mudakavi. 1988. *Determination of Arsenic, Cadmium, Copper, Manganese, lead, Antimony, Selenium and Thallium in Water*. P-ISSN: 2301-4458

Yulianti, D. & Sunardi. 2010. Identifikasi
Pencemaran Logam pada Sungai Kali-
garang dengan Metode Analisis Aktivasi

Netron Cepat (AANC). *Jurnal Penelitian
Batam* 8(1): 34-45