

# Verifikasi Metode Pengujian Fe, Mn, dan Zn dalam Air Sungai Bengawan Solo Secara Spektroskopi Serapan Atom

Nabila, Dita A., Dinara S., M. Ashar Eka Saputra, M. Rifa'i  
*Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya*

## INFORMASI NASKAH

Diterima : 2 Juni 2022  
Direvisi : 11 Oktober 2023  
Disetujui : 15 Oktober 2023  
Terbit : 19 Oktober 2023

Email korespondensi:  
*ashareka170400@gmail.com*

Laman daring:  
[https://doi.org/10.37525/  
sp/2023-2/361](https://doi.org/10.37525/sp/2023-2/361)

## ABSTRAK

Verifikasi metode uji sampel air sungai Bengawan Solo telah dilakukan di Laboratorium Lingkungan Lingkungan PPSDM Migas Cepu berdasarkan standar SNI 6989-84 2019 mengenai cara uji kadar logam terlarut dan logam total secara Spektrometri Serapan Atom (AAS) – nyala. Tujuan penelitian ini untuk menentukan analisis kuantitatif logam seng (Zn), mangan (Mn), dan besi (Fe) pada air sungai Bengawan Solo. Sampel didestruksi dengan destruksi basah kemudian dianalisis. Sinyal/ noise logam seng sebesar 64,27 mg/L dan; logam mangan sebesar 9,7013 mg/L; dan logam besi sebesar 48,2 mg/L. Nilai % recovery logam seng sebesar 115 %; logam mangan sebesar 69,74 %; logam besi sebesar 97%. Nilai % RSD logam seng sebesar 1,55; logam mangan sebesar 0,94; dan logam besi sebesar 2,74. Nilai CvHorwitz logam seng sebesar 94,55; logam mangan sebesar 88,55; dan logam besi sebesar 89,96. Berdasarkan hasil yang diperoleh, maka dapat dinyatakan, bahwa metode ini tidak layak digunakan untuk analisis secara rutin karena tidak memenuhi persyaratan batas deteksi metode (MDL) dan akurasi.

**Kata kunci:** Air Sungai, Logam, Spektroskopi Serapan Atom (AAS), Verifikasi Metode



## PENDAHULUAN

Air merupakan sumber utama yang dibutuhkan oleh makhluk hidup dalam kehidupan sehari-hari, namun seiring perkembangan zaman banyak kegiatan manusia yang melibatkan zat sintetik sehingga dapat mencemari air. Pencemaran air terhadap lingkungan dapat disebabkan dari limbah industri ataupun limbah domestik. Kandungan yang berbahaya dari limbah industri berasal dari logam berat yang dapat menyebabkan pencemaran terhadap perairan dan lingkungan sehingga dapat berdampak buruk terhadap kesehatan dan kelangsungan hidup (Effendi, 2003). Berdasarkan polimer pembentuknya limbah dibedakan menjadi limbah organik, limbah anorganik dan limbah B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun). Menurut UU No. 32 tahun 2009, yang dikatakan B3 adalah zat, energi atau komponen lain yang karena sifat, konsentrasi, dan atau jumlahnya, baik secara langsung atau tidak langsung dapat mencemari / merusak lingkungan hidup, dan / atau membahayakan lingkungan hidup, kesehatan serta kelangsungan hidup manusia dan makhluk lainnya. Salah satu diantaranya yang termasuk limbah B3 adalah limbah yang mengandung logam berat, seperti Pb, Cd, Hg, Cr, As, Ni, Co, Zn, Cu, dan lain sebagainya.

Pencemaran air yang mengandung logam berat sangat berbahaya karena bersifat toksik. Beberapa logam tersebut, seperti logam zink, tembaga, mangan, dan logam-logam lainnya. Logam berat tersebut sangat dibutuhkan oleh tubuh manusia untuk membantu kinerja metabolisme pada tubuh. Namun, akan sangat berbahaya jika di konsumsi dalam konsentrasi yang berlebih. Apabila air sudah tercemar oleh logam-logam berbahaya tersebut akan menimbulkan dampak negatif bagi kehidupan terutama gangguan kesehatan manusia (Sunu, 2001). Limbah logam berat termasuk kedalam limbah yang berbahaya terhadap kelangsungan hidup makhluk hidup. Logam berat dapat mencemari lingkungan mulai dari udara, perairan, ataupun tanah. Logam yang sering terkandung dalam limbah industri berupa logam besi (Fe), mangan (Mn) dan seng (Zn). Adanya kandungan Fe dan Mn dalam air menyebabkan warna air tersebut berubah menjadi kuning-coklat setelah beberapa saat kontak dengan udara. Disamping dapat mengganggu kesehatan juga menimbulkan bau yang tidak enak serta menimbulkan warna kuning pada dinding bak serta bercak-bercak kuning pada pakaian (Setiyono, 2014). Logam ini di dalam tubuh sulit untuk dimetabolisme. Oleh karena itu di perlukan verifikasi untuk memperoleh metode yang akurat dan teliti dalam mengukur kadar logam berat dalam limbah.

Menurut PP No. 22 Tahun 2021 tentang Penyelenggaraan, Perlindungan dan Pengelolaan Lingkungan Hidup. Dimana air yang peruntukannya dapat digunakan untuk prasarana rekreasi air, pembudidayaan ikan air tawar, peternakan, mengairi pertanaman dan peruntukan lain yang mensyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan tersebut. Dalam PP No. 22 Tahun 2021 disebutkan nilai baku mutu untuk logam seng, mangan dan besi adalah sebesar 0,1 mg/L.

Untuk melakukan pemantauan pada air sungai Bengawan Solo, terutama keberadaan logam berat yang terkandung didalam air sungai, maka diperlukan metode analisis yang memenuhi persyaratan berdasarkan ISO/IEC 17025:2017. Dalam rangka pengembangan ruang lingkup akreditasi laboratorium lingkungan hidup PPSDM Migas diperlukan verifikasi metode uji logam berat dalam contoh air sungai. Parameter yang diperlukan dalam melakukan verifikasi biasanya mencakup pada linearitas dan rentang, presisi, akurasi, parameter uji batas terkecil yang dimiliki oleh suatu alat/instrumen (Limit Of Detection / LOD) dan batas kuantifikasi (Limit Of Quantification/LOQ), ketangguhan dan ketahanan serta sensitivitas (Hazra et al. 2014). Namun, dalam penelitian ini dilakukan analisis pada tiga parameter saja yaitu : akurasi, presisi dan Limit Of Detection / (LOD).

Verifikasi merupakan konfirmasi yang bertujuan untuk memastikan baik atau pun tidaknya metode uji yang digunakan ataupun yang akan digunakan sehingga didapatkan hasil yang pasti. Harga presisi (kedekatan hasil pengukuran yang berulang) ditentukan dari estimasi kandungan analit sesungguhnya dalam suatu contoh uji berdasarkan harga rerata pada sejumlah ulangan pengujian yang dilakukan. Harga akurasi ( kesesuaian hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya ) ditentukan dari besarnya penyimpangan data hasil uji dengan harga sesungguhnya. Harga spesifitas dapat ditentukan dengan melakukan optimasi sehingga diperoleh data serapan yang maksimum dari suatu pengukuran. Batas deteksi dari suatu metoda ditentukan dari besaran yang menyatakan konsentrasi terkecil analit yang dapat memberikan respon yang secara signifikan dapat dibedakan dari variabilitas pengukuran blanko. Linieritas merupakan kemampuan



suatu metode uji untuk memperoleh hasil-hasil uji yang secara langsung proporsional dengan konsentrasi analit pada kisaran yang diberikan. Daerah kerja metode merupakan konsentrasi terendah dan tertinggi dimana suatu metode uji menunjukkan akurasi, presisi, dan linieritas yang mencukupi. Ketidakpastian adalah parameter yang menetapkan rentang nilai yang di dalamnya ada nilai benar yang diukur (Sumardi, 2001). Pengukuran logam dalam sampel dapat menggunakan alat Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) yang mana Prinsip kerja Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) ini adalah absorpsi cahaya oleh atom. Alat AAS memiliki keunggulan dapat membaca serapan logam yang lebih spesifik namun memiliki kekurangan dalam pengukuran dibutuhkan waktu yang lama dan pengukuran hanya bisa untuk satu logam saja dengan panjang gelombang yang berbeda-beda.

Tujuan dari metode pengujian pada laporan ini yaitu untuk mengetahui analisis kuantitatif dari logam seng (Zn), mangan (Mn), dan besi (Fe) pada air Sungai Bengawan Solo serta dilakukan verifikasi untuk menunjang hasil uji dan sebagai parameter uji di Laboratorium Teknik Sipil dan Lingkungan PPSDM Migas Cepu dengan mutu laboratorium berbasis ISO/IEC 17025:2017.

## **METODE PENELITIAN**

Pada penelitian ini, rangkaian metode yang dilakukan berdasarkan pada lampiran SNI No. 6989-84 Tahun 2019. Adapun rangkaian metode penelitian adalah sebagai berikut :

### **a. Persiapan Alat dan Bahan**

Alat-alat yang digunakan pada kegiatan ini antara lain Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) nyala yang dilengkapi dengan burner sesuai dengan gas oksidan yang digunakan; Hollow Cathode Lamp (HCL) untuk logam Zn, Fe, dan Mg; gelas piala 250 mL dan 1.000 mL; pipet volume ukuran 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, dan 100 mL; labu ukur 50 mL, 100 mL, dan 1.000 mL; erlenmeyer 250 mL; corong; kaca arloji; pemanas listrik; penyaring vakum; dan botol semprot.

Sedangkan untuk bahan yang diperlukan dalam kegiatan ini antara lain air demineral; asam nitrat (HNO<sub>3</sub>) pekat p.a; hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30%; larutan induk logam besi (Fe) 1.000 mg/L; larutan induk logam mangan (Mn) 1.000 mg/L; larutan induk logam seng (Zn) 1.000 mg/L; gas asetilen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) (High Purity (HP) dengan tekanan minimum 689 kPa (100 psi); gas nitrous oxide (N<sub>2</sub>O); larutan pengencer HNO<sub>3</sub> yang dilarutkan sebanyak 1,5 mL dengan air demineral hingga 1.000 mL dan dihomogenkan; larutan pencuci HNO<sub>3</sub> 5% (v/v) yang ditambahkan 50 mL HNO<sub>3</sub> pekat ke dalam gelas piala 1.000 mL yang berisi 800 mL air demineral, kemudian ditambahkan air demineral hingga 1.000 mL dan dihomogenkan; kertas saring ukuran pori 0,45 µm; dan udara tekan.

### **b. Pembuatan Larutan Baku dan Kerja Logam Fe, Mn, dan Zn**

Pembuatan larutan baku logam Fe, Mn, dan Zn dengan konsentrasi 100 mg/L diawali dengan memipet larutan induk logam 1.000 mg/L sebanyak 10 mL, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Selanjutnya larutan diencerkan sampai tepat tanda batas dan dihomogenkan. Kemudian dibuat larutan baku logam 10 mg/L dengan cara mengambil 10 mL larutan baku logam 100 mg/L dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Selanjutnya diencerkan sampai tepat tanda batas dan dihomogenkan. Pembuatan larutan kerja logam dilakukan dengan membuat deret larutan kerja logam dengan blanko dan minimal 3 konsentrasi yang berbeda secara proporsional dan berada pada rentang pengukuran.

### **c. Pembuatan Kurva Kalibrasi**

Alat AAS dioperasikan dan dioptimalkan sesuai dengan petunjuk penggunaan alat (cookbook) untuk pengukuran logam tertentu. Kemudian diaspirasikan larutan blanko ke dalam AAS-nyala kemudian atur serapan hingga nol. Setelah itu diaspirasikan larutan kerja satu persatu ke dalam AAS-nyala, lalu diukur serapannya pada panjang gelombang logam tertentu sesuai dengan

parameter logam yang dianalisis. Selanjutnya dilakukan pembilasan pada selang aspirator dengan larutan pengencer. Dibuat kurva kalibrasi dari data serapan logam dan ditentukan persamaan garis lurus nya. Jika koefisien korelasi regresi linier ( $r$ )  $< 0,995$ , diperiksa kondisi alat dan diulangi langkahnya hingga diperoleh nilai koefisien  $r \geq 0,995$ .

d. Pengujian

Pengujian kadar logam diawali dengan mengaspirasikan contoh uji ke dalam AAS-nyala dan diukur serapannya pada panjang gelombang logam tertentu. Selanjutnya dilakukan perhitungan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Kadar logam (mg/L)} = C \times f_p$$

e. Metode Analisis Data

Serangkaian metode analisis data pada penelitian ini dilakukan sebagai berikut :

1. Presisi (Repeatability dan Reproducibility)

Larutan sampel air sungai disiapkan dan dihomogenkan untuk selanjutnya diuji dengan replikasi sebanyak 7 kali. Repeatability pertama-tama dihitung dengan menghitung Relative Standard Deviation atau simpangan baku relatif (RSD) dari beberapa proses replikasi larutan logam sampel yang telah disiapkan. Nilai CV Horwitz kemudian dihitung dan dibandingkan dengan nilai RSD. Untuk Repeatability, nilai RSD harus berada kurang dari  $\frac{1}{2}$  nilai CV Horwitz. Rumus dari RSD dan CV Horwitz sebagai berikut:

$$(RSD)_{\text{sampel}} = \frac{Sd}{Xr} \times 100 \tag{1}$$

Dimana :

SD = Standard Deviasi

Xr = Rata-rata konsentrasi replikasi pengujian sampel

$$CV \text{ Horwitz} = 2^{1-0,5 \log c} \tag{2}$$

Dimana :

C = konsentrasi rata-rata dari 7 kali replikasi

Reproducibility dilakukan dengan menghitung Relative Standard Deviation (RSD) dan CV horwitz dari pengulangan uji sampel air sungai pada kondisi yang berbeda dari Repeatability. Syarat keberterimaan reproducibility adalah nilai RSD kurang dari  $\frac{2}{3}$  nilai CV Horwitz (Magnusson & Örnemark, 2014).

2. Akurasi

Larutan sampel air sungai dan larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya pertama-tama disiapkan. %Recovery penambahan larutan standar yang telah diketahui jumlah dan kadarnya ke dalam sampel (spiking) dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$\%R = \frac{c_2 - c_1}{s} \times 100 \tag{3}$$

(Magnusson & Örnemark, 2014)



R = Recovery  
 S = Kadar analit yang ditambahkan pada sampel  
 C1= Konsentrasi sampel  
 C2= Konsentrasi campuran sampel dan analit

3. Limit of Quantitation (LoQ) dan Limit of Detection (LoD)

Limit of Quantity (LoQ) ditentukan menggunakan sampel air sungai dengan kadar logam paling kecil. Pengukuran pada LoQ direplikasi sebanyak 7 kali menggunakan sampel yang ditambah spike dengan konsentrasi terkecil. Rata-rata recovery yang diperoleh harus berada pada rentang 85% – 115% (Magnusson & Örnemark, 2014).

LOD dirumuskan dengan nilai rata-rata sampel air sungai + 3SD dimana SD adalah standar deviasi dari sampel air sungai. Sedangkan besarnya Limit of Quantity (LOQ) biasanya dinyatakan dengan nilai rata-rata sampel air sungai + 10SD. Selain itu, penentuan L adalah melalui penentuan rasio S/N (signal to noise ratio). Rasio S/N didapatkan dari membagi konsentrasi rata-rata dengan standar deviasi (Magnusson & Örnemark, 2014).

**HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN**

Verifikasi merupakan kegiatan atau tindakan validasi metode tetapi hanya beberapa karakteristik performa saja. Verifikasi logam seng (Zn), mangan (Mn), dan besi (Fe) pada air sungai Bengawan Solo bertujuan untuk meninjau kembali bahwa prosedur tersebut masih dapat digunakan secara berkala untuk menganalisis sampel. Verifikasi logam kobal (Zn), Mangan (Mn), dan besi (Fe) menggunakan metode SNI 6989-84 2019: Cara uji kadar logam terlarut dan logam total secara Spektrometri Serapan Atom (SSA) – nyala (2019) dengan alat SSA. Kegiatan ini digunakan untuk membuktikan bahwa laboratorium memiliki data kinerja karena setiap laboratorium memiliki kondisi dan kompetensi personil serta kemampuan peralatan yang berbeda. Cara yang termudah untuk memenuhi kebutuhan format makalah dalam Swara Patra adalah dengan memanfaatkan dokumen *template* ini dan mengganti kata-kata yang ada di dalamnya dengan kalimat Anda sendiri.

**A. Akurasi**

Akurasi pengujian dilakukan untuk mengetahui apakah metode analisis yang digunakan mampu menghasilkan nilai recovery yang baik. Nilai recovery yang diperoleh mengindikasikan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit sebenarnya (Ravisankar et al., 2015). Akurasi dilakukan dengan menambahkan spike pada sampel. Batas keberterimaan % recovery untuk spike matriks berdasarkan SNI 6988-84 (2019) adalah 85 % - 115%. Hasil perhitungan akurasi disajikan pada tabel berikut :

Tabel 1. Hasil perhitungan Akurasi Seng (Zn)

basis contoh + spiking		volume	100 ml			
basis spiking		volume	2 ml	standar 10 ppm		
basis contoh		volume	98 ml			
n	Analisis Contoh		Jumlah Spike		Analisis Contoh + Spike	
	mg/L	mg	mg/L	mg	mg/L	mg
1	1,02	0,10	100	0,2	2,38	0,238
2	1,02	0,10	100	0,2	2,4	0,24
3	1,05	0,1029	100	0,2	2,42	0,242
4	1,03	0,1009	100	0,2	2,41	0,241



5	1,02	0,10	100	0,2	2,42	0,242
6	1,02	0,10	100	0,2	2,41	0,241
7	1,04	0,1019	100	0,2	2,38	0,241

	Absorbansi	Konsentrasi
Mean Sampel	-	0,165 mg/L
Mean Spike	-	0,3 mg/L
Mean Sampel + Spike	-	0,51 mg/L
% Recovery	$\frac{0,51-0,165}{0,3} \times 100 = 116 \%$	
Keberterimaan	85% < R < 115% (SNI 6989-84:2019)	

Berdasarkan Tabel 1. % recovery logam seng tidak memenuhi syarat keberterimaan % recovery untuk spike matriks yaitu 85%-115% sesuai dengan SNI 6988-84 (2019).

Tabel 2. Hasil perhitungan Akurasi Mangan (Mn)

basis contoh + spiking	volume	100 ml	
basis spiking	volume	2 ml	standar 10 ppm
basis contoh	volume	98 ml	
n	Analisis Contoh	Jumlah Spike	Analisis Contoh + Spike
	mg/L	mg	mg/L
1	1,02	0,10	100
2	1,02	0,10	100
3	1,05	0,1029	100
4	1,03	0,1009	100
5	1,02	0,10	100
6	1,02	0,10	100
7	1,04	0,1019	100

	Absorbansi	Konsentrasi
Mean Sampel	-	1 mg/L
Mean Spike	-	2 mg/L
Mean Sampel + Spike	-	2,4 mg/L
% Recovery	$\frac{2,4-1}{2} \times 100 = 70 \%$	



**Keberterimaan**85<%R<115%  
(SNI 6989-84:2019)

Berdasarkan Tabel 2. % recovery logam mangan tidak mem untuk spike matriks yaitu sesuai dengan SNI 6988-84 (2019).

Tabel 3. Hasil perhitungan Akurasi Besi (Fe)

<b>basis contoh + spiking</b>	<b>volume</b>	<b>100 ml</b>				
<b>basis spiking</b>	<b>volume</b>	<b>1 ml</b>	<b>standar 100 ppm</b>			
<b>basis contoh</b>	<b>volume</b>	<b>98 ml</b>				
<b>n</b>	<b>Analisis Contoh</b>		<b>Jumlah Spike</b>		<b>Analisis Contoh + Spike</b>	
	<b>mg/L</b>	<b>0,254</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg</b>
1	2,568	0,1	100	0,1	3,257	0,353
2	2,558	0,253	100	0,1	3,519	0,352
3	2,579	0,255	100	0,1	3,562	0,356
4	2,588	0,256	100	0,1	3,555	0,356
5	2,586	0,256	100	0,1	3,571	0,357
6	2,596	0,257	100	0,1	3,607	0,361
7	2,576	0,255	100	0,1	3,582	0,358

	<b>Absorbansi</b>	<b>Konsentrasi</b>
<b>Mean Sampel</b>	-	2,55 mg/L
<b>Mean Spike</b>	-	1 mg/L
<b>Mean Sampel + Spike</b>	-	3,56 mg/L
<b>% Recovery</b>	$\frac{3,56-2,55}{1} \times 100 = 97 \%$	
<b>Keberterimaan</b>	85<%R<115% (SNI 6989-84:2019)	
<b>Kesimpulan</b>	<b>Akurasi Diterima</b>	

Berdasarkan Tabel 3. % recovery logam besi memenuhi syarat keberterimaan %recovery untuk spike matriks sesuai dengan SNI 6988-84 (2019).

**B. Metode Detection Limit (MDL) dan Limit of Detection (LOD)**

Pembacaan 7 pengulangan sampel air sungai yang mempunyai konsentrasi sangat kecil dengan penambahan spike seng (Zn) 0,03 mg/L, spike mangan (Mn) 0,2 mg/L dan spike besi (Fe) 0,1 mg/L menunjukkan hasil sebagai berikut :

Tabel 4. Hasil Analisis MDL dan LOD Logam Seng (Zn)



n	Analisis Contoh (mg/L)	Jumlah Spike (mg/L)	Analisis Contoh + Spike (mg/L)	Recovery Spike
1	0,0164	0,03	0,0515	0,0350
2	0,0163	0,03	0,0512	0,0346
3	0,0163	0,03	0,0514	0,0350
4	0,0167	0,03	0,0512	0,0344
5	0,0168	0,03	0,0512	0,0354
6	0,0164	0,03	0,0515	0,0360
7	0,0164	0,03	0,0512	0,0347

Rata-Rata Konsentrasi	$= \sum \text{recovery spike}/n$	0,3507
SD		0,005456508
RSD		15,5
MDL	$= \text{nilai tabel } t * \text{SD}$ $= 3,14 \times \text{SD}$	0,017133
10 MDL		0,17133
LOD	$= 3 \times \text{SD}$	0,015
S/N	$= \text{Rata}=\text{Rata}/\text{SD}$	64,27187131
CV HORWIRTZ	$= 2^1 - (0,5 \log c)$	94,55
0,67 horwitz		63,489

#### Uji Keberterimaan Penentuan MDL

Parameter	Syarat MDL	Hasil	Keterangan
RSD	$\text{RSD} \leq 0,67 \text{ CV Horwitz}$	1,55	Memenuhi
Recovery	85% - 115% (SNI 6989-84:2019)	115,00	Memenuhi
Spike	$10 \text{ MDL} > \text{Spike} > \text{MDL}$	$0,171 \text{ ppm} > 0,03 \text{ ppm} > 0,017 \text{ ppm}$	Memenuhi
S/N	2,5 - 10	64,27	Tidak Memenuhi
Baku Mutu	$\text{MDL} < \text{Baku Mutu}$	$0,017 < 0,1$	Memenuhi

Tabel 4. menunjukkan nilai limit of detection (LOD) dari pengujian logam seng (Zn) yang mengacu pada SNI 6989-84:2019 sebesar 0,015 mg/L. Sedangkan batas deteksi metode (MDL) adalah 0,0173 mg/L. Dari uji keberterimaan MDL, parameter S/N tidak memenuhi persyaratan. Oleh karena itu, kadar analit yang ditambahkan harus pada kadar yang lebih rendah (Hadi,2020).



Tabel 5. Hasil Analisis MDL dan LOD Mangan (Mn)

n	Analisis Contoh (mg/L)	Jumlah Spike (mg/L)	Analisis Contoh + Spike (mg/L)	Recovery Spike
1	0,1	0,02	0,238	0,138
2	0,1	0,02	0,24	0,14
3	0,1029	0,02	0,242	0,1391
4	0,1029	0,02	0,241	0,1401
5	0,1	0,02	0,242	0,142
6	0,1	0,02	0,241	0,141
7	0,1019	0,02	0,241	0,1391

Rata-Rata Konsentrasi	$= \sum \text{recovery spike}/n$	1,39
SD		0,0132
RSD		9,48
MDL	$= \text{nilai tabel } t * \text{SD}$ $= 3,14 \times \text{SD}$	0,0416
10 MDL		0,416
LOD	$= 3 \times \text{SD}$	0,0396
S/N	$= \text{Rata}=\text{Rata}/\text{SD}$	105
CV HORWIRTZ	$= 2^1 - (0,5 \log c)$	88,554
0,67 horwitz		59,321

Uji Keberterimaan Penentuan MDL

Parameter	Syarat MDL	Hasil	Keterangan
RSD	$\text{RSD} \leq 0,67 \text{ CV Horwitz}$	0,94	Memenuhi
Recovery	85% - 115% (SNI 6989-84:2019)	69,74	Tidak Memenuhi
Spike	$10 \text{ MDL} > \text{Spike} > \text{MDL}$	$0,4 \text{ ppm} > 0,02 \text{ ppm} > 0,04 \text{ ppm}$	Memenuhi
S/N	2,5 - 10	105,45	Tidak Memenuhi
Baku Mutu	$\text{MDL} < \text{Baku Mutu}$	$0,004 < 0,1$	Memenuhi



Tabel 5. menunjukkan nilai limit of detection (LOD) dari pengujian logam mangan (Mn) yang mengacu pada SNI 6989-84: 2019 sebesar 0,0396 mg/L. Sedangkan batas deteksi metode (MDL) adalah 0.0416 mg/L.

Dari uji keberterimaan MDL, parameter S/N dan recovery tidak memenuhi persyaratan. Agar S/N memenuhi persyaratan, kadar analit yang ditambahkan harus pada kadar yang lebih rendah (Hadi,2020). Nilai recovery yang tidak memenuhi persyaratan disebabkan oleh beberapa faktor. Faktor pertama adalah ketidakpastian dalam kalibrasi baik dalam penggunaan alat maupun dalam pembacaan skala, karena ketidakpastian kalibrasi akan memberikan kontribusi pada hasil pengujian. Faktor kedua adalah faktor temperatur, karena faktor temperatur ikut berperan dalam kesalahan kalibrasi sehingga menyebabkan adanya ketidakpastian baku (Hidayati et al., 2014).

Tabel 6. Hasil Analisis MDL dan LOD Besi (Fe)

n	Analisis Contoh (mg/L)	Jumlah Spike (mg/L)	Analisis Contoh + Spike (mg/L)	Recovery Spike
1	0,2542	0,1	0,3527	0,3527
2	0,2532	0,1	0,3519	0,3519
3	0,2553	0,1	0,3562	0,3562
4	0,256	0,1	0,3555	0,3555
5	0,257	0,1	0,3571	0,3571
6	0,257	0,1	0,3607	0,3607
7	0,255	0,1	0,3582	0,3582

Rata-Rata Konsentrasi	$= \sum \text{recovery spike}/n$	1,0077
SD		0,020
RSD		20,742
MDL	$= \text{nilai tabel } t * SD$ $= 3,14 \times SD$	0,065
10 MDL		0,65
LOD	$= 3 \times SD$	0,06
S/N	$= \text{Rata}=\text{Rata}/SD$	48,210
CV HORWIRTZ	$= 2^1 - (0,5 \log c)$	89,966
0,67 horwitz		60,27

Uji Keberterimaan Penentuan MDL



Parameter	Syarat MDL	Hasil	Keterangan
RSD	$RSD \leq 0,67$ CV Horwitz	2,74	Memenuhi
Recovery	85% - 115% (SNI 6989-84:2019)	97	Memenuhi
Spike	$10 \text{ MDL} > \text{Spike} > \text{MDL}$	$0,65 \text{ ppm} > 0,1 \text{ ppm} > 0,065 \text{ ppm}$	Memenuhi
S/N	2,5 - 10	48,21	Tidak Memenuhi
Baku Mutu	$\text{MDL} < \text{Baku Mutu}$	$0,065 < 0,1$	Memenuhi

Tabel 6. menunjukkan nilai limit of detection (LOD) dari pengujian logam besi (Fe) yang mengacu pada SNI 6989-84: 2019 sebesar 0,06 mg/L. Sedangkan batas deteksi metode (MDL) adalah 0,065 mg/L. Dari uji keberterimaan MDL, parameter S/N tidak memenuhi persyaratan. Oleh karena itu, kadar analit yang ditambahkan harus pada kadar yang lebih rendah (Hadi,2020).

### C. Presisi

Pengukuran yang dilakukan dapat dikatakan presisi menurut SNI 6989-84: 2019 apabila memenuhi syarat yaitu % RSD lebih kecil dari 0,67 CV horwitz. Berikut hasil perhitungan presisi sampel :

Tabel 7. Perhitungan Nilai Presisi Logam Seng

n	Analisis Contoh (mg/L)	Jumlah Spike (mg/L)	Analisis Contoh + Spike (mg/L)	Recovery Spike
1	0,0164	0,03	0,0515	0,0350
2	0,0162	0,03	0,0512	0,0346
3	0,0163	0,03	0,0514	0,0350
4	0,0167	0,03	0,0512	0,0344
5	0,0168	0,03	0,0512	0,0354
6	0,0164	0,03	0,0515	0,0360
7	0,0164	0,03	0,0512	0,0347

  

Rata-Rata Konsentrasi	$= \sum \text{recovery spike}/n$	0,3507
SD		0,005456508
RSD		15,5
CV HORWIRTZ	$= 2^1 - (0,5 \log c)$	94,55
0,67 horwitz		63,34890903

Dari Tabel 7. diperoleh kesimpulan bahwa hasil pengujian presisi logam seng memenuhi syarat keberterimaan presisi reproducibility yaitu  $RSD < 0,67$  CV horwitz. Sehingga dapat dikatakan bahwa penentuan logam seng dalam air sungai memiliki presisi yang baik.

Tabel 8. Perhitungan Nilai Presisi Logam Mangan

n	Analisis Contoh (mg/L)	Jumlah Spike (mg/L)	Analisis Contoh + Spike (mg/L)	Recovery Spike
1	0,1	0,02	0,238	0,138
2	0,1	0,02	0,24	0,14
3	0,1029	0,02	0,242	0,1391
4	0,1009	0,02	0,241	0,1401
5	0,1	0,02	0,242	0,142
6	0,1	0,02	0,241	0,141
7	0,1019	0,02	0,241	0,1391
Rata-Rata Konsentrasi = $\sum \text{recovery spike}/n$				1,39
SD				0,0132
RSD				9,48
CV HORWIRTZ = $2^1 - (0,5 \log c)$				88,554
0,67 horwitz				59,321

Dari Tabel 8. diperoleh kesimpulan bahwa hasil pengujian presisi logam mangan memenuhi syarat keberterimaan presisi reproducibility yaitu  $RSD < 0,67$  CV horwitz. Sehingga dapat dikatakan bahwa penentuan logam mangan dalam air sungai memiliki presisi yang baik.

Tabel 9. Perhitungan Nilai Presisi Logam Besi

n	Analisis Contoh (mg/L)	Jumlah Spike (mg/L)	Analisis Contoh + Spike (mg/L)	Recovery Spike
1	0,2542	0,000508	0,3527	0,3527
2	0,2532	0,000506	0,3519	0,3519
3	0,2553	0,000511	0,3562	0,3562
4	0,256	0,000512	0,3555	0,3555
5	0,257	0,000512	0,3571	0,3571
6	0,257	0,000514	0,3607	0,3607
7	0,255	0,00051	0,3582	0,3582
Rata-Rata Konsentrasi = $\sum \text{recovery spike}/n$				1,007714286
SD				0,020902267
RSD				20,74225523
CV HORWIRTZ = $2^1 - (0,5 \log c)$				89,966
0,67 horwitz				60,277



Dari Tabel 9. diperoleh kesimpulan bahwa hasil pengujian presisi logam besi memenuhi syarat keberterimaan presisi reproducibility yaitu  $RSD < 0,67 CV$  horwitz. Sehingga dapat dikatakan bahwa penentuan logam mangan dalam air sungai memiliki presisi yang baik.

## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilaksanakan dapat disimpulkan bahwa:

1. Verifikasi logam seng didapatkan MDL x 10 sebesar 0,171; nilai MDL sebesar 0,017; signal to noise ratio (S/N) sebesar 64,27 ; %Recovery sebesar 115; %RSD sebesar 15,5; CVhorwitz sebesar 94,55 dan 0,67 CVhorwitz sebesar 63,48. Berdasarkan hasil verifikasi metode tersebut, dapat disimpulkan bahwa metode analisis logam seng yang digunakan tidak akurat dan tidak memenuhi persyaratan batas deteksi metode (MDL). Namun, memiliki presisi yang baik.
2. Validasi logam mangan didapatkan MDL x 10 sebesar 0,416; nilai MDL sebesar 0,0416; signal to noise ratio (S/N) sebesar 105 ; %Recovery sebesar 70; %RSD sebesar 9,48 ; CVhorwitz sebesar 88,54 dan 0,67 CVhorwitz sebesar 59,32. Berdasarkan hasil validasi metode tersebut, dapat disimpulkan bahwa metode analisis logam mangan yang digunakan tidak akurat dan tidak memenuhi persyaratan batas deteksi metode (MDL). Namun, memiliki presisi yang baik.
3. Validasi logam besi didapatkan MDL x 10 sebesar 0,65; nilai MDL sebesar 0,065; signal to noise ratio (S/N) sebesar 48,21 ; %Recovery sebesar 96,89; %RSD sebesar 20,74; CVhorwitz sebesar 89,96 dan 0,67 CVhorwitz sebesar 60,27. Berdasarkan hasil validasi metode tersebut, dapat disimpulkan bahwa metode analisis logam besi yang digunakan digunakan tidak akurat dan tidak memenuhi persyaratan batas deteksi metode (MDL). Namun, memiliki presisi yang baik

## DAFTAR PUSTAKA

- B. Magnusson and U. Ornemark. 2014. *The FitnessFor Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Methods Validation, and Related Topics 2nd Edition*. United Kingdom: Eurachem Guide.
- Effendi, H. 2003. *Telaah Kualitas Air*. Cetakan Pertama. Yogyakarta:Penerbi Konisius
- Hadi, A dan Asiah. 2020. *Verifikasi Metode Pengujian Air dan Air Limbah Mendukung Penerapan ISO IEC 17025:2017*. Bogor. IPB Press.
- Hidayati, E. N., Alauhdin, M., & Prasetya, A. T. (2014). Perbandingan Metode Destruksi Pada Analisis Pb Dalam Rambut Dengan AAS. *J. Chem. Sci*, 3(1). <http://journal.unnes.ac.id/sju/index.php/ijcs>
- Ravisankar, P., Naga Navya, C., Pravallika, D., & Sri, D. N. (2015). A review on step-by-step analytical method validation. *IOSR Journal Of Pharmacy*, 5(10), 2250–3013.
- Riyanto. 2014. *Validasi dan Verifikasi*. Deepublish: Yogyakarta
- SUMARDI. 2001. *Validasi Metode Analisis, Bahan Kuliah Pelatihan Asesor Laboratorium, Badan Standardisasi Nasional, BSN*. Jakarta.
- SNI. 2019. *Cara uji kadar logam terlarut dan logam total secara Spektrometri Serapan Atom (SSA) – nyala*. Bagian 84.



