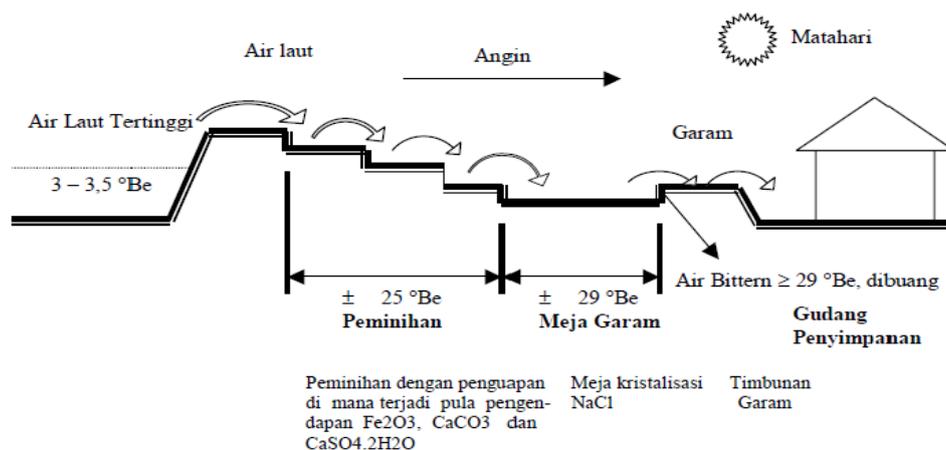


II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Air Tua (*Bittern*)

Air tua (*bittern*) didefinisikan oleh Lewis (2001) sebagai larutan sisa pembuatan garam melalui proses kristalisasi dan peningkatan konsentrasi air laut yang mengandung mineral brom, magnesium, natrium, kalium dan kalsium. Menurut Yuniarti (2008), air tua merupakan hasil samping dari proses pembuatan garam di Jepang dikenal dengan sebutan Nigari (nigari berarti pahit) karena rasanya memang pahit. Air tua adalah larutan sisa penguapan air laut dari proses pembuatan garam yang biasanya tidak dimanfaatkan dan dibuang kembali ke laut dalam jumlah yang relatif banyak. Padahal di dalam air tua pada $28,5-30^{\circ}\text{Be}$ (Beume) ini masih terkandung magnesium sekitar 4–5% w/v. Proses terbentuknya air tua pada proses pembuatan garam dapat diskemakan pada Gambar 1.



Gambar 1. Proses pembuatan garam (Purbani, tanpa tahun)

Air tua mengandung konsentrat garam NaCl yang tinggi pada 29^oBe (Beume). Apabila konsentrat melebihi dari standar yang ditetapkan, maka akan muncul magnesium sulfat, atau yang lebih populer disebut Garam Inggris. Data kandungan mineral/senyawa makro dalam air tua pada 29 s/d 30,5^oBe dapat dilihat pada Tabel 1 dan 2 (Rasmito, 2001 dalam Judjono, 2001).

Tabel 1. Konsentrasi senyawa makro di dalam air tua

°Be	Konsentrasi (g/L)			
	MgSO ₄	NaCl	MgCl ₂	KCl
29	61,5	152,9	128,0	23,3
29,5	56,0	167,8	115,7	21,0
30	68,5	144,8	137,7	25,2
30,5	75,5	136,7	147,5	27,2

Tabel 2. Konsentrasi mineral makro di dalam air tua

°Be	Konsentrasi (g/L)				
	Mg	Na	K	Cl	SO ₄
29	40,8	66,0	11,0	198,0	44,7
29,5	45,05	60,1	12,2	199,2	49,1
30	48,9	56,9	13,2	202,5	54,6
30,5	52,8	53,7	14,2	205,8	60,2

B. Mineral

Suatu mineral dapat didefinisikan sebagai suatu ikatan kimia padat yang terbentuk secara alamiah dan termasuk di dalamnya materi geologi padat yang menjadi penyusun terkecil dari batuan (Klein dan Hurlbut, 1993). Nickel (1995 dalam Hibbard, 2002) mendefinisikan mineral sebagai suatu unsur atau senyawa kimia yang biasanya berbentuk kristal dan merupakan hasil dari proses-proses geologi. Meskipun sebagian besar mineral adalah anorganik, kristal-kristal organik yang terbentuk dari material organik pada lingkungan geologi juga dapat dikelompokkan sebagai mineral.

1. Natrium (Na)

a. Karakteristik dan sifat Natrium

Natrium merupakan logam putih-perak yang lunak, yang melebur pada suhu $97,5^{\circ}\text{C}$. Natrium teroksidasi dengan cepat dalam udara lembab. Logam ini bereaksi keras dengan air, membentuk natrium hidroksida dan hidrogen. Dalam garam-garamnya, natrium berada sebagai kation monovalen Na^+ . Garam-garam ini membentuk larutan tak berwarna kecuali anionnya berwarna, hampir semua garam natrium larut dalam air.

Seperti logam alkali lainnya natrium adalah unsur reaktif yang lunak, ringan, dan putih keperakan yang tak pernah berwujud sebagai unsur murni di alam. Natrium mengapung di air terurai menjadi gas hidrogen dan ion hidroksida. Natrium akan meledak di dalam air secara spontan. Namun biasanya tidak meledak di udara bersuhu di bawah 388 K. Natrium juga bila dalam keadaan berikatan dengan ion-OH maka akan membentuk basa kuat yaitu NaOH (Svehla, 1979). Sifat fisika logam natrium dapat disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Sifat fisika logam natrium

Parameter	Kuantitas
Nomor atom	11
Konfigurasi elektron	[Ne] 3s ¹
Jari-jari atom	1,86
Titik leleh °C	97,8
Titik didih °C	883
Rapatan (g/cm ³)	0,97
Energi ionisasi (kJ/mol)	496
Elektronegatifitas	0,9
Potensial elektroda (V)	-2,71
Kekerasan	0,4

(Cotton dan Albert, 1989).

b. Manfaat Natrium

Mineral natrium atau sodium (Na) merupakan elemen mineral logam dalam bentuk ion/elektrolit yang berfungsi untuk menjaga kesehatan tubuh manusia. Fungsi utamanya adalah membantu menjaga volume cairan (fluida) dalam tubuh pada kondisi atau keadaan normal serta membantu transmisi impuls syaraf dan kontraksi otot (Malhotra, 1998). Selain itu juga merupakan komponen dari beberapa senyawa seperti natrium bikarbonat, yang berfungsi untuk menjaga keseimbangan asam-basa dalam tubuh manusia (Williams, 1983).

Natrium dapat membentuk paduan logam dengan K. Paduan Na dan K digunakan sebagai penyerap (*desiccant*) untuk mengeringkan pelarut. Natrium juga digunakan sebagai lampu uap natrium (*sodium vapour lamps*). Beberapa senyawa natrium, seperti garam (NaCl), soda abu (Na₂CO₃), baking soda (NaHCO₃), soda

kaustik (NaOH), saltpeter (NaNO₃), di- dan trinatrium fosfat, natrium tiosulfat (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) dan boraks (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) digunakan dalam berbagai industri, seperti industri kimia, gelas kertas, penyulingan minyak, sabun dan tekstil. Logam natrium juga sangat vital dalam pembuatan sodamida, ester dan preparasi senyawa organik (Hammond, tanpa tahun).

2. Kalium (K)

a. Karakteristik dan sifat Kalium

Kalium adalah logam putih-perak yang lunak. Logam ini melebur pada suhu 63,5°C. Kalium tetap tidak berubah dalam udara kering, tetapi dengan cepat teroksidasi dalam udara lembab, menjadi tertutup dengan lapisan biru. Logam ini menguraikan air dengan dahsyat, sambil melepaskan hidrogen dan terbakar dengan nyala lembayung (Svehla, 1979). Kalium adalah unsur teringan yang mengandung isotop radioaktif alami. Unsur K alami dibentuk oleh isotop-isotop ³⁹K, ⁴⁰K, dan ⁴¹K. Dari ketiga isotop ini, isotop yang pertama dan isotop yang terakhir menunjukkan sifat yang stabil, masing-masing mempunyai kelimpahan sekitar 93,4% dan 6,6% dari keseluruhan kalium di alam. Dalam air laut, jumlah kalium jauh lebih sedikit daripada jumlah natrium, tetapi di dalam batuan endapan jumlah kalium lebih banyak dibandingkan jumlah natrium. Mineral-mineral yang umumnya dianggap sebagai sumber asli dari kalium, diantaranya adalah leusit [K(AlSi₂O₆)], biotit, kalium feldspar ortoklas dan mikrolin (KAlSi₃O₈). Kalium dalam tanah juga ditemukan dalam mineral sekunder atau mineral liat (illit, vermikulit, dan khlorit) (Agus, 2007).

Ada beberapa macam mineral yang mengandung potasium yang dapat dibagi menjadi dua kelompok, yaitu kelompok silikat, seperti: ortoklas (KAlSi_3O_8), biotit ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), muskovit ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) dan kelompok garam, seperti: arkanit (K_2SO_4), glaserit ($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{N}_2\text{SO}_4$), kainit ($4\text{KCl} \cdot 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), karnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), langbeinit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$), leonit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), niter (KNO_3), polihalit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dan silvit (KCl). Dari semua mineral ini yang paling banyak dijumpai adalah silvit (Wayan dan Anastasia, 2004). Sifat fisika logam kalium disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Sifat fisika logam kalium

Parameter	Kuantitas
Nomor atom	19
Konfigurasi elektron	$[\text{Ar}] 4s^1$
Jari-jari atom	2,31
Titik leleh °C	63,5
Titik didih °C	774
Rapatan (g/cm^3)	0,86
Energi ionisasi (kJ/mol)	419
Elektronegatifitas	0,8
Potensial elektroda (V)	-2,92
Kekerasan	0,5

(Cotton dan Albert, 1989).

b. Manfaat Kalium

Seperti halnya elemen mineral mikro lainnya, mineral kalium atau potasium (K) bersama-sama ion Na^+ dan Cl^- berfungsi untuk menjaga aliran fluida dalam tubuh dan menjaga keseimbangan asam-basa pada darah manusia (Malhotra, 1998).

Mineral kalium (K) juga berfungsi penting proses konduksi impuls syaraf dan bersama-sama kalsium (Ca) dan magnesium (Mg) berfungsi menjaga keseimbangan secara tepat fungsi jaringan otot. Disamping itu, mineral kalium mempunyai peran penting dalam proses pembentukan energi dalam jaringan sel-sel otot, termasuk pembentukan formasi otot glikogen dan produksi energi yang tinggi (Williams, 1983). Hasil penelitian yang dilakukan oleh beberapa peneliti menunjukkan bahwa individu yang kekurangan (defisiensi) mineral kalium dapat menyebabkan terjadinya sakit diare, *vomitting* dan menunjukkan rendahnya asupan zat gizi yang masuk ke dalam tubuh manusia (Hays dan Swenson, 1985).

Selain bermanfaat dalam kesehatan, unsur K juga digunakan sebagai bahan pupuk dalam bentuk senyawa klorida, sulfat, dan karbonat. Kalium karbonat (potas) digunakan juga dalam pembuatan gelas. Beberapa kegunaan senyawa kalium lainnya adalah digunakan sebagai komponen esensial dari bahan peledak, petasan dan kembang api (KNO_3), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan KMnO_4 digunakan zat pengoksidasi dan zat desinfektan.

3. Magnesium

a. Sifat dan karakteristik Magnesium

Magnesium adalah logam putih, dapat ditempa dan liat. Magnesium melebur pada suhu 650°C . Magnesium merupakan unsur ketujuh paling berlimpah dalam kerak bumi oleh massa dan kedelapan oleh molarity. Magnesium mempunyai permukaan pelindung lapisan tipis oksida serta merupakan logam yang agak kuat, ringan (1/3 lebih ringan daripada aluminium). Logam ini mudah terbakar dalam

udara atau oksigen dengan memancarkan warna putih yang cemerlang, membentuk oksida MgO dan beberapa nitrida Mg₃N₂. Logam ini perlahan-lahan terurai oleh air pada suhu kamar, tetapi pada suhu titik didih air reaksi berlangsung dengan cepat (Svehla, 1979). Sifat fisika logam natrium disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Sifat fisika logam magnesium

Parameter	Kuantitas
Nomor atom	12
Konfigurasi lektron	[Ne] 3s ²
Jari-jari atom	1,60
Titik leleh °C	650
Titik didih °C	1110
Rapatan (g/cm ³)	0,97
Energi ionisasi (kJ/mol)	1450
Elektronegatifitas	1,31
Potensial elektroda (V)	-2,37
Massa jenis (g/mL)	1,75

(Cotton dan Albert, 1989).

b. Manfaat Magnesium

Secara fisiologis, magnesium (Mg) mempunyai peranan penting dalam struktur dan fungsi tubuh manusia. Pada kondisi tubuh normal konsentrasi magnesium akan selalu berada konstan dalam sirkulasi darah. Homeostasis bergantung pada keseimbangan antara absorpsi di usus dan ekskresi di ginjal di mana tubulus ginjal berperan utama dalam pengaturan magnesium (Sclingmann *et al.*, 2004).

Magnesium juga berperan dalam sintesis DNA. Defisiensi magnesium menyebabkan peningkatan sodium intraseluler dan potasium banyak ke luar dan

masuk ke ekstraseluler. Hal tersebut mengakibatkan sel mengalami hypokalaemia dimana hanya dapat ditangani dengan pemberian magnesium (Gum, 2004).

Logam magnesium terbakar dengan nyala yang sangat terang dan sampai saat ini masih digunakan sebagai lampu *blitz*. Paduannya dengan aluminium bersifat ringan dan kuat dan digunakan sebagai bahan struktural dalam mobil dan pesawat (Saito, 1996). Dalam industri pengolahan logam besi dari bijihnya dan pemurnian uranium, magnesium digunakan sebagai agen zat pereduksi. Beberapa senyawa magnesium bermanfaat menjaga kesehatan tubuh. $Mg(OH)_2$ digunakan sebagai susu magnesium (*milk of magnesia*), garam klorida dan sitratnya digunakan sebagai suplemen kesehatan (Hammond, tanpa tahun).

4. Logam Kalsium

a. Sifat dan karakteristik Kalsium

Kalsium adalah logam putih perak yang agak lunak, melebur pada $845^{\circ}C$ terserang atmosfer dan udara lembab, pada reaksi ini terbentuk kalsium oksida dan atau kalsium hidroksida. Kalsium menguraikan air dengan membentuk kalsium hidroksida dan hidrogen. Kalsium membentuk kation kalsium(II), Ca^{2+} dan dalam larutan-larutan air garam-garamnya biasa berupa bubuk putih dan membentuk larutan yang tidak berwarna kecuali bila anionnya berwarna (Svehla, 1979). Sifat fisika logam kalsium disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6. Sifat fisika logam kalsium

Parameter	Kuantitas
Nomor atom	20
Konfigurasi lektron	[Ar] 2s ²
Jari-jari atom	1,97
Titik leleh (°C)	838
Titik didih (°C)	1440
Rapatan (g/cm ³)	0,86
Energi ionisasi (kj/mol)	590
Elektronegatifitas	1,00
Potensila elaktroda (V)	-1,85
Massa jenis (g/mL)	1,55

(Cotton dan Albert, 1989).

b. Manfaat Kalsium

Secara biologis, kalsium berikatan dengan perotein yang berhubungan dengan fungsi metabolisme organ. Fungsi penting dari kalsium di luar sel (ekstraseluler) ialah mencegah terjadinya gumpalan darah, gumpalan ini adalah merupakan protein darah yang tidak larut. Peranan kalsium dalam sel (intraseluler) yang penting adalah dalam eksitasi saraf dan kontraksi otot. Kontraksi otot merupakan proses yang kompleks dimana terjadinya perubahan permeabilitas membran sehingga Ca²⁺ terbebaskan dan menyebabkan kontraksi. Aktifitas kalsium tersebut dalam protein tidak dapat digantikan oleh ion lain (Darmono,1995).

Kalsium digunakan sebagai paduan dengan logam lainnya seperti aluminium, timbal dan tembaga dalam pembuatan logam torium dan uranium, dengan cara reduksi. Sifat reduksi ini dimanfaatkan juga dalam industri tabung vakum untuk menghilangkan sisa gas. Kalsium dapat bereaksi dengan fosfat membentuk

senyawa hidroksiapatit yang merupakan mineral penyusun gigi dan tulang (Hammond, tanpa tahun). Kapur tohor (CaO) diproduksi dengan kalsinasi batu pualam (CaCO₃) pada suhu 950-1100°C. Kalsium karbonat adalah komponen utama pualam dan pualam digunakan dalam produksi semen. Gypsum (CaSO₄.2H₂O) didapatkan dalam jumlah besar sebagai produk samping desulfurisasi gas, dan digunakan sebagai bahan bangunan (Saito, 1996).

C. Spektrometri Emisi Atom

a. Prinsip spektrometri 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 $h\nu$.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

Keterangan :

E : Energi (Joule)

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

c : Kecepatan cahaya (3×10^8 cm/s)

λ : 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^*).

$$I = kN^*$$

di mana 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 :

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

dimana 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 (1.3807×10^{-23} J/K), dan T adalah suhu dalam kelvin. Dari persamaan

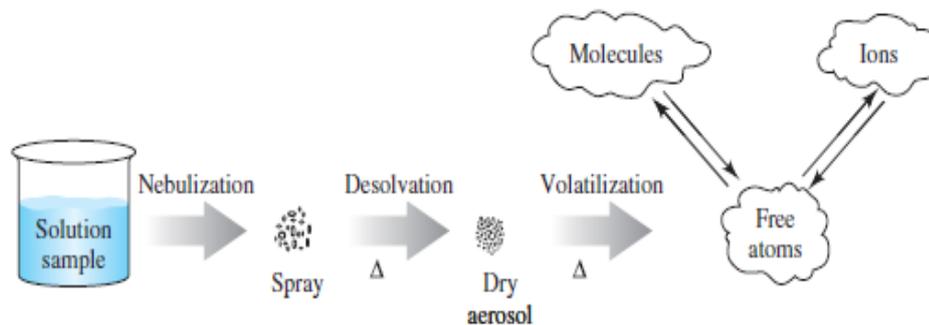
di atas kita dapat melihat bahwa keadaan tereksitasi dengan energi yang lebih rendah memiliki jumlah atom yang lebih besar dan garis emisi paling kuat. Selain itu, intensitas emisi meningkat dengan kenaikan suhu (Harvey, 2000).

Pada masing-masing tingkat elektronik suatu molekul, terdapat sejumlah subtingkat vibrasi, rotasi dengan energi yang berbeda, sehingga radiasi molekul tereksitasi meliputi sejumlah frekuensi yang terkumpul dalam pita-pita; masing-masing pita sesuai dengan suatu transisi dari suatu tingkat tereksitasi ke tingkat energi elektronik lain yang lebih rendah. Sedangkan atom tereksitasi atau ion monoatom pada fase gas mengemisikan spektrum garis (Khopkar, 1990).

Pengukuran dengan spektroskopi emisi dapat dimungkinkan karena masing-masing atom mempunyai tingkat energi tertentu yang sesuai dengan posisi elektron. Pada keadaan normal, elektron-elektron ini berada pada tingkat dasar dengan energi terendah. Penambahan energi baik secara termal maupun elektrik, menyebabkan satu atau lebih elektron diletakkan pada tingkat energi lebih tinggi, menjauh dari inti. Elektron tereksitasi ternyata lebih suka kembali ke tingkat dasar dan pada proses ini kelebihan energi dipancarkan dalam bentuk energi radiasi foton. Jika energi eksitasinya semakin besar, maka energi emisinya juga semakin besar. Absorpsi sendiri (*self absorption*) kadangkala menurunkan intensitas emisi (Khopkar, 1990).

Pada Gambar 2 memperlihatkan proses terbentuknya atom-atom, molekul-molekul, dan ion-ion pada spektroskopi emisi atom dengan memperkenalkan

larutan sampel secara kontinu ke dalam plasma atau flame. Larutan sampel diubah menjadi percikan/semprot dengan menggunakan nebulizer. Larutan sampel yang langsung dikabutkan, sehingga cairan berubah menjadi aerosol kering dengan proses desolvasi. Tingginya temperatur flame atau plasma mengakibatkan larutan mengalami volatilisasi sehingga dihasilkan atom, molekul dan ion yang sejenis (Skoog *et al.*, 2004).



Gambar 2. Proses ionisasi spektroskopi emisi atom (Skoog *et al.*, 2004).

b. Interferensi pada plasma-spektroskopi emisi atom

Banyak efek interferensi yang disebabkan oleh kontaminan yang sama pada plasma dan nyala emisi atom. Efek interferensi dalam plasma-spektroskopi emisi atom dibagi menjadi dua yaitu interferensi *blank* dan interferensi analit.

➤ Interferensi *blank*

Suatu *blank* atau aditif merupakan interferensi yang mengakibatkan efek yang tidak bergantung terhadap konsentrasi analit, contohnya interferensi spektral.

Efek ini dapat dikurangi atau dihilangkan jika disiapkan blank yang sempurna dan dianalisa dalam kondisi yang sama. Dalam spektroskopi emisi, unsur selain analit yang memancarkan radiasi di dalam *bandpass* dari perangkat pemilihan panjang

gelombang atau yang menyebabkan cahaya bebas/liar yang muncul di dalam *bandpass* yang menyebabkan interferensi *blank*.

➤ Interferensi analit

Analit merupakan interferensi-interferensi yang dapat mempengaruhi besarnya sinyal analit itu sendiri. Interferensi tersebut biasanya tidak dalam spektral tetapi lebih merupakan efek kimia atau fisik.

Interferensi kimia biasanya sangat khusus untuk analit tertentu. Ini terjadi pada saat perubahan dari partikel padat atau cair setelah desolvasi menjadi atom bebas atau ion-ion. Keberadaan senyawa-senyawa/unsur lain akan mempengaruhi penguapan partikel analit menyebabkan interferensi dan sering disebut gangguan penguapan zat terlarut. Interferensi fisik dapat mengubah proses pengabutan, desolvasi dan penguapan. Substansi-substansi dalam sampel dapat mempengaruhi viskositas larutan, laju aliran dan efisiensi proses pengabutan. Analit-analit yang mudah terbakar, seperti pelarut organik, dapat mengubah suhu *atomizer* dan dengan demikian akan mempengaruhi efisiensi atomisasi secara tidak langsung (Skoog *at al.*, 2004).

D. Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (MP-AES)

a. Prinsip dasar MP-AES

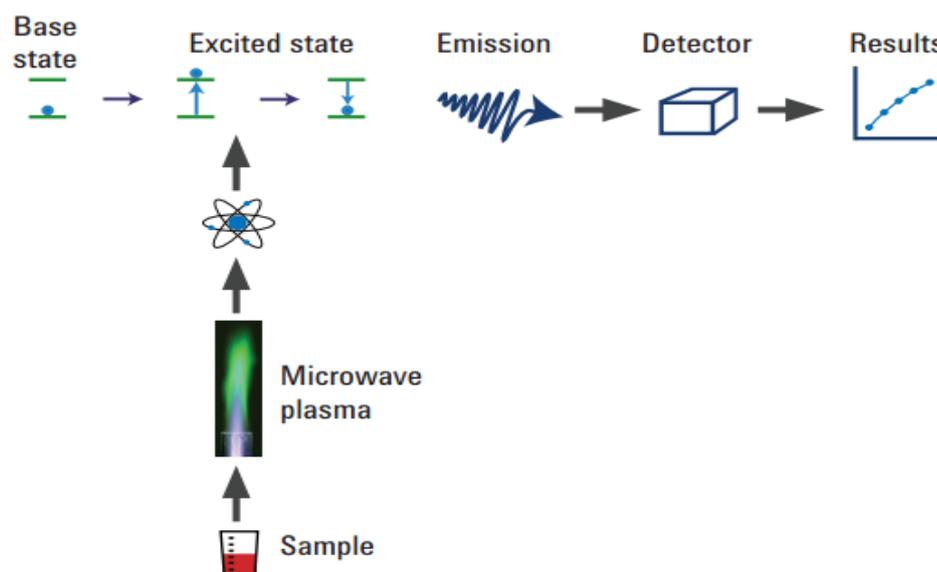
Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (MP-AES) merupakan instrumen yang dirancang untuk menganalisis kandungan unsur pada larutan menggunakan spektroskopi emisi. Spektroskopi emisi adalah teknik pengukuran berdasarkan pengamatan intensitas diskrit cahaya panjang gelombang atom yang

dipancarkan ketika elektron tereksitasi pada suhu tinggi – setiap garis emisi panjang gelombang berhubungan dengan elemen tertentu.

Plasma dalam MP-AES merupakan atom-atom dan ion-ion gas nitrogen yang mengalir secara parsial yang dipenuhi dengan aerosol larutan yang dianalisis. Dengan demikian, spektrum cahaya yang dipancarkan oleh plasma mengandung panjang gelombang yang dipancarkan oleh nitrogen plasma dan menguapkan pelarut, yang menghasilkan sinyal *background*, dan juga kontribusi dari zat terlarut dan padatan tersuspensi yang mengandung unsur-unsur penting. Cahaya dari plasma diarahkan oleh satu set cermin ke dalam kompartemen optik spektrometer. Ketepatan spektrometer memisahkan spektrum komponen berdasarkan panjang gelombang, yang mana ketika terpecah oleh kisi-kisi, memungkinkan untuk mendeteksi garis emisi masing-masing yang terdapat dalam spektrum yang terputus-putus. Dengan membandingkan nilai intensitas yang diperoleh dari larutan yang diketahui konsentrasinya (larutan standar), pengukuran intensitas cahaya pada panjang gelombang yang berbeda dapat digunakan untuk menentukan jumlah elemen dalam larutan yang tidak diketahui komposisinya (Agilent, 2013).

Elektron yang tereksitasi akan memancarkan energi pada panjang gelombang tertentu karena elektron kembali ke keadaan dasar setelah tereksitasi oleh suhu tinggi plasma (Gambar 3). Karakteristik fundamental dari proses ini adalah bahwa setiap elemen memancarkan energi pada panjang gelombang tertentu untuk karakter atomnya. Energi yang dilepaskan oleh elektron ketika elektron kembali

ke keadaan dasar adalah unik untuk setiap elemen karena tergantung pada konfigurasi elektron dari orbital. Energi yang dilepaskan berbanding terbalik dengan panjang gelombang radiasi elektromagnetik, meskipun setiap elemen memancarkan energi pada beberapa panjang gelombang.



Gambar 3. Prinsip kerja MP-AES (Agilent, 2013).

Dalam teknik MP-AES, umumnya memilih panjang gelombang tunggal (sangat sedikit interferensi) untuk elemen tertentu. Intensitas energi yang dipancarkan pada panjang gelombang yang dipilih adalah sebanding dengan jumlah (konsentrasi) dari unsur dalam sampel yang dianalisis. Dengan menentukan panjang gelombang yang dipancarkan ke unsur dalam sampel dan dengan mengukur intensitas untuk analisa kualitatif dan kuantitatif unsur-unsur dari sampel yang diberikan relatif terhadap standar referensi (Agilent, 2013).

b. Instrumen *microwave plasma-atomic emission spectrometer* (MP-AES)

Berikut komponen-komponen instrumen MP-AES (Gambar 4) diantaranya adalah:

➤ Plasma (no. 9)

Plasma merupakan gas yang terionisasi yang terdiri dari elektron dan atom yang berfungsi sebagai sumber radiasi MP-AES.

➤ Nebulizer

Nebulizer berfungsi untuk mengubah cairan sampel menjadi aerosol

➤ Pompa peristaltic (no. 4)

Pompa peristaltik merupakan jenis pompa perputaran positif (berputar searah jarum jam) digunakan untuk memompa berbagai cairan ke dalam Nebulizer.

➤ *Spray chamber*

Spray chamber berfungsi untuk mentransportasikan aerosol ke plasma, pada *spray chamber* ini aerosol mengalami desolvasi atau volatisasi yaitu proses penghilangan pelarut sehingga didapatkan aerosol kering yang bentuknya telah seragam

➤ RF generator

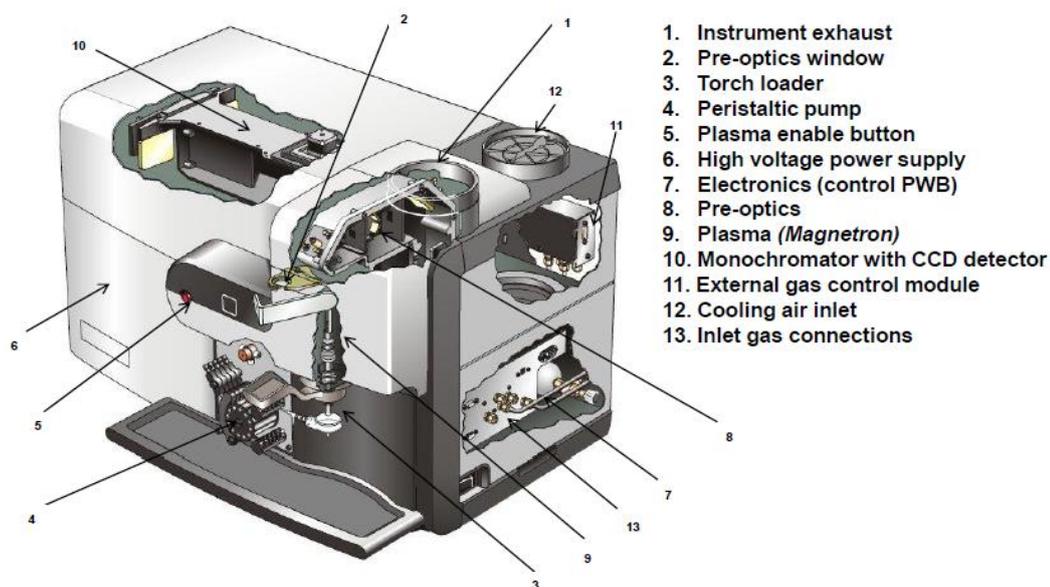
RF generator adalah alat yang menyediakan tegangan (700-1500 Watt) untuk menyalakan plasma dengan nitrogen sebagai sumber gasnya.

➤ Detektor CCD (*charge coupled device*) (no. 10)

Berfungsi untuk mengumpulkan, mengukur dan menerjemahkan intensitas dari pengukuran analit.

➤ Torch (no. 3)

Berfungsi sebagai tempat pembakaran gas nitrogen dan sampel



Gambar 4. Komponen-komponen instrument MP-AES (Agilent, 2013).

E. Bahan Acuan

Bahan acuan memainkan peranan penting untuk mengetahui akurasi dalam melakukan validasi atau verifikasi. Bahan acuan disini dapat diartikan sebagai bahan atau zat yang memiliki sifat-sifat tertentu yang cukup homogen dan stabil yang telah ditetapkan untuk dapat digunakan dalam pengukuran atau dalam pengujian suatu contoh (Dara, 2010). Kalibrasi dan pengontrolan analisis sangat penting, karena menyangkut kehandalan hasil pengujian. Untuk pengambilan keputusan yang krusial diperlukan hasil pengujian yang dapat dipercaya (Nuryatini, 2010).

Bahan acuan dapat dibagi menjadi dua yaitu *Certified Reference Material* (CRM) dan *Standard Reference Material* (SRM). CRM dapat ditelusur hingga standar internasional dengan ketidakpastian yang telah diketahui dan oleh karena itu dapat

digunakan untuk mengukur semua aspek bias secara bersamaan, dengan asumsi bahwa tidak ada ketidaksesuaian matriks. Perlu dipastikan bahwa nilai ketidakpastian yang dimiliki cukup kecil sehingga dapat mendeteksi bias pada kisaran tertentu. Tetapi jika nilainya tidak cukup kecil, penggunaan CRM masih dianjurkan, tetapi dengan disertai dengan pengujian tambahan. Jika diperlukan dan dapat dilakukan, sejumlah CRM yang sesuai dengan matriks dan konsentrasi analit sebaiknya diujikan.

SRM dapat digunakan jika tidak ada CRM. SRM adalah material yang telah dikarakterisasi dengan baik untuk tujuan validasi. Hal yang perlu diperhatikan adalah jika nilai bias tidak signifikan, hal ini bukan berarti merupakan bukti bahwa tidak adanya bias sama sekali. Akan tetap jika terdapat bias yang signifikan, hal ini menandakan perlunya investigasi lebih lanjut. SRM dapat berupa material yang telah dikarakterisasi oleh produsen CRM tetapi tidak dilengkapi dokumen mengenai nilai ketidakpastiannya atau material yang telah terkualifikasi oleh sebuah manufaktur; materials yang dikarakterisasi dalam laboratorium sebagai *reference material*, dan material yang didistribusikan dalam *proficiency test*. Meskipun ketertelusuran dari material tersebut dipertanyakan, jauh lebih baik untuk menggunakan material tersebut dibandingkan tidak melakukan pengukuran terhadap bias sama sekali. Material dapat digunakan dengan cara yang sama seperti CRM, sekalipun tidak ada nilai ketidakpastian yang tercantum, seluruh pengujian yang signifikan bergantung seluruhnya pada presisi yang dapat diamati dari hasil (Thompson *et al.*, 2002).

F. Validasi Metode

Validasi metode adalah suatu proses untuk mengkonfirmasi bahwa prosedur analisis yang dilakukan untuk pengujian tertentu sesuai dengan tujuan yang diharapkan (Huber 2001). Sedangkan menurut Garfield *et al.*, (2000), validasi metode adalah sebuah proses yang penting dari program jaminan mutu hasil uji dimana sifat-sifat dari sebuah metode ditentukan dan dievaluasi secara obyektif. Hasil dari validasi metode dapat digunakan untuk menilai kualitas, tingkat kepercayaan (*reliability*), dan konsistensi hasil analisis, itu semua menjadi bagian dari praktek analisis yang baik (Huber, 2001).

Laboratorium harus memvalidasi metode tidak baku, metode yang didesain atau dikembangkan laboratorium, metode baku yang digunakan di luar lingkup yang dimaksudkan, dan penegasan serta modifikasi dari metode baku untuk mengkonfirmasi bahwa metode itu sesuai untuk penggunaan yang dimaksudkan (Hadi, 2007). Pemilihan parameter validasi tergantung pada beberapa faktor seperti aplikasi, sampel uji, tujuan metode, dan peraturan lokal atau internasional. Parameter-parameter validasi meliputi ketepatan/akurasi, ketelitian, spesifisitas, limit deteksi, limit kuantifikasi, linearitas, rentang, *robustness*, dan *ruggedness* (ICH, 1996).

a. Ketepatan (*accuracy*)

Akurasi atau ketepatan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Ketepatan dapat juga menyatakan

kedekatan dengan nilai yang dapat diterima, baik nilai sebenarnya maupun nilai pembandingan. Nilai benar dalam akurasi dapat diperoleh dengan beberapa cara. Salah satu alternatifnya adalah membandingkan hasil metode dengan hasil dari metode referensi yang sudah ditetapkan. Pendekatan ini mengasumsikan bahwa ketidakpastian metode referensi diketahui. Kedua, akurasi dapat dinilai dengan menganalisis sampel yang sudah diketahui konsentrasi (CRM) dan membandingkan nilai diukur dengan nilai sebenarnya sebagai disertakan dengan materi.

Untuk mendokumentasikan akurasi, ICH merekomendasikan pengumpulan data dari 9 kali penetapan kadar dengan 3 konsentrasi yang berbeda (misal 3 konsentrasi dengan 3 kali replikasi) (Huber, 2001). Data harus dilaporkan sebagai persentase perolehan kembali (*recovery*). Rentang nilai penerimaan kecermatan suatu metode akan bervariasi sesuai kebutuhannya (Tabel 7). Selain itu, akurasi dapat ditentukan dengan uji bias dengan persamaan sebagai berikut :

$$\mu - x_t = \pm \frac{t \times SD}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Keterangan :

- μ : nilai benar dari referensi material
- x_t : rata-rata terukur referensi material
- t : nilai dari tabel t dengan tingkat kepercayaan yang diinginkan
- SD : simpangan baku
- n : jumlah pengulangan

Jika $\mu - x_t > \pm \frac{t \times SD}{\sqrt{n}}$, maka terbukti ada bias . Begitu sebaliknya maka tidak ada bias hasil pengukuran (Nurhadi, 2012).

Tabel 7. Persentase *recovery* yang dapat diterima sesuai dengan konsentrasi analit

(%) analit	Unit	Rata-rata <i>recovery</i> (%)
100	100%	98-102
10	10%	95-102
1	1%	97-103
0.1	0.10%	95-105
0.01	100 ppm	90-107
0.001	10 ppm	80-110
0.0001	1 ppm	80-110
0.00001	100 ppb	80-110
0.000001	10 ppb	60-115
0.0000001	1 ppb	40-120

(sumber: AOAC, 2002).

b. Kecermatan (*precision*)

Presisi prosedur analitis menggambarkan kedekatan kesepakatan (derajat penyebaran) antara serangkaian pengukuran yang diperoleh dari beberapa pengambilan sampel homogen yang sama di bawah kondisi yang ditentukan. Presisi dapat dipertimbangkan pada tiga tingkatan, yaitu: pengulangan, presisi *intermediate* dan reproduksibilitas. Simpangan baku, simpangan baku relatif (koefisien variasi) dan interval kepercayaan harus dilaporkan untuk penentuan nilai presisi (EMEA, 1995).

Cara yang terbaik untuk mengevaluasi ketelitian dari data analisis adalah dengan menghitung simpangan baku. Simpangan baku mengukur penyebaran data-data percobaan dan memberikan indikasi yang bagus mengenai seberapa dekat data tersebut satu sama lain (Nielsen, 2003). Simpangan baku dapat dihitung dengan rumus :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

Cara lain untuk mengukur ketelitian adalah dengan menghitung nilai simpangan baku relatif (RSD). Nilai RSD ini merupakan nilai simpangan baku yang dinyatakan sebagai persentase dari rata-rata. RSD dapat dihitung dengan rumus :

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan :

- SD : simpangan baku
- x_i : nilai yang diperoleh setiap ulangan
- \bar{x} : nilai-rata-rata
- RSD : simpangan baku relatif

c. Linieritas dan Rentang

Linearitas merupakan kemampuan metode analisis (dalam kisaran tertentu) untuk mendapatkan hasil uji yang berbanding lurus dengan konsentrasi dari analit dalam sampel (EMEA, 1995). Respons harus berbanding lurus dengan konsentrasi analit atau proporsional dengan cara perhitungan matematis yang terdefinisi dengan baik. Persamaan regresi linier diterapkan pada hasil harus memiliki nilai intersep tidak signifikan berbeda dari nol. Jika diperoleh intersep tidak signifikan nol, harus dibuktikan bahwa ini tidak berpengaruh pada keakuratan metode (Huber, 2001).

Rentang adalah interval antara konsentrasi tertinggi dan terendah dari analit dalam sampel yang telah menunjukkan bahwa prosedur analitis memiliki tingkat kesesuaian dengan nilai presisi, akurasi dan linearitas (EMEA, 1995). Rentang

penerimaan linieritas tergantung dari tujuan pengujian. Untuk pengujian, ICH mensyaratkan rentang minimum spesifikasi 80-120% konsentrasi uji (ICH, 1996).

d. Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi

Batas deteksi merupakan jumlah terendah analit dalam sampel yang dapat dideteksi tetapi tidak harus kuantitatif sebagai nilai yang pasti. Batas kuantifikasi prosedur analitis individu adalah jumlah terendah analit dalam sampel yang dapat ditentukan secara kuantitatif dengan presisi dan akurasi yang cocok. Batas kuantifikasi merupakan parameter tes kuantitatif untuk tingkat rendah senyawa dalam matriks sampel, dan digunakan terutama untuk penentuan kotoran dan produk terdegradasi (EMEA, 1995).

Batas deteksi dan batas kuantifikasi dapat ditentukan dengan rumus :

$$Q = k \times SD \quad (4)$$

Keterangan :

Q : batas deteksi atau batas kuantifikasi

k : 3,3 untuk batas deteksi atau 10 untuk batas kuantifikasi

SD : simpangan baku hasil pengukuran

e. Spesifisitas/Selektivitas

Spesifisitas menyatakan kemampuan metode untuk menilai secara pasti analit yang berada bersama komponen lain. Komponen lain dapat berupa hasil urai, pengotor, dan matriks contoh (EMEA, 1995). Suatu metode yang memiliki kespesifikan yang rendah akan mengakibatkan kekeliruan positif dalam pengujian kualitatif. Dalam pengujian kuantitatif, kekurangan spesifikan suatu metode uji

akan menghasilkan data hasil uji yang cenderung lebih tinggi dari harga yang sebenarnya (Achmad, 2000).

ICH membagi spesifisitas dalam 2 kategori, yakni uji identifikasi dan uji kemurnian atau pengukuran. Untuk tujuan identifikasi, spesifisitas ditunjukkan dengan kemampuan suatu metode analisis untuk membedakan antar senyawa yang mempunyai struktur molekul hampir sama. Untuk tujuan uji kemurnian dan tujuan pengukuran kadar, spesifisitas ditunjukkan oleh daya pisah 2 senyawa yang berdekatan (dalam kromatografi). Senyawa-senyawa tersebut biasanya adalah komponen utama atau komponen aktif dan atau suatu pengotor. Jika dalam suatu uji terdapat suatu pengotor (*impurities*) maka metode uji harus tidak terpengaruh dengan adanya pengotor ini (EMEA, 1995).

G. Uji t dan F

Uji signifikansi meliputi uji *t-student* dan uji F . Uji t membandingkan rata-rata ulangan yang dilakukan oleh dua metode dan membuat asumsi dasar atau hipotesis nol, bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan antara nilai rata-rata dari dua set data (James, 1999). Uji t memberikan jawaban ya atau tidak terhadap pembenaran dari hipotesis nol dengan keyakinan yang pasti, seperti 95% atau bahkan 99%. Nilai kritik untuk t didapat dari tabel pada derajat bebas yang tepat. Jika nilai t hitung lebih besar dari nilai t tabel maka hipotesis nol dapat ditolak yang berarti terdapat perbedaan yang signifikan antara dua metode. Nilai t hitung didapat dari rumus :

$$t \text{ hitung} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{sp \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (5)$$

$$sp = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}} \quad (6)$$

Keterangan :

- n : jumlah data
- \bar{x} : rata-rata
- sp : simpangan baku gabungan
- S : simpangan baku

Uji F atau uji rasio-varian digunakan untuk membandingkan antara dua simpangan baku, yang berarti membandingkan pula ketelitian antara dua metode. Asumsi dasar atau hipotesis nol dari uji ini adalah bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan antara dua standar deviasi. Hipotesis nol ditolak jika nilai F hitung lebih besar dari nilai F tabel yang berarti bahwa terdapat perbedaan yang signifikan antara ketelitian dua metode.

Nilai F hitung didapat dari rumus :

$$F \text{ hitung} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (7)$$

Keterangan : nilai simpangan baku yang lebih besar ditempatkan sebagai pembilang sehingga $F > 1$.