

## Perbandingan Metode Destruksi Sedimen Sungai Kaligarang pada Analisis Logam Cu Menggunakan *Flame Atomic Absorption Spectrometer* (FAAS)

Kristiyana <sup>✉</sup>, Agung Tri Prasetya, dan Kasmui

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

### Info Artikel

Diterima Mei 2020

Disetujui Juni 2020

Dipublikasikan Agustus  
2020

#### Keywords:

*sediment*  
*digestion method*  
*validation method*  
*FAAS*

### Abstrak

Telah dilakukan perbandingan terhadap dua metode destruksi basah untuk analisis logam Cu dalam sedimen Sungai Kaligarang Semarang, yaitu destruksi basah menggunakan  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  dan  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  menggunakan FAAS. Validasi metode dilakukan untuk menentukan kelayakan metode destruksi berdasarkan beberapa parameter uji meliputi uji linieritas penentuan *limit of detection* (LoD) dan *limit of quantitation* (LoQ), uji akurasi, dan presisi. Linieritas kurva standar Cu dengan FAAS diperoleh sebesar 0,999174 dengan nilai LoD dan LoQ berturut-turut adalah 0,1788 mg/L dan 0,5960 mg/L. Uji akurasi dilakukan dengan menghitung persen *recovery* untuk metode destruksi  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  sebesar 98,61% dan metode destruksi  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  sebesar 91,23% (syarat keberterimaan 75-120%). Uji presisi dilakukan dengan pendekatan *repeatability* dihitung sebagai %RSD hasil yang diperoleh untuk metode destruksi  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  sebesar 1,53% dan metode destruksi  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  sebesar 0,44% (syarat keberterimaan 2%). Konsentrasi Cu dalam sampel sedimen Sungai Kaligarang sesuai dengan metode destruksi basah menggunakan  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  sebesar 36,4969 mg/kg dan  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  sebesar 39,1904 mg/kg. Berdasarkan hasil analisis validasi metode disimpulkan bahwa metode destruksi menggunakan  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  dan  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  dapat digunakan untuk mendestruksi sedimen yang dibuktikan dengan hasil dari uji akurasi dan presisi yang memenuhi syarat keberterimaan.

### Abstract

Comparison of two methods of wet digestion has been carried out for the analysis of Cu in the sediment of the Kaligarang River Semarang, namely wet destruction using  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  and  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  using FAAS. The method validation is done to determine the feasibility of the digestion method based on several test parameters including the linearity test for the determination of limit of detection (LoD) and the limit of quantitation (LoQ), accuracy, and precision. The linearity of the Cu standard FAAS curve is 0.9992 with LoD and LoQ values respectively 0.1788 mg/L and 0.5960 mg/L. Accuracy test was carried out by calculating percent recovery for the method of digestion of  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  by 98.61% and the method of digestion of  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  by 91.23% (acceptability requirement 75-120%). The precision test carried out with a repeatability approach was calculated as %RSD. The results obtained for the method of digestion of  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  were 1.53% and the method of digestion of  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  was 0.44% (acceptance requirement 2%). The Cu concentration in the sediment samples of the Kaligarang River is in accordance with the method of wet digestion using  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  of 36.4969 mg/kg and  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  of 39.1904 mg/kg. Based on the results of the method validation analysis it was concluded that the method of digestion using  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  and  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  can be used to destroy sediments as evidenced by the results of accuracy and precision tests that meet the acceptability requirements.

© 2020 Universitas Negeri Semarang

<sup>✉</sup> Alamat korespondensi:  
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229  
E-mail: [kristiyanaluluk@gmail.com](mailto:kristiyanaluluk@gmail.com)

## Pendahuluan

Sungai Kaligarang Semarang merupakan salah satu sungai yang berpotensi sebagai media pembawa limbah, termasuk limbah logam berat, yang dihasilkan dari kegiatan industri antara lain industri tekstil, industri kimia, industri keramik (Bappedal Propinsi Jawa Tengah, 2002). Selain kegiatan industri di sepanjang daerah aliran Sungai Kaligarang terdapat perkampungan, apotek, pertanian, dan perikanan yang juga memberikan kontribusi berbagai jenis polutan salah satunya, yaitu logam berat. Penyebab utama logam berat menjadi bahan pencemar karena logam berat tidak dapat didekomposisi (*non degradable*) oleh organisme hidup di lingkungan dan terakumulasi ke lingkungan terutama, terutama mengendap di sedimen membentuk senyawa kompleks dengan komponen organik dan anorganik lainnya (Rodiana *et al.*, 2013).

Salah satu logam berat yang termasuk bahan beracun dan berbahaya adalah tembaga (Cu). Logam berat termasuk tembaga memiliki sifat yang mudah mengikat bahan organik dan mengendap di dasar perairan dan bersatu dengan sedimen sehingga kadar logam berat dalam sedimen lebih tinggi dibandingkan dalam air (Inglezakis *et al.*, 2007). Berdasarkan hasil penelitian Yulianti *et al.*, (2010) menunjukkan bahwa unsur Cu-63 pada sedimen Sungai Kaligarang dengan kadar logam tertinggi berada di lokasi Pleret (Simongan). Analisis kadar cemaran logam berat pada sedimen Sungai Kaligarang menunjukkan kadar logam Cu berkisar antara 16,20–30,77 ppm (Susanti *et al.*, 2014). Hasil uji pendahuluan kandungan logam Cu dalam sedimen Sungai Kaligarang pada bulan Maret 2018 diperoleh bahwa kadar logam Cu tertinggi pada stasiun air Simongan yaitu 48,96 mg/kg.

Salah satu analisis kandungan logam Cu dalam sedimen sungai Kaligarang adalah dengan menggunakan metode destruksi asam, yaitu melarutkan atau mendestruksi sedimen menggunakan asam kuat dan dipanaskan, kemudian larutan hasil destruksi dianalisis konsentrasi logamnya menggunakan *Flame Atomic Absorption Spectrometer* (FAAS). Umumnya, asam yang digunakan dalam preparasi sampel sebagai reagen pendestruksi antara lain, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>-HF, HNO<sub>3</sub>-HCl, HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> (Rodiana *et al.*, 2013). Tujuan dari destruksi adalah untuk mendapatkan suatu larutan yang tercampur sempurna dengan analit, dekomposisi yang sempurna dari sedimen, dan menghindari hilangnya atau terjadinya kontaminasi analit, sehingga dapat dilakukan pengukuran analit menggunakan FAAS.

Pemilihan asam dan kombinasi asam yang digunakan untuk destruksi didasarkan pada matriks sampel yang didekomposisi. Penelitian ini membandingkan dua metode destruksi, yaitu menggunakan campuran HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> (SNI, 2004) dan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Yawar *et al.*, 2010). Campuran HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> merupakan suatu oksidator kuat yang dapat mempercepat dekomposisi matriks dalam sedimen. Berdasarkan penelitian Yawar *et al.*, (2010) campuran HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> memiliki banyak kelebihan, seperti waktu destruksi yang lebih singkat dan penggunaan reagen yang relatif sedikit. Berdasarkan kedua metode destruksi basah tersebut maka perlu dilakukan validasi metode untuk mengetahui metode destruksi yang lebih baik. Sedangkan Idera *et al.*, (2014) menyebutkan bahwa campuran HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> sangat efisien dan menghasilkan perolehan kembali (*recovery*) paling baik pada analisis logam Cu dalam sedimen daripada logam lain (Zn, Pb, Cd, Cr, dan Fe).

Agar suatu metode dapat digunakan sebagai metode standar, maka perlu dilakukan pengkajian (validasi) terhadap metode tersebut untuk membuktikan bahwa metode tersebut memenuhi persyaratan pengujian. Tahapan validasi metode yang dilakukan pada penelitian ini meliputi uji linearitas, *Limit of Detection* (LoD), *Limit of Quantitation* (LoQ), akurasi, dan presisi. Selain itu dilakukan uji t tidak berpasangan untuk mengetahui seberapa besar perbedaan diantara kedua metode destruksi menggunakan campuran HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> dan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Metode

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Flame Atomic Absorption Spectrophotometer* (FAAS) *Perkin Elmer Analyst 400*, oven, grinder, neraca analitik, dan alat-alat gelas. Bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah sampel sedimen Sungai Kaligarang Semarang, larutan SRM (*Standard Reference Materials*) Cu 1000 mg/L Merck KgaA, Germany, HNO<sub>3</sub> pekat, HClO<sub>4</sub> pekat, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pekat, dan akuademin. Semua bahan pekat yang digunakan adalah *grade pro analys* dari Merck Germany.

Pengambilan sampel sedimen dilakukan dengan menggunakan pipa pralon diameter 3 inci (EPA-Ohio, 2001). Hasil uji pendahuluan menunjukkan konsentrasi logam Cu paling tinggi terdapat di daerah stasiun air Simongan yaitu pada titik koordinat 6°59'36.2"S 110°24'08.9"E. Pengambilan sampel dilakukan di tiga titik, yaitu tepi kanan, tengah dan tepi kiri sungai. Sampel sedimen dikeringkan dengan pada suhu 105°C selama 24 jam. Sampel didinginkan dalam desikator selama 1-2 jam, kemudian sampel sedimen dihaluskan menggunakan *grinder* (Supriyantini *et al.*, 2016).

Preparasi sampel sedimen dilakukan dengan 2 cara destruksi basah. (1) Sampel sedimen ditimbang sebanyak  $\pm 3$  g dan ditambah 25 mL akuademin dan 8 mL HNO<sub>3</sub> pekat. Kemudian, dipanaskan dengan *hot plate* pada suhu 105°C hingga volume yang tersisa  $\pm 10$  mL. Sampel didinginkan dan ditambah 5 mL HNO<sub>3</sub> pekat dan 3 mL HClO<sub>4</sub>. Lalu, dipanaskan kembali selama  $\pm 30$  menit. Fitrat dipisahkan dengan cara disaring dan diencerkan dalam labu 100 mL dengan akuademin. (2) Sampel sedimen ditimbang sebanyak  $\pm 0,5$  g ditambah 0,5 mL akuademin dan 10 mL HNO<sub>3</sub> pekat. Setelah itu dipanaskan menggunakan *hot plate* selama 2 jam pada suhu  $\pm 100^\circ\text{C}$ . Sampel didinginkan, ditambah 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, dan dipanaskan lagi selama  $\pm 30$  menit. Filtrat dipisahkan dengan cara disaring dan diencerkan dalam labu takar 25 mL dengan akuademin. Larutan hasil destruksi dianalisis jumlah Cu menggunakan FAAS pada panjang gelombang 324,8 nm. Validasi metode analisis yang diuji meliputi uji linieritas, LoD dan LoQ, akurasi (*recovery*), dan presisi (*repeatability*).

### Hasil dan Pembahasan

Pengambilan sampel sedimen dilakukan pada aliran sungai Kaligarang tepatnya di Stasiun Air Simongan. Sampel sedimen diambil dari tiga titik tepi kanan, tengah, dan tepi kiri sungai dengan kedalaman kurang lebih 0,5 meter menggunakan pipa paralon lalu ditempatkan dalam kantong plastik. Kemudian sampel yang diperoleh dari ketiga titik tersebut dijadikan satu dalam kantong plastik lalu dipisahkan dari pengotor yang tampak seperti ranting pohon, kerikil, kerang-kerang, dedaunan, dan sampah yang ikut terbawa agar sampel sedimen yang akan dianalisis bersih tanpa adanya pengotor yang dapat mempengaruhi konsentrasi keakuratan hasil analisis. Sampel sedimen kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Hal ini dilakukan untuk menghilangkan kandungan air dalam sampel sedimen. Sampel yang telah kering digerus dengan lumpang alu dan *grinder* untuk memperkecil ukuran partikelnya, selain itu juga agar sampel sedimen tercampur secara homogen. Sampel disimpan dalam wadah dan ditutup rapat untuk menghindari kontaminasi.

Penelitian ini menggunakan metode destruksi basah karena pada umumnya destruksi basah dapat dipakai untuk menentukan unsur-unsur dengan konsentrasi rendah. Setelah proses destruksi diharapkan yang tertinggal hanya logam-logam saja dalam bentuk ion. Campuran asam dan zat pengoksidasi kuat yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> dan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Oleh karena itu, dilakukan analisis logam Cu dalam sedimen sungai dengan membandingkan dua macam metode destruksi dengan campuran asam yang berbeda untuk memperoleh metode destruksi basah yang paling valid.

Metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> bertujuan untuk mendestruksi sampel sedimen agar dapat terdekomposisi secara sempurna. Asam perklorat (HClO<sub>4</sub>) merupakan salah satu asam mineral kuat yang pada konsentrasi dan suhu tinggi HClO<sub>4</sub> memiliki daya oksidasi yang kuat dan memiliki kemampuan untuk mendekomposisi matriks organik dalam sampel sedimen, sehingga dapat terdekomposisi sempurna (Handayani *et al.*, 2018). Asam nitrat pekat yang bertujuan untuk memecah senyawa yang terkandung dalam sedimen menjadi unsur-unsurnya. Pemanasan bertujuan untuk menyempurnakan proses dekomposisi sampel sedimen karena dengan adanya kenaikan suhu maka memperbesar energi kinetik molekul-molekul pereaksi, sehingga dapat mempercepat reaksi dekomposisi sedimen.

Destruksi sampel sedimen juga dilakukan menggunakan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Metode destruksi ini menggunakan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai agen pengoksidasi utama karena HNO<sub>3</sub> merupakan pelarut logam yang baik, Cu dalam sampel sedimen dapat larut karena teroksidasi oleh HNO<sub>3</sub>. Sedangkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bertindak sebagai oksidator untuk membantu HNO<sub>3</sub> mendekomposisi matriks organik.

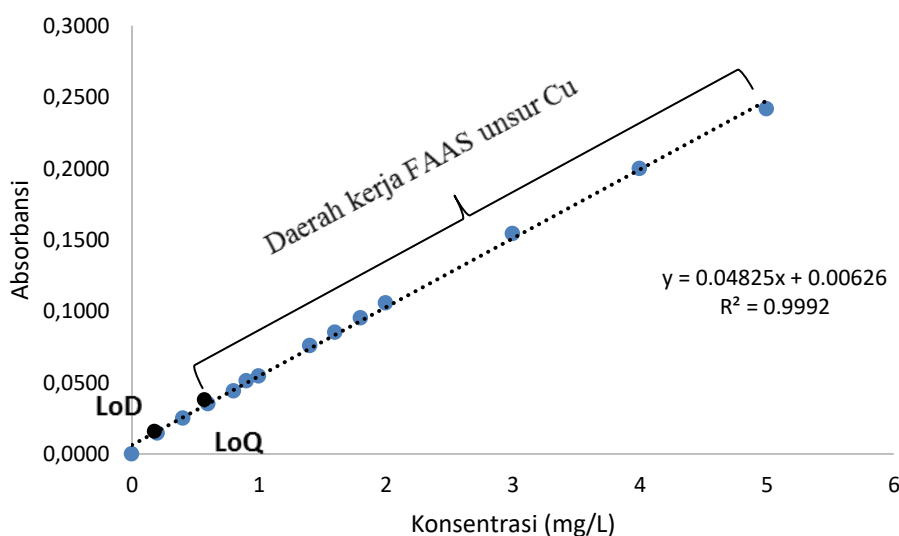
Selanjutnya dilakukan validasi metode terhadap kedua metode destruksi untuk mengetahui metode yang paling valid untuk menganalisis logam tembaga dalam sedimen Sungai Kaligarang Semarang. Validasi metode yang dilakukan meliputi uji linieritas, uji LoD dan LoQ, uji akurasi, dan uji presisi.

Uji linieritas suatu metode bertujuan membuktikan adanya hubungan linier antara konsentrasi analit yang sebenarnya dengan respon alat yang di. Uji linieritas dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan kerja Cu menggunakan FAAS dan dibuat kurva kalibrasi antara konsentrasi versus absorbansi. Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi ( $r^2$ ) dan regresi linier  $y = ax + b$  pada suatu analisis, harga koefisien korelasi sebaiknya  $>0,99$  atau mendekati 1 (Miller & Miller, 1991) atau  $>0,997$  (Handayani & Lestari, 2012).

Berdasarkan Gambar 1. dapat diketahui bahwa dari analisis dengan menggunakan FAAS diperoleh persamaan regresi  $y = 0,04825x + 0,00626$  dengan koefisien korelasi sebesar 0,999174. Kurva kalibrasi logam tembaga memperlihatkan garis singgung yang linear dan tidak ada data pencilan, sehingga respon yang diberikan alat terhadap konsentrasi sampel telah memenuhi syarat yang sesuai dengan hukum *Lambert-Beer*, yaitu absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi analit sehingga dengan meningkatnya konsentrasi larutan standar tembaga, maka absorbansi yang diperoleh makin tinggi. Nilai koefisien korelasi dari kurva tersebut yaitu 0,999174, dimana hasil tersebut sudah memenuhi syarat yang telah ditetapkan

yaitu  $r^2 > 0,99$  (Miller dan Miller, 1991) dan  $> 0,997$  (Handayani & Lestari, 2012). Hal ini menunjukkan alat yang digunakan mempunyai respon yang baik terhadap sampel. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa FAAS dalam kondisi yang baik dan persamaan regresi yang dihasilkan dapat digunakan untuk menghitung jumlah logam tembaga dalam sedimen sungai Kaligarang Semarang.

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 LoQ didapat dari hasil perkalian sepuluh standar deviasi  $x/y$  dibagi dengan *slope* (Harmita, 2004). Hasil uji rentang linieritas, LoD, LoQ, dan daerah kerja FAAS untuk logam Cu ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Limit deteksi, limit kuantitasi dan daerah kerja FAAS

Nilai LoD yang diperoleh sebesar 0,1788 mg/L dan LoQ sebesar 0,5960 mg/L. Berdasarkan Gambar 1. dan nilai LoD dan LoQ yang diperoleh didapatkan tiga informasi berikut : (1) jika konsentrasi logam Cu dalam sampel yang diukur lebih kecil dari LoD tidak dapat terdeteksi, (2) jika konsentrasi logam Cu dalam sampel yang diukur lebih besar dari LoD dan lebih kecil dari LoQ, maka sampel harus dipekatkan pada saat preparasi, dan (3) jika konsentrasi logam Cu dalam sampel yang diukur melebihi batas daerah kerja kurva kalibrasi, maka sampel harus diencerkan.

Hasil analisis logam Cu yang diperoleh pada penelitian ini melebihi limit deteksi (LoD) dan limit kuantitasnya (LoQ), serta masih dalam daerah kerja, sehingga sinyal yang ditangkap oleh alat FAAS merupakan sinyal terhadap analit dan bukan *noise*, sehingga hasil pengukuran logam Cu menggunakan FAAS yang diperoleh dikatakan dapat dipercaya.

Akurasi merupakan suatu 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 uji *recovery* (uji perolehan kembali). Tingkat keakurasian suatu metode dinyatakan dengan  $\%recovery$ . 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 *et al.*, 2009). Apabila nilai persentase *recovery* yang diperoleh untuk *spike* sedimen telah memenuhi persyaratan, maka metode destruksi yang digunakan akurat.

Uji presisi dilakukan dengan metode *repeatability*, yaitu pengulangan dilakukan dalam kondisi yang sama dalam interval waktu yang singkat. Kondisi sama ini dapat diartikan dengan penggunaan laboratorium yang sama, metode analisis yang sama, dan pereaksi serta peralatan yang sama. Metode *repeatability* dianggap lebih efisien karena waktu yang digunakan lebih singkat serta dengan proses lebih mudah. Presisi yang menggambarkan kesalahan acak dari suatu pengukuran dinyatakan dalam bentuk persentase *Relative Standard Deviation* ( $\%RSD$ ). Apabila semakin tinggi tingkat presisi suatu metode, maka akan semakin rendah nilai  $RSD$ -nya (Sumardi, 2002). Hasil analisis uji *recovery* dan presisi dengan metode *repeatability* pada masing-masing metode destruksi disajikan dalam Tabel 1.

**Tabel 1.** Hasil analisis uji *recovery* (%*Recovery*) dan uji presisi (%RSD)

Parameter	%Recovery	%RSD	Kadar Cu (mg/kg)
HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	98,61	1,53	36,4969
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	91,23	0,44	39,1904
Batas keberterimaan (%)	75-120	2	-

Tabel 1. menunjukkan bahwa *recovery* yang didapat dari hasil analisis metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub> dan HClO<sub>4</sub> sebesar 98,62%. Angka ini menunjukkan bahwa konsentrasi Cu yang terukur adalah sebesar 98,62% dari keseluruhan logam Cu yang terdapat dalam sampel sedimen. Sedangkan persentase *recovery* yang didapat dari hasil analisis metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yaitu sebesar 91,23%. Hal ini menunjukkan bahwa hasil persentase *recovery* yang diperoleh telah memenuhi syarat keberterimaan pada rentang 75-120% (Sudariyono *et al.*, 2009), jadi dapat dikatakan bahwa hasil pengukuran yang diperoleh akurat untuk analisis Cu dalam sampel sedimen Sungai Kaligarang.

Berdasarkan kedua metode destruksi yang telah dilakukan hasil analisis menggunakan FAAS menunjukkan rata-rata persentase *recovery* diperoleh lebih kecil atau tidak tepat 100%, kesalahan ini disebabkan karena adanya proses destruksi yang bertujuan agar analit yang terkait atau terikat dalam matriks dapat dilarutkan atau dibebaskan sehingga dapat diukur. Proses destruksi inilah yang menyebabkan kemungkinan terdapat logam Cu belum terambil dan juga kemungkinan logam Cu hilang dalam proses destruksi karena selama proses destruksi atau pada proses pengukurannya logam Cu tidak terbaca seluruhnya oleh FAAS.

Penelitian yang telah dilakukan oleh Idera *et al.*, (2014) dengan membandingkan beberapa asam dan campuran asam untuk mendestruksi logam dalam sedimen yaitu HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>-HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dan HNO<sub>3</sub> untuk dianalisis kandungan logam Pb, Zn, Cu, Cd, dan Cr menggunakan FAAS menunjukkan hasil *recovery* yang paling baik untuk logam Cu menggunakan campuran asam HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> yaitu sebesar 78-90%. Selama proses destruksi menggunakan campuran asam HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> penambahan HClO<sub>4</sub> mempercepat laju reaksi. Tembaga yang terikat dalam komponen organik memiliki afinitas tinggi, sehingga penggunaan reagen pendestruksi dengan kapasitas oksidasi yang tinggi akan menghasilkan dekomposisi sampel yang sempurna. Oleh karena itu, lebih banyak logam Cu yang *tererecovery* menggunakan campuran asam HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> daripada HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Badran *et al.*, 2014).

Berdasarkan Tabel 1. menunjukkan nilai persentase RSD metode destruksi basah untuk campuran asam kuat HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> menghasilkan persentase RSD sebesar 1,53% dan metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebesar 0,44%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa metode destruksi basah yang digunakan mempunyai ketelitian yang tinggi, dikarenakan persentase RSD yang dihasilkan memenuhi persentase RSD yang disyaratkan yaitu sebesar 2% (Sumardi, 2002). Berdasarkan kedua metode destruksi yang telah dilakukan %RSD yang diperoleh memenuhi syarat keberterimaan yang ditetapkan, sehingga dapat dikatakan memiliki ketelitian yang tinggi.

Secara umum, jika dibandingkan antara kedua metode destruksi yang telah dilakukan maka metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> memiliki tingkat akurasi yang lebih tinggi daripada metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hal ini menunjukkan bahwa selama proses destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> tidak ada sampel yang hilang yang dibuktikan dengan persentase *recovery* sebesar 98,61%. Hasil uji presisi berdasarkan metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> lebih rendah apabila dibandingkan dengan menggunakan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Namun, perbedaan ini tidak signifikan, sehingga dapat disimpulkan bahwa metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> dan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sama-sama mempunyai ketelitian yang baik. Sehingga kedua metode destruksi dapat diterapkan pada analisis logam Cu pada sampel sedimen yang dibuktikan dengan hasil uji akurasi dan presisi yang memenuhi syarat keberterimaan.

Setiap metode uji mempunyai karakter yang berbeda dalam pengujian. Perbedaan inilah yang kemudian dibandingkan. Uji banding atau uji kesamaan rata-rata hasil destruksi 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 destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> dan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hasil uji t dapat dilihat dalam Tabel 2.

**Tabel 2.** Hasil analisis uji t

[Cu] (mg/g) HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$	[Cu] (mg/g) HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
0,036713752	0,00032205	1,037 x 10 <sup>-7</sup>	0,035707144	3,45 x 10 <sup>-5</sup>	1,19023 x 10 <sup>-9</sup>
0,036713752	0,00032205	1,037 x 10 <sup>-7</sup>	0,035500146	-0,0001725	2,97557 x 10 <sup>-8</sup>
0,035747601	-0,0006441	4,149 x 10 <sup>-7</sup>	0,035810643	0,000138	1,90436 x 10 <sup>-8</sup>
$\bar{x} = 0,036392$	$\Sigma =$	6,223 x 10 <sup>-7</sup>	$\bar{x} = 0,035673$	$\Sigma =$	4,999 x 10 <sup>-8</sup>
	$S^2_1 =$	3,112 x 10 <sup>-8</sup>		$S^2_2 =$	2,499 x 10 <sup>-8</sup>
				t hitung =	5,2578
				t tabel =	4,303

Hasil analisis uji t nilai  $t_{hitung}$  yang didapat sebesar 5,2578. Dengan taraf signifikansi 5% ( $\alpha = 5\%$ ) atau dengan taraf kepercayaan 95% diperoleh nilai  $t_{tabel}$  4,303 sehingga dapat disimpulkan bahwa hasil analisis rata-rata jumlah logam Cu dalam sedimen Sungai Kaligarang yang dilakukan dengan metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> dan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berbeda secara signifikan, yang dibuktikan dengan nilai  $t_{hitung} > t_{tabel}$ .

Berdasarkan penelitian ini diketahui jumlah logam Cu dalam sedimen yang diambil di pintu air Simongan Sungai Kaligarang Semarang yang telah didestruksi basah dengan menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> sebesar 36,4969 mg/kg, sedangkan destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebesar 39,1867 mg/kg. Berdasarkan uji t yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa konsentrasi hasil analisis dari kedua metode yang digunakan berbeda secara signifikan.

Hasil validasi metode analisis logam tembaga dalam sedimen Sungai Kaligarang menunjukkan perbedaan antara metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> maupun HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> dan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> menghasilkan validitas yang tergolong cukup baik dalam preparasi sampel sedimen. Namun, metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> menghasilkan perolehan kembali (*recovery*) logam Cu lebih baik, dikarenakan pada metode destruksi menggunakan campuran asam kuat HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> sangat efisien untuk mendekomposisi sampel sedimen. Asam perklorat yang ditambahkan sangat reaktif (eksplosif) dengan komponen organik dalam sampel sedimen dan HNO<sub>3</sub> dapat mencegah terjadinya reaksi eksplosif tersebut (Badran *et al.*, 2014).

Metode destruksi dengan menggunakan campuran HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> dan HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dapat diterapkan dalam penentuan kandungan logam Cu dalam sedimen dikarenakan berdasarkan hasil uji akurasi dan presisi yang telah dilakukan memenuhi syarat keberterimaan. Hasil analisis yang telah dilakukan perlu dilakukan parameter uji yang lain untuk menentukan metode destruksi yang baik.

### Simpulan

Metode destruksi menggunakan HNO<sub>3</sub> dan HClO<sub>4</sub> sebesar 98,61% dengan RSD 1,53%, sedangkan hasil uji *recovery* destruksi menggunakan pengoksidasi HNO<sub>3</sub> dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adalah 91,23% dengan RSD 0,44%. Kadar Cu yang terdapat dalam sedimen Sungai Kaligarang Semarang menggunakan HNO<sub>3</sub> dan HClO<sub>4</sub> sebesar 36,4969 mg/kg sampel, sedangkan menggunakan HNO<sub>3</sub> dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebesar 39,1904 mg/kg sampel. Kedua metode destruksi basah dapat diterapkan pada analisis logam Cu dalam sedimen yang dibuktikan dengan hasil uji akurasi dan presisi yang memenuhi syarat keberterimaan.

### Daftar Pustaka

- Aradea, A. 2014. *Your reliable partner for accredited lab*. Semarang: PT Merck Tbk.
- Badran, M., A. Ismail, R. Morsy, & T. Elnimr. 2014. Critical Evaluating of Five Digestion Methods Using ICP-MS. *Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation*, 3(1): 30-34.
- EPA-Ohio. 2001. *Sediment Sampling Guide and Methodologies 2nd edition*. Ohio: Environmental.
- 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.
- Handayani, H.N. & N.O. Lestari. 2012. Isolasi Metamfetamina di Dalam Urin dengan Menggunakan Solid Phase Extraction (SPE). *Tugas Akhir*. Bandung: Politeknik Negeri Bandung.
- Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode Dan cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, 1(3), 117-135.

- Idera, F., O. Omotola, U.J. Paul, & A. Adadayo. 2014. Evaluation of the Effectiveness of Different Acid Digestion on Sediments. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 7(1):39-47
- 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.
- Miller, J.C. & J.N. Miller. 1991. *Statistika untuk Kimia Analitik Edisi Kedua*. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- 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.
- Rompas, R. M., N. D. Rumampuk, & J. R. Rompas. 2009. *Oseanografi Kimia*. Jakarta: Sekretariat Dewan Kelautan Indonesia.
- Sudariyono. 2009. *Pedoman Pengendalian Mutu Internal Pengujian Parameter Kualitas Lingkungan*. Jakarta: Kementerian Negera Lingkungan Hidup RI.
- Sumardi. 2002. *Validasi Metode Pengujian*. Makalah disampaikan pada pelatihan asesor laboratorium Penguji. Jakarta: Pusat Standarisasi dan Akreditasi Sekretariat Jenderal Departemen Pertanian.
- Supriyantini, E., S. Sedjati, & Z. Nurfadhli. 2016. Akumulasi logam berat Zn (seng) pada lamun *Enhalus acoroides* dan *Thalassia hemprichii* di perairan pantai Kartini Jepara. *Buletin Oseanografi Marina*, V (1) : 14-20.
- Yawar, W., K. Naeem, P. Akhter, I. Rehana, & M. Saeed. 2010. Assesment of three digestion procedures for Zn contents in Pakistani Soil by flame atomic absorption spectrophotometry. *Journal of Saudi Chemical Society*, 14: 125-129.
- Yulianti, D. & Sunardi. 2010. Identifikasi pencemaran logam pada sungai Kaligarang dengan metode analisis aktivasi netron cepat (AANC). *Jurnal Penelitian*