

## VALIDASI METODE ANALISIS LOGAM Na, K, Mg dan Ca PADA AIR TUA (BITTERN) MENGGUNAKAN MICROWAVE PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETER (MP-AES)

### *Method Validation For Na, K, Mg, And Ca Analysis In Bittern Using Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometry (MP-AES)*

Dian Septiani Pratama<sup>1</sup>, Purna Pirdaus<sup>1</sup>, Rinawati<sup>1</sup>, Sophia L. Sagala<sup>2</sup> dan Ifan R. Suhelmi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Lampung

Jl. Prof. Soemantri Brodjonegoro No. 1 Bandar Lampung, Lampung, Indonesia.

<sup>2</sup> Pusat Penelitian dan Pengembangan Sumber Daya Laut dan Pesisir, KKP

Jl. Pasir Putih 1 Ancol Timur Jakarta Utara 14430, DKI Jakarta, Indonesia.

Email: pratama.dian@gmail.com

Diterima: 8 Juni 2015, Direvisi: 23 Juni 2015, Disetujui: 30 Juni 2015

#### Abstrak

Penelitian ini dilakukan untuk memperoleh metode analisis dan unjuk kerja metode analisis logam mayor (Na, K, Mg dan Ca) dalam air tua (*bittern*) menggunakan *Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer*. Diketahui bahwa karakteristik air tua memiliki matriks kompleks yang disebabkan oleh tingginya mineral anorganik yang terkandung didalamnya. Oleh karenanya, metode analisis yang digunakan menerapkan larutan standar multi elemen mendekati matriks air tua. Karakteristik kinerja dari metode ini ditentukan dengan uji larutan standar multielement (Na, K, Mg dan Ca), dan *unspiked* sampel. Selektivitas, linearitas, akurasi, presisi, deteksi dan batas kuantifikasi dari hasil analisis yang diperoleh kemudian dievaluasi. Efek matriks yang signifikan tidak teridentifikasi untuk semua elemen yang dianalisis. Linearitas (*r*) metode analisis untuk elemen Na, K, Mg dan Ca berkisar antara 0,9955 - 0,9998. Hasil uji akurasi menunjukkan bahwa tidak ada penyimpangan dari nilai benar untuk semua elemen yang dianalisa. Presisi yang disajikan dalam *relative standard deviation* (%RSD) untuk analisa Na, K, Mg dan Ca berturut-turut adalah: 1,491; 2,702; 2,678; dan 1,923. Sedangkan batas deteksi untuk parameter Na, K, Mg, dan Ca berturut-turut adalah: 0,184; 0,070; 0,219 dan 0,005 mg/l dengan batas kuantifikasi 0,613; 0,230; 0,730 dan 0,017mg/l. Hasil validasi tersebut menunjukkan bahwa metode yang diusulkan selektif dan sesuai untuk untuk analisis air tua.

**Kata kunci** : validasi metode analisis, air tua, logam (Na, K, Mg, Ca), MP-AES.

#### Abstract

This research aims to obtain analysis method for mayor elements (Na, K, Mg, and Ca) in bittern using Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometry (MP-AES) and to assess the validity of the obtained method. It is known that sea bittern characteristic has complex matrix for its high concentration of the inorganic materials. Therefore assessment of the validity of the analytical method for mayor element is important. The performance characteristics of the method were established by multi-elements-standard-solution assay (Na, K, Mg and Ca), in which samples were un-spiked. Selectivity, linearity, accuracy, precision, detection and quantification limit of the method were evaluated in the study. Matrix effects were not significantly identified for the studied elements. Linearity of selected concentration range for Na, K, Mg and Ca varied from 0.9955- 0.9998. No deviation of true value for all elements was observed in the accuracy test. Meanwhile, precision values of the method (%RSD) were 1.491; 2.702; 2.678; and 1.923, respectively for Na, K, Mg and Ca. The method developed in the present study indicated the detection limits for Na, K, Mg and Ca were 0,184; 0,070; 0,219 dan 0,005 mg/l, respectively, with quantification limits of 0,613; 0,230; 0,730 dan 0,017mg/l. The results of the validation method showed that the proposed method is selective and feasible for sea bittern analysis using MP-AES.

**Keywords:** Method validation, Bittern, Na, K, Mg, Ca, MP-AES.

## 1. PENDAHULUAN

Air tua (*bittern*) merupakan cairan pekat yang diperoleh yang tersisa dan tidak ikut terendap dari proses kristalisasi akhir pada pembuatan

garam. Air tua mengandung berbagai mineral baik mineral makro maupun mineral mikro. Mineral ini tidak ikut mengkristal pada saat pembuatan garam NaCl. Beberapa mineral yang terkandung dalam air tua adalah magnesium

(Mg), natrium (Na) yang mana sebagian kecil tidak ikut mengkristal, kalium (K), kalsium (Ca) dan mineral mikro lainnya seperti seng (Zn), tembaga (Cu), dan timbal (Pb) (Hapsari, 2008). Murray et al., (2003) menyebutkan bahwa mineral Ca, Na, K dan Mg merupakan mineral utama yang sangat diperlukan dalam tubuh manusia karena asupan jumlah mineral yang direkomendasikan untuk dikonsumsi setiap hari bagi setiap tubuh individu manusia harus mencapai >100 mg per hari. Beberapa penelitian mulai mengarah pada pemanfaatan air tua seperti untuk mencegah terjadinya penyakit osteoporosis pada tikus betina putih dengan dosis rendah sebesar 0,6 ml/ekor/hari (Sudibyo dan Irma, 2011)., Pembuatan  $\text{CaCO}_3$  dari air tua dan gas  $\text{CO}_2$  secara kontinyu dengan larutan  $\text{NH}_3$  sebagai agen pengendapan, menghasilkan produk  $\text{CaCO}_3$  dengan kemurnian 21,34% (Soemargono dan Billah, 2007), Pembuatan kristal epsomite dari air tua (Rasmito et al., 2010) serta bittern sebagai bahan baku pembuatan  $\text{Mg(OH)}_2$  (Marihati, 2006).

Untuk mendukung penelitian pemanfaatan air tua dibutuhkan metode analisa yang menggambarkan karakteristik/kandungan mineral air tua. Analisis kandungan elemen-elemen mineral telah banyak dikembangkan, misalnya metode analisa mineral di dalam air limbah, air minum, air irigasi ataupun di dalam tanah (Sulaeman, et al., 2005; Rayment and Higginson, 1992; AOAC, 1999). Namun, metode analisis kandungan mineral pada air tua belum banyak dilakukan dan dilaporkan unjuk kerja metodenya, mengingat kandungan mineral dalam air tua yang sangat tinggi dengan matriks yang kompleks (beragam). Salah satu metode pengukuran yang telah banyak digunakan adalah metode analisis dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectrofotometry* (AAS), seperti yang dilakukan oleh Promkotra, S. (2008) yang melakukan studi karakteristik *brine* dan *bittern* di Thailand. Dari hasil studinya dilaporkan bahwa kandungan mineral Na, K, Mg dan Ca pada air tua masing-masing sebesar berkisar 97.000-130.000 ppm (Na), 214-31.000 ppm (Mg), 945-7.700ppm (Mg) dan 871-52.025 ppm (Ca). Namun demikian, unjuk kerja dari metode analisis tidak dilaporkan.

Telah banyak metode pengukuran kandungan logam Na, K, Mg dan Ca dilakukan dalam analisa suatu larutan. Metode pengukuran tersebut, antara lain menggunakan *Flame Photometry*, AAS, *Electrolysis* dan lain-lain. Akan tetapi metoda pengukuran tersebut tidak dapat mengukur beberapa logam secara serempak. Selain itu, metode tersebut memiliki kelemahan seperti sensitivitas yang rendah dan waktu

pengukuran yang cukup lama. Untuk itu, diperlukan suatu metoda pengukuran yang serempak dengan sensitivitas tinggi dan waktu analisa yang singkat, salah satunya adalah menggunakan *Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer* (MP-AES). MP-AES merupakan suatu instrumen analisis berprinsip spektroskopi yang menggunakan plasma microwave sebagai sumber emisi yang bisa diperoleh dari pasokan udara terkompresi dan generator nitrogen (Skogerboe and Coleman, 1976). Selain dapat melakukan analisa secara bersamaan dan waktu yang lebih cepat, keuntungan melakukan analisa dengan MP-AES adalah penggunaan gas yang mahal dan mudah terbakar dapat dihindari, serta penggunaan bahan habis pakai, misalnya lampu katoda berongga (*hollow cathode lamps*) seperti yang digunakan di dalam AAS berkurang.

Metode pengukuran kandungan logam Na, K, Mg dan Ca pada air tua menggunakan MP-AES yang telah dilakukan belum merupakan metode yang baku. Metode pengukuran yang dipilih harus metode yang telah diuji dan divalidasi oleh laboratorium pengujian (Garfield et al., 2000). Hal ini sesuai dengan sistem manajemen mutu Standar Nasional Indonesia 17025 (SNI-17025) tahun 2005 yang mengharuskan laboratorium pengujian dalam menganalisis bahan menggunakan metode pengukuran yang valid. Thomson et al (2002) menegaskan pula bahwa validasi metode merupakan komponen penting dalam pengukuran yang harus diterapkan oleh laboratorium untuk dapat menghasilkan data terpercaya dari metode yang digunakan.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan metode analisis yang valid, cepat, serempak, dan sensitif untuk logam Na, K, Mg dan Ca pada air tua dengan menggunakan MP-AES dan untuk mendapatkan informasi unjuk kerja metode analisis.

## 2. TINJAUAN PUSTAKA

MPAES merupakan instrumentasi yang berdasarkan pada spektroskopi emisi atom. Spektroskopi emisi atom atau *Atomic Emission Spectroscopy* (AES) adalah suatu metode pengukuran yang dapat digunakan untuk analisa logam secara kualitatif maupun kuantitatif yang didasarkan pada pemancaran atau emisi sinar dengan panjang gelombang yang karakteristik untuk unsur yang dianalisa. Spektroskopi emisi merupakan spektroskopi atom dengan menggunakan sumber eksitasi plasma, nyala atau laser bertenaga tinggi (Skoog et al., 2004).

Sumber eksitasi sangat berpengaruh terhadap bentuk dan intensitas emisi. Selain menyediakan energi yang cukup untuk menguapkan sampel, sumber juga menyebabkan eksitasi elektronik partikel-partikel elementer dalam gas. Garis spektrum yang terakhir yang digunakan untuk analisis spektroskopi emisi. Molekul tereksitasi pada fase gas mengemisi spektrum, yaitu akibat transisi dari suatu energi tereksitasi ( $E_2$ ) ke suatu tingkat energi yang lebih rendah ( $E_1$ ) dengan pemancaran (emisi) foton dengan energi  $h\nu$ .

$$E = h c / \lambda = h \nu$$

Keterangan :

E : Energi (Joule)

h : Konstanta Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s)

c : Kecepatan cahaya ( $3 \times 10^8$  cm/s)

$\lambda$ : Panjang gelombang (cm)

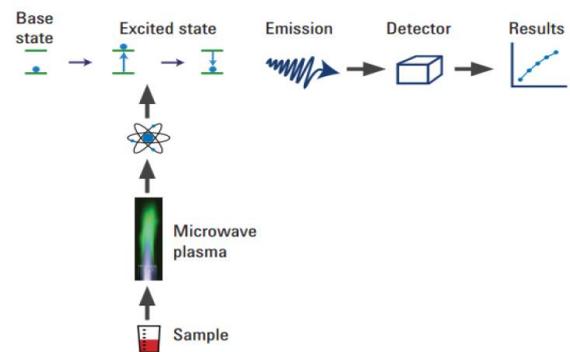
Emisi atom terjadi ketika elektron valensi pada energi orbital atom yang lebih tinggi kembali ke energi orbital atom yang lebih rendah. Sebuah spektrum emisi atom terdiri dari serangkaian garis diskrit pada panjang gelombang yang sesuai dengan perbedaan energi antara dua orbital atom. Intensitas (I) pada garis emisi sebanding dengan jumlah atom pada keadaan tereksitasi ( $N^*$ ).

$$I = KN^*$$

k adalah konstanta yang berkaitan dengan efisiensi transisi. Untuk sebuah sistem pada kesetimbangan termal, jumlah atom keadaan tereksitasi berhubungan dengan jumlah total atom (N) dengan distribusi Boltzmann. Banyaknya elemen pada keadaan tereksitasi pada suhu kurang dari 5000 K dengan distribusi Boltzmann dapat diperkirakan sebagai berikut:

$$N^* = N \left( \frac{g_i}{g_0} \right) e^{-E_i/kT}$$

$g_i$  dan  $g_0$  adalah faktor hitung statistika dari jumlah tingkat energi ekuivalen pada keadaan tereksitasi dan keadaan dasar.  $E_i$  adalah energi relatif keadaan tereksitasi terhadap keadaan dasar ( $E_0 = 0$ ), k adalah konstanta Boltzmann ( $1.3807 \times 10^{-23}$  J/K), dan T adalah suhu dalam kelvin. Dari persamaan tersebut keadaan tereksitasi dengan energi yang lebih rendah memiliki jumlah atom yang lebih besar dan garis emisi paling kuat. Selain itu, intensitas emisi meningkat dengan kenaikan suhu (Harvey, 2000). Prinsip kerja MPAES diskemakan dalam gambar berikut:



Gambar 1 Prinsip kerja MP-AES (Agilent, 2013).

### 3. METODE PENELITIAN

#### 3.1 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah MP-AES Agilent 4100, botol jenis *High Density PolyEthylene* (HDPE), neraca timbangan *Kern*, labu ukur volume 50, 100 dan 500 ml, dan alat-alat gelas jenis *Pyrex*. Adapun bahan-bahan yang digunakan adalah aquades, kertas saring 0,45  $\mu\text{m}$ , *NaCl for Analysis ACS ISO*, *KCl GR for analysis (p.a) ACS ISO*, *MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O GR for analysis ACS ISO*, *CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O GR for analysis ACS ISO*, dan *HNO<sub>3</sub> 65% for analysis ACS ISO*.

#### 3.2 Sampel dan Preparasi

Sampel air tua diperoleh dari limbah cair proses pembuatan garam evaporasi pada lahan tambak rakyat melalui sampling yang dilakukan oleh Pusat Penelitian dan Pengembangan Sumber Daya Laut dan Pesisir, KKP. Sampel, kemudian, disaring menggunakan kertas saring 0,45  $\mu\text{m}$ . Filtrat yang diperoleh diencerkan dengan larutan blanko  $\text{HNO}_3$  0,1 N dengan faktor pengenceran 10.000 kali.

#### 3.3 Pembuatan Standar

Standar dibuat menyerupai matriks sampel dengan persentase kadar logam Na, K, Mg dan Ca pada larutan standar campuran secara berturut-turut sebesar 78%, 2%, 15% dan 4% (asumsi kadar logam pada *bittern*).

#### 3.4 Pembuatan *Stock* Larutan Standar

##### a. Natrium ( $\text{Na}^+$ ) 10.000 mg/l

Sebanyak 1,2717 gr  $\text{NaCl}$  dilarutkan dengan larutan blanko dalam labu ukur 50 ml dan diencerkan sampai batas miniskus.

b. Kalium (K<sup>+</sup>) 1000 mg/l

Sebanyak 0,1910 gr KCl dilarutkan dengan larutan blanko dalam labu ukur 100 ml dan diencerkan sampai batas miniskus.

c. Kalsium (Ca<sup>2+</sup>) 1000 mg/l

Sebanyak 0,1388 gr CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O dilarutkan dengan larutan blanko dalam labu ukur 50 ml dan diencerkan sampai batas miniskus.

d. Magnesium (Mg<sup>2+</sup>) 1000 mg/l

Sebanyak 0,4229 gr MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dilarutkan dengan larutan blanko dalam labu ukur 50 ml dan diencerkan sampai batas miniskus.

Larutan kerja standar dibuat dalam bentuk tanpa dan campuran dengan metode pengenceran stock larutan standar dengan menggunakan rumus:

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

Keterangan:

V<sub>1</sub> : Volume larutan standar 1 (ml)

M<sub>1</sub> : Konsentrasi larutan standar 1 (mg/l)

V<sub>2</sub> : Volume larutan standar 2 (ml)

M<sub>2</sub> : Konsentrasi larutan standar 2 (mg/l)

Pembuatan larutan stok standar campuran diperlihatkan pada (Tabel 1).

Tabel 1 Pembuatan larutan stok standar campuran.

Katio n	Kada r (%)	M <sub>2</sub> (mg/l)	V <sub>2</sub> (ml)	M <sub>1</sub> (ml)	V <sub>1</sub> (ml)
Na	78	520	100	10000	5,2
K	2	13,33	100	1000	1,33
Ca	4	26,67	100	1000	2,67
Mg	15	100	100	1000	10

3.5 Kondisi Pengukuran

Analisa logam Na, K, Mg dan Ca dilakukan dengan menggunakan MP-AES Agilent 4100. Parameter panjang gelombang yang dipakai untuk penentuan Na, K, Ca dan Mg disajikan pada (Tabel 2).

Tabel 2 Parameter panjang gelombang pengukuran Na, K, Mg dan Ca.

Analit	Panjang Gelombang (nm)
Natrium	588,995
Kalium	766,491
Magnesium	285,213
Kalsium	393,366

3.6 Validasi Metode

a. Selektivitas

Selektivitas suatu metode menggambarkan kemampuan suatu metode yang dapat mengukur zat (analit) tertentu saja secara cermat dan seksama dengan keberadaan zat (komponen) lain dalam matriks sampel tanpa mengganggu hasil analisa. Pada penelitian ini, selektivitas ditentukan dengan mengukur larutan standar logam Na tanpa dan campuran dengan persentase kadar Na, K, Mg, Ca secara berturut-turut adalah 78%, 2%, 15%, 4%. Kemudian dilakukan uji t dan F dari hasil pengukuran.

b. Linieritas

Linearitas menunjukkan kemampuan metode analisa yang memberikan respon secara langsung, proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel (Harmita, 2004). Penentuan linieritas dilakukan dengan pengukuran 10 campuran larutan standar Na, K, Mg dan Ca dengan tiga ulangan (n=3) (Nurhadi, 2012). Rentang konsentrasi yang digunakan untuk uji linearitas adalah 0-3,3 mg/l (Ca), 0-1 mg/l (K), 0-12,5 mg/l (Mg) dan 0-65 mg/l (Na).

c. Presisi

Presisi atau keseksamaan menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual sampel yang diukur melalui rerata penyebaran hasil individual ketika prosedur metode analisa dilakukan secara berulang-ulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran homogen. Penentuan presisi dilakukan dengan menganalisis satu sampel larutan air tua, yang kemudian dibuat 10 replikat (n=10). Kemudian ditentukan rata-rata (*mean*), simpangan baku (SD) dan persen simpangan baku relatif (%RSD) hasil pengukuran.

d. Akurasi

Akurasi atau juga dikenal sebagai kecermatan menunjukkan derajat kedekatan hasil analisa melalui metode yang dipakai dengan kadar analit yang sebenarnya. Penentuan akurasi dilakukan dengan menganalisis larutan standar sebanyak 3 kali dengan 3 konsentrasi yang berbeda. Kemudian dilakukan uji bias (*test error*) menggunakan uji t (Nurhadi, 2012).

e. Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi

Batas deteksi atau limit deteksi (LoD) merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi melalui metode yang diterapkan yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Sedangkan batas kuantifikasi atau limit kuantifikasi (LoQ) adalah konsentrasi analit terkecil yang dapat terkuantifikasi yang masih diterima secara presisi

dan akurasi pada metode analisis. Penentuan limit deteksi dan limit kuantifikasi dilakukan dengan pengukuran replikat (n=10) larutan sampel air tua konsentrasi kecil (Nurhadi, 2012).

f. Rentang (*Range*)

Rentang metode adalah pernyataan batas terendah dan tertinggi analit yang sudah ditunjukkan dapat ditetapkan dengan akurasi, presisi, dan linearitas yang dapat diterima.

#### 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penentuan dan pengembangan potensi *bittern* (air tua), penerapan metode analisa Na, K, Mg dan Ca dengan MP- AES ini berperan dalam memberikan informasi kandungan mineral yang terkandung di dalam air tua. Pemilihan metode yang tepat dan preparasi sampel dalam analisa merupakan aspek penting dalam mendapatkan kandungan mineral yang representatif di dalam air tua (*bittern*).

Selain itu, pemilihan dan penerapan metode ini menjadi penting mengingat tingginya mineral yang terdapat di dalam *bittern* yang bersifat korosif tinggi. Karena kandungannya yang pekat dan sifat korosifnya, pemilihan metode dan preparasi yang kurang tepat dapat menggambarkan kondisi hasil uji yang tidak relevan bahkan dapat menyebabkan kerusakan instrument analisa. Menurut Baati et. al. (2011), *bittern* mengandung material dengan jumlah yang signifikan, antara lain ion sodium (Na), potassium (K), kalsium (Ca), dan sulfat. Melihat variasi material didalamnya, analisa kandungan material secara simultan sangatlah diperlukan untuk mempersingkat waktu. Dalam studi ini, metode yang ditentukan difokuskan untuk analisa kandungan logam mayor seperti Na, Ca, Mg, dan K. Validasi metode analisa dilakukan dengan melihat respon selektivitas, linieritas, presisi, akurasi, dan batas deteksi serta batas

kuantifikasi metode yang diterapkan terhadap parameter logam mayor yang dianalisa.

#### 4.1 Preparasi Sampel

Sampel air tua (*bittern*) memiliki densitas  $\geq 26^\circ\text{Be}$  dan kadar *total suspended solid (TSS)* dan *total dissolve solid (TDS)* yang sangat tinggi. Dengan densitas, kadar TDS dan TSS yang tinggi pada sampel air tua, sehingga perlu dilakukan pengenceran dan penyaringan sampel dengan kertas saring 0,45  $\mu\text{m}$ . Pengenceran sampel menggunakan larutan blanko  $\text{HNO}_3$  0,1 N dengan faktor pengenceran 10.000 kali. Pengenceran dan penyaringan dilakukan karena MP-AES memiliki fungsi optimal jika kadar garam dalam sampel  $\leq 1\%$  dan TDS  $\leq 5\%$ . Sampel yang telah diencerkan dan disaring, dimasukkan ke botol plastik HDPE untuk mengurangi kontribusi ion dari wadah sampel.

#### 4.2 Validasi Metode

##### 4.2.1 Selektivitas

Uji selektivitas dilakukan untuk semua logam mayor (Na, Mg, K, dan Ca) pada studi ini. uji selektivitas dilakukan dengan dua cara, yakni dengan membandingkan hasil analisis larutan standar tunggal dengan larutan standar campuran (untuk Na) dan dengan melihat profil spektrum masing-masing unsur. Uji selektivitas logam Na dengan dan tanpa campuran dilakukan melalui uji t dan uji F untuk melihat beda nyata antara pengukuran standar tanpa campuran terhadap standar campuran. Uji t digunakan untuk mengevaluasi nilai konsentrasi rerata larutan standar tanpa dan dengan adanya campuran. Sementara, uji F digunakan untuk mengevaluasi nilai simpangan baku larutan standar yang dibandingkan. Hasil uji selektivitas logam Na disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3 Selektivitas terhadap logam Na melalui uji t dan uji F.

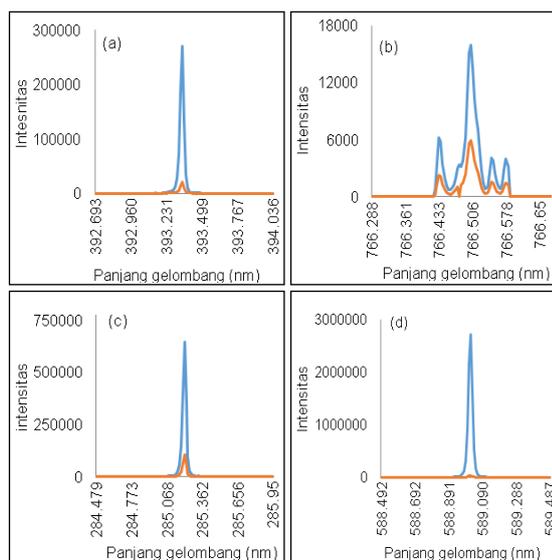
Parameter	Larutan Standar Na			
	1	2	3	4
Tanpa campuran				
	5,358	7,955	10,549	11,902
Konsentrasi terukur (mg/l)	4,800	6,916	9,161	13,602
	4,830	7,018	9,313	12,138
Konsentrasi rerata (mg/l)	4,996	7,296	9,674	12,547
Simpangan Baku (SD)	0,314	0,573	0,761	0,921

Parameter	Larutan Standar Na			
	1	2	3	4
Larutan Standar Dengan Campuran (Na,K,Mg,Ca)				
	5,043	6,997	8,987	11,297
Konsentrasi terukur (mg/l)	5,412	7,592	9,549	11,917
	5,390	7,525	9,381	11,865
Konsentrasi rerata (mg/l)	5,282	7,371	9,306	11,693
Simpangan baku (SD)	0.207	0.326	0.288	0.344
t hitung	1.072	0.1616	-0.640	-1.230
t tabel	4.303	4.303	4.303	4.303
F hitung	0.099	3.088	6.967	7.186
F tabel	19.000	19.000	19.000	19.000

Terlihat pada Tabel 3 bahwa konsentrasi rerata larutan standar Na tanpa campuran berkisar antara 4,996-12,547 mg/l dengan simpangan baku 0,314-0,921. Sedangkan, konsentrasi rerata larutan standar Na dengan campuran berkisar 5,282-11,693 mg/l dengan nilai simpangan baku 0,207-0,344. Hasil uji t (Tabel 2) menunjukkan bahwa nilai t hitung untuk masing-masing larutan standar Na lebih kecil daripada nilai t tabel. Sama halnya pula, F hitung terhadap logam Na bernilai lebih kecil dibandingkan dengan F tabel. Ini berarti bahwa metode analisis logam Na tidak dipengaruhi dari matriksnya. Keberadaan campuran (matriks) dalam larutan standar Na yang dibuat tidak mengganggu kemampuan metode analisa yang digunakan untuk mengukur Na di dalam satu seri larutan standar yang dibuat. Oleh karena itu, dapat dikatakan metode analisis ini memiliki selektivitas pengukuran terhadap logam Na yang baik.

Selektivitas juga dapat dievaluasi melalui profil spektrum masing-masing logam (Gambar 2). Dari Gambar 2 menunjukkan bahwa spektrum pengukuran larutan standar untuk logam Mg, Ca dan Na memiliki puncak tajam dengan intensitas relatif tinggi dan tidak terbentuk adanya *tailing*. Demikian pula, pengukuran terhadap sampel air tua menunjukkan hasil spectrum untuk logam Mg, Ca dan Na dengan puncak tajam pada panjang gelombang yang sama, dan intensitas lebih rendah dibandingkan spectrum larutan standar serta tidak terbentuk *tailing*. Sedangkan intensitas puncak yang rendah pada logam Mg, Ca dan Na di dalam sampel air tua dikarenakan faktor pengenceran sebesar 10.000 kali,

menggambarkan kecilnya konsentrasi analit yang terdeteksi.



Gambar 2 Spektrum emisi pengukuran larutan standar (biru) dan sampel air tua (orange). (a) kalsium, (b) kalium, (c) magnesium dan (d) natrium \*sampel 10.000 kali pengenceran

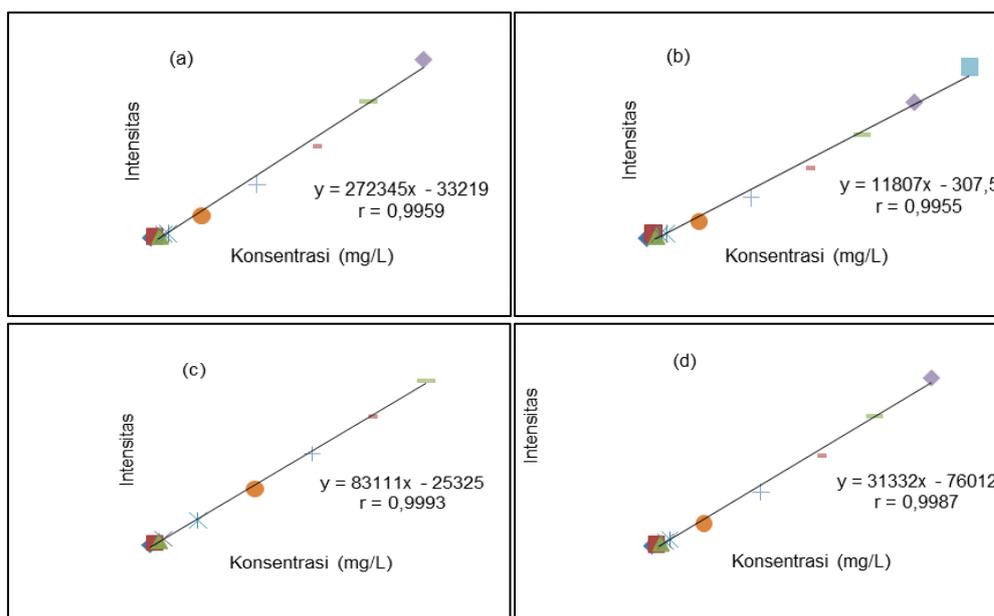
Berbeda halnya dengan hasil selektivitas untuk logam K, spektrum hasil pengukuran logam K dalam larutan standar menunjukkan adanya *tailing*. Tren yang sama juga terlihat pada spectrum pengukuran logam K dalam sampel air tua. Menurut Mazzucotelli *et al.* (1992) bahwa fenomena ini dikenal sebagai interferensi *background* dan biasanya muncul pada saat konsentrasi logam alkali tinggi sehingga meningkatkan kerapatan elektron. Peningkatan kerapatan elektron ini dikarenakan logam alkali sangat mudah mengalami ionisasi.

Berdasarkan hasil uji t dan F serta hasil spektrum pengukuran baik pada larutan standar dan sampel air tua, dapat dikatakan metode analisis yang digunakan memiliki selektivitas yang baik untuk pengukuran logam Na, Mg, Ca dan K.

#### 4.2.2 Linieritas

Linieritas merupakan salah satu parameter dalam validasi metode yang menggambarkan korelasi antara konsentrasi larutan standar dengan respon hasil pengukuran. Gambar 3. menyajikan hubungan linear antara konsentrasi larutan standar dengan respon hasil pengukuran yang dihitung berdasarkan kurva kalibrasi larutan

standar untuk masing-masing logam. Nilai koefisien korelasi ( $r$ ) yang diperoleh untuk logam Ca, K, Mg, dan Na secara berturut-turut adalah 0,9959; 0,9955; 0,9993 dan 0,9987. Nilai yang mendekati satu ini menggambarkan bahwa konsentrasi larutan standar sebanding dengan respon/intensitas hasil pengukuran. Eurachem (1998) menetapkan kriteria keberterimaan hasil validasi metode analisis pada uji linearitas adalah koefisien determinasi ( $R^2$ )  $\geq 0,990$ . Hal ini menunjukkan bahwa linearitas metode telah memenuhi persyaratan yang ditetapkan oleh Eurachem tersebut. Hal ini juga menunjukkan bahwa hasil pengukuran tersebut dapat diterima sebagai pembandingan/acuan dalam pengukuran sampel.

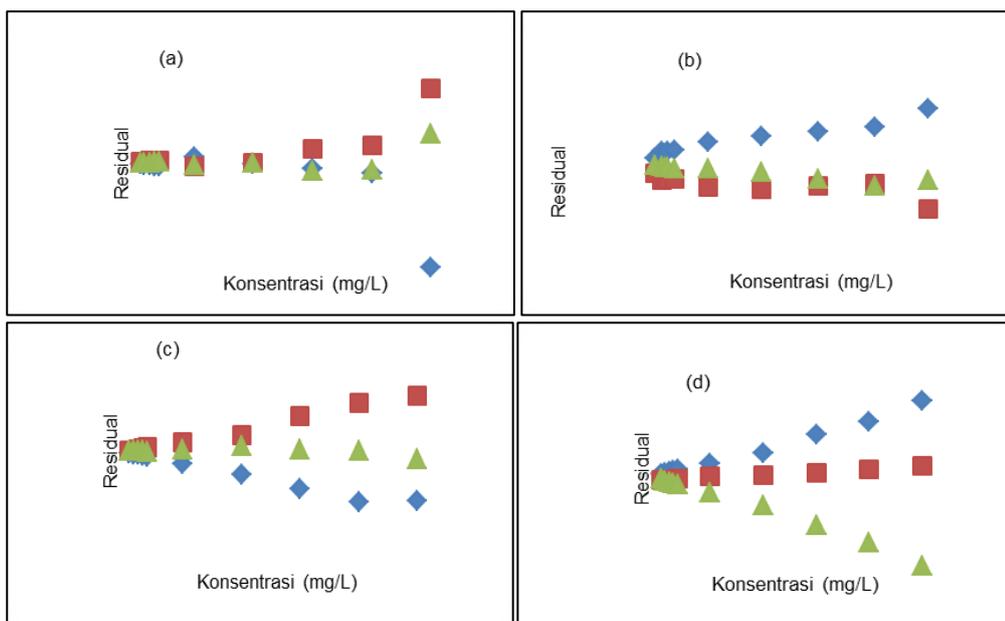


Gambar 3 Kurva kalibrasi larutan standar untuk logam.  
(a) Ca, (b) K, (c) Mg, dan (d) Na.

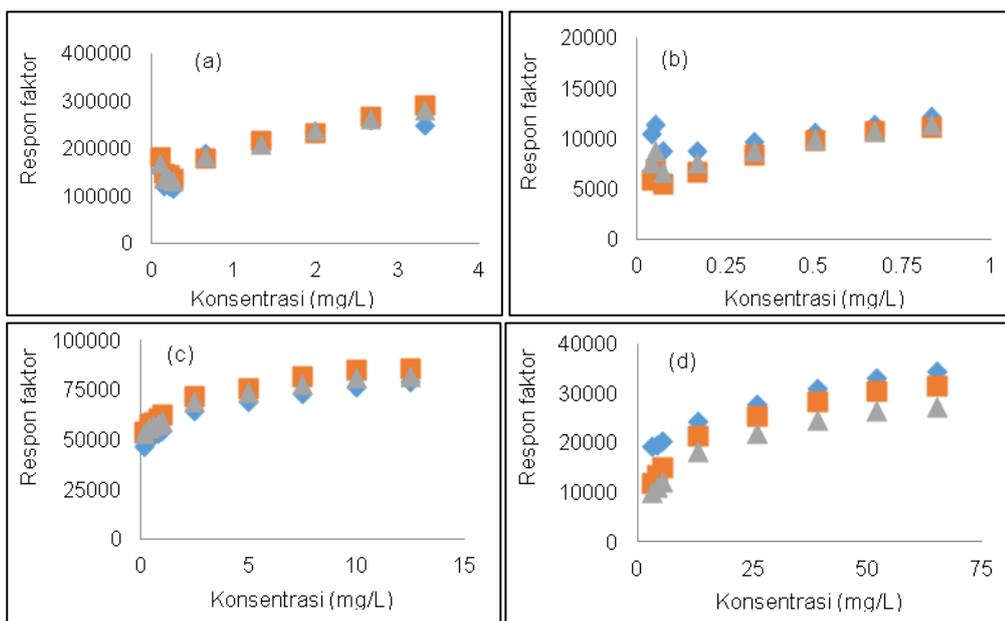
Linieritas yang baik juga dapat dilihat dari nilai residualnya, yakni memiliki nilai residual yang terdistribusi secara acak di sekitar garis pusat. Pada metode analisa ini nilai residual dapat dilihat pada Gambar 4. Nilai residual cenderung terdistribusi disekitar sumbu x. Namun, terdapat kecenderungan untuk terjadi perubahan nilai slope pada kurva kalibrasi dengan adanya perubahan konsentrasi larutan.

Selain nilai residual, linearitas dari suatu metode juga dapat dievaluasi berdasarkan nilai respon faktornya. Respon faktor menggambarkan perubahan respon (dalam hal ini intensitas terukur) terhadap perubahan konsentrasi larutan. Respon faktor untuk tiap-

tiaplogam dalam analit ditampilkan pada Gambar 5. Gambar 5 memperlihatkan nilai respon faktor untuk logam Ca terdistribusi di sekitar nilai slope/kemiringan kurva kalibrasi pada setiap kenaikan konsentrasi. Tren distribusi respon faktor yang hampir sama juga terlihat pada kurva respon faktor logam K, Mg, dan Na. Meninjau nilai koefisien determinasi  $R^2$ , nilai residual dan nilai respon faktor untuk masing-masing logam, dapat dikatakan bahwa metode analisa logam Na, Mg, Ca dan K di dalam air tua ataupun larutan standar yang memiliki matriks seperti air tua menggunakan instrumen MP-AES menunjukkan linearitas baik dan memenuhi standar linearitas ( $\geq 0,990$ ).



Gambar 4 Residual plot hasil pengukuran larutan standar. (a) Ca, (b) K, (c) Mg, dan (d) Na, dengan pengukuran  $\diamond$  : ke-1,  $\square$  : ke-2,  $\triangle$  : ke-3.



Gambar 5 Kurva standar antara konsentrasi analit. (a) Ca, (b) K, (c) Mg, (d) Na,  $\square$  : pengukuran ke-1,  $\square$  : pengukuran ke-2,  $\triangle$  : pengukuran ke-3.

#### 4.2.3 Presisi (Ketelitian)

Penentuan nilai presisi dilakukan dengan mengukur satu sampel secara berulang-ulang (*repeatability*) pada hari, analisis dan kondisi yang sama. Hasil pengukuran kadar logam Na, K, Mg dan Ca pada air tua menggunakan MP-AES dengan pengulangan  $n=10$  disajikan pada Tabel 4. Berdasarkan hasil pengukuran logam Na, K, Mg, dan Ca (Tabel 3) diperoleh nilai %RSD masing-masing logam secara berturut-

turut adalah 1,491%, 2,702%, 2,678% dan 1,923%. Sedangkan %RSD Horwitz logam Na, K, Mg, dan Ca di dalam air tua secara berturut-turut adalah 12,934%, 15,585%, 13,106%, dan 22,982%. Aturan Horwitz (Horwitz, 1995) menyebutkan bahwa metode presisi yang baik ditunjukkan dengan nilai persentase relatif simpangan baku (%RSD) harus lebih kecil dari nilai persentase relatif simpangan baku Horwitz (%RSD Horwitz) kadar analit dalam sampel. Hasil pengukuran pada penelitian ini

menunjukkan bahwa metode pengukuran ini memiliki presisi yang baik yang mana nilai %RSD untuk semua parameter logam mayor yang diuji bernilai lebih kecil daripada %RSD Horwitz-nya.

Tabel 4 Derajat presisi hasil pengukuran logam Na, K, Mg, dan Ca di dalam air tua.

Logam	Na	K	Mg	Ca
ulangan	Konsentrasi terukur (mg/l)			
1	4,176	1,174	3,919	0,093
2	4,070	1,147	3,842	0,093
3	4,224	1,159	3,883	0,091
4	4,119	1,197	3,796	0,091
5	4,107	1,231	3,801	0,090
6	4,062	1,179	3,731	0,090
7	4,010	1,168	3,705	0,090
8	4,069	1,187	3,629	0,088
9	4,114	1,229	3,621	0,088
10	4,136	1,239	3,725	0,088
Rataan	4,109	1,191	3,765	0,090
SD	0,061	0,032	0,101	0,002
SD(r)	0,170	0,089	0,279	0,005
%RSD	1,491	2,702	2,678	1,923
%RSD Horwitz	12,934	15,585	13,106	22,982

Tabel 5 Hasil pengukuran Larutan dalam satuan mg/l.

Logam	Nilai benar (mg/l)	Konsentrasi terukur (mg/l)			Rata-rata	SD	rerata-nilai benar	$ts_D/(n)^{0,5}$	Bias
		Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3					
Na	26,000	25,012	25,362	25,703	25,359	0,345	0.641	0.858	tdk
	39,000	37,677	39,445	39,174	38,765	0,952	0.235	2.366	tdk
	52,000	53,223	51,989	52,030	52,414	0,701	0.414	1.742	tdk
K	0,670	0,794	0,616	0,642	0,684	0,096	0.014	0.239	tdk
	1,000	0,946	1,034	1,038	1,006	0,052	0.006	0.130	tdk
	1,330	1,370	1,333	1,317	1,340	0,027	0.010	0.068	tdk
Mg	5,000	4,881	4,794	4,696	4,791	0,092	0.209	0.230	tdk
	7,500	7,268	7,690	7,491	7,483	0,211	0.017	0.525	tdk
	10,000	10,234	9,970	10,165	10,123	0,137	0.123	0.340	tdk
Ca	0,267	0,241	0,219	0,191	0,217	0,025	0.050	0.063	tdk
	1,333	1,277	1,127	1,242	1,232	0,049	0.098	0.123	tdk
	2,000	2,040	1,981	1,889	1,970	0,076	0.030	0.189	tdk

#### 4.2.4 Akurasi (Kecermatan)

Akurasi dalam metode analisa ditentukan melalui uji bias (*error test*) dengan mengukur larutan yang telah diketahui konsentrasinya dengan pengulangan sebanyak 3 kali. Hasil pengukuran disajikan pada Tabel 5. Kemudian terhadap hasil pengukuran dilakukan uji t dengan tingkat kepercayaan 95% ( $\alpha = 0,05$ ) dan diperoleh hasil uji t bahwa nilai t hitung lebih kecil daripada nilai t tabel. Ini berarti bahwa metode analisis yang diterapkan pada penelitian ini menunjukkan tidak ada bias pada hasil pengukuran.

#### 4.2.5 Batas deteksi dan batas kuantifikasi

Batas deteksi (*limit of detection*) merupakan batas dimana konsentrasi analit terkecil dalam suatu sampel yang masih bisa terdeteksi pada metode analisis. Batas deteksi dan batas kuantifikasi pada penelitian ini adalah sebagai berikut (Tabel 6). Batas deteksi dan batas kuantifikasi pada penelitian ini merupakan nilai estimasi berdasar pengukuran sampel dengan konsentrasi rendah.

Pada tabel 6 terlihat bahwa limit deteksi untuk logam Na, K, Mg dan Ca bervariasi untuk masing-masing logam, yaitu berturut-turut sebesar 0,184; 0,070; 0,219 dan 0,005 mg/l. Sementara, limit kuantifikasi masing-masing logam sebesar 0,613; 0,234; 0,730 dan 0,017 mg/l berturut-turut untuk logam Na, K, Mg, dan Ca.

Tabel 6 Limit deteksi dan limit kuantifikasi.

Logam	Na	K	Mg	Ca
Batas deteksi (LoD) (mg/l)	0,184	0,070	0,219	0,005
Batas kuantifikasi (LoQ) (mg/l)	0,613	0,234	0,730	0,017

#### 4.2.6 Rentang (*Range*)

Dengan metode analisa yang diterapkan pada penelitian ini didapatkan rentang metode yang spesifik dan berbeda untuk masing-masing logam mayor yang diukur. Rentang metode analisis untuk parameter logam natrium adalah 0,613 - 65,000 mg/l. Sedangkan rentang metode analisa untuk logam K, Mg, dan Ca secara berturut-turut adalah 0,234 -1,000 mg/l, 0,730-12,500 mg/l dan 0,017- 3,330 mg/l.

Meninjau hasil validasi secara keseluruhan pada metode analisa yang diuji pada penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa metode analisa dengan matriks standar multi-elemen (multi-kation) dapat digunakan untuk mendeteksi kandungan logam Na, K, Mg, dan Ca di dalam air salinitas tinggi (*bittern*) menggunakan instrument MP-AES. Metode analisa ini menunjukkan bahwa analisa logam-logam tersebut dapat dilakukan secara simultan dengan selektivitas, linieritas, presisi, dan akurasi yang tinggi.

## 5. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa metode pengujian *bittern* dengan MPAES selektif untuk logam Na, K, Mg, dan Ca. Parameter uji linieritas, presisi dan akurasi untuk validasi metode analisis logam Na, K, Mg dan Ca pada air tua (*bittern*) menggunakan MP-AES menunjukan hasil yang baik. Limit deteksi (estimasi) untuk logam Na, K, Mg dan Ca masing-masing adalah 0,184; 0,070; 0,219 dan 0,005 mg/l dan limit kuantifikasinya secara berturut-turut adalah 0,613; 0,234; 0,730 dan 0,017 mg/l. Rentang metode analisis ini adalah 0,613 sampai 65,000 mg/l untuk logam natrium, 0,342 sampai 1,000 mg/l untuk logam kalium, 0,730 sampai 12,500 mg/l untuk logam magnesium dan 0,017 sampai 3,330 mg/l untuk logam kalsium.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. John Hendri, M.S. Kepala Laboratorium Biomassa Terpadu, Universitas Lampung dan

kepada Dr. Budi Sulistiyo, Kepala Pusat Penelitian dan Pengembangan Sumber Daya Laut dan Pesisir, Kementerian Kelautan dan Perikanan. Penelitian ini merupakan bagian dari penelitian kerjasama antara Laboratorium Biomassa Terpadu Universitas Lampung dan Pusat Penelitian dan Pengembangan Sumber Daya Laut dan Pesisir. Penelitian ini merupakan bagian dari penelitian Pemetaan Kualitas Air Tua dan Pengolahan Limbah Garam untuk Mendapatkan Mg(OH)<sub>2</sub> sebagai Bahan Baku Industri Pusat Penelitian dan Pengembangan Sumber Daya Laut dan Pesisir Tahun Anggaran 2013.

### DAFTAR PUSTAKA

- AOAC. (1999). *Official Methods of Analysis of AOAC International*. AOAC International, USA
- Baati, H., R. Jarboui, N. Gharsallah, A. Sghir, E. Ammar. (2011). *Molecular community analysis of magnesium-rich bittern brine recovered from a Tunisian solar saltern*. Can. J. Microbiol. 57: 975-981.
- EURACHEM Working Group. (1998). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics EURACHEM Guide*. 61p.
- Garfield, F. G., E. Klesta dan J. Hirsch. (2000). *Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories*. AOAC International, USA. 71p.
- Hapsari, N. (2008). Proses Pemisahan Ion Natrium (Na) dan Magnesium (Mg) Dalam Bittern (Buangan) Industri Garam Dengan Membran Elektrolisis. UPN. Jawa Tengah.
- Harmita. (2004). Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. Majalah Ilmu Kefarmasian. Vol. 1, No. 3: 117-135.
- Harvey, David. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. The McGraw-Hill Companies. USA.
- Horwitz, W. (1995). *Protocols for the design, conduct and interpretation of method performance studies*. Pure Appl. Chem. 67: 331-343.

- Marihati. (2006). Pemisahan Magnesium dari Larutan *Bittern* Dengan Cara Elektrolisa Untuk Menghasilkan Senyawa Magnesium Hidroksida. *Jurnal Riset Indonesia*. Jakarta
- Mazzucotelli, A., Fabio D.P., Emanuele M, and Roberto F. (1992). *Interferences of Major Elements in the Determination Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*. Genova. Italy.
- Murray, R.K., Granner, D.K., Mayes, P.A., and Rodwell, V.W. (2003). *Harper's illustrated Biochemistry*, 26th Edition. USA. Mc Graw Hill- Lange Medical Book. 643p.
- Menon, R. G. (1973). *Soil and Water Analysis, A laboratory manual for the analysis of soil and water*. FAO/UNDP Project. 67.
- Nurhadi, Agus. (2012). *Modul Pelatihan Validasi Metode Uji*. AN Training. Bogor.
- Promkotra, S. (2008). *Hydrochemical Characteristic of Brines and Bitterns in the Northeast*. Thailand. KKU Sci. J.36 (Supplement) 137-145
- Rasmito, A., Puspa N.A dan Judjono, S. (2010). *Pembuatan Kristal Epsomite dari Air Tua*. Undip. Semarang
- Rayment, G.E., and Higginson, F.R. (1992). *Australian laboratory handbook of soil and water chemicals methods*. Australian soil and land survey handbook. Vol. 3. Inkata Press, Melbourne, Sydney. 330 p.
- Skoog, Douglas A, dkk. (2004). *Fundamental of Analytical Chemistry*, 9th Ed. Brooks/Cool.USA
- Skogerboe, R.K, and Coleman, G.N. (1976). *Microwave Plasma Emission Spectrometry*. Analytical Chemistry. Vol. 48. No. 7: 611A-622A.
- Soemargono dan Billah. (2007). Pembuatan Kalsium Karbonat dari *Bittern* dan Gas Karbon Dioksida Secara Kontinyu. UPN. Jawa Timur.
- Sudibyo, A. dan Irma S. (2011). Studi Pemanfaatan Air *Bittern* Sebagai Suplemen dan Pengawetan Produk Pangan. Balai Besar Industri Agro. Bogor.
- Sulaeman, Suparto, Eviati. (2005). Petunjuk Teknis Analisa Kimia Tanah, Tanaman, Air, dan Pupuk. Balai Penelitian Tanah. Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian. Departemen Pertanian. 143 hal.
- Thomson, M., S.L.R. Ellison, R. Wood. (2002). *Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis*. Pure Appl. Chem., vol. 74. No. 5: 835.

