

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Pesisir Pantai Pelabuhan Panjang

Pelabuhan Panjang merupakan salah satu pelabuhan strategis Indonesia yang terletak di Kecamatan Panjang Kota Bandar Lampung. Pelabuhan Panjang berada dalam lingkungan PT. Pelabuhan Indonesia II (Persero) yang memiliki kedalaman perairan mencapai -23 meter dibawah permukaan air dan kedalaman kolam mencapai -14 meter dibawah permukaan air sehingga memungkinkan Pelabuhan Panjang untuk menjadi pelabuhan internasional yang dapat melayani perdagangan hasil pertanian dan pertambangan internasional.



Gambar 1. Pelabuhan Panjang (Mukhtar, 2013)

Pelabuhan Panjang dikenal menjadi pelabuhan yang memiliki lokasi yang cukup strategis karena letaknya yang berada diantara Pulau Sumatera dan Pulau Jawa. Seperti diketahui bahwa Pulau Jawa dan Pulau Sumatera merupakan pulau yang cukup kuat dalam kegiatan ekonomi di Indonesia, maka keberadaan Pelabuhan Panjang diduga memiliki pengaruh terhadap tingkat ekonomi masyarakat di Provinsi Lampung, khususnya masyarakat di sekitar Pelabuhan Panjang. Dengan padatnya aktivitas yang ada di sekitar Pelabuhan Panjang dikhawatirkan menyebabkan areal perairan disekitar pelabuhan ini akan tercemar oleh semua aktivitas yang ada di pelabuhan, seperti zat-zat yang tumpah dari kapal yang mengandung logam berat yang baik secara sengaja maupun tidak sengaja tertumpah ke dalam daerah perairan di pelabuhan ini. Selain itu juga pelabuhan ini dekat dengan wilayah perindustrian, yang diduga ikut menyumbangkan limbah pencemarannya di sekitar perairan di Pelabuhan Panjang (Panjangport, 2004).

B. Sedimen

Sedimen adalah material atau pecahan dari batuan, mineral dan material organik yang melayang-layang di dalam air, udara, maupun yang dikumpulkan di dasar sungai atau laut oleh pembawa atau perantara alami lainnya. Sedimen pantai dapat berasal dari erosi pantai, dari daratan yang terbawa oleh sungai, dan dari laut dalam yang terbawa oleh arus ke daerah pantai. Bambang Triatmodjo (1999) menjelaskan bahwa definisi dari transpor sedimen pantai adalah gerakan sedimen di daerah pantai yang disebabkan oleh gelombang dan arus yang dibangkitkannya.

Transpor sedimen pantai inilah yang akan menentukan terjadinya sedimentasi atau erosi di daerah pantai. Transpor sedimen dapat dibedakan menjadi dua yaitu transpor sedimen menuju dan meninggalkan pantai (*onshore - offshore transport*) yang memiliki arah rata-rata tegak lurus pantai dan transpor sepanjang pantai (*longshore transport*) yang memiliki arah rata-rata sejajar pantai.

Transpor sedimen tegak lurus pantai dapat dilihat pada kemiringan pantai dan bentuk dasar lautnya. Proses transpor sedimen tegak lurus biasanya terjadi pada daerah teluk dan pantai-pantai yang memiliki gelombang yang relatif tenang. Pada saat musim ombak, energi yang terdapat pada gelombang akan menggerus bibir pantai dan menimbulkan erosi yang ditandai dengan adanya dinding pantai. Penggerusan tersebut akan menimbulkan lembah (*trough*) namun hal itu juga akan dibarengi dengan terbentuknya punggung (*bar*) di samping lembah tersebut. Adanya punggung tersebut akan mengakibatkan perubahan posisi gelombang pecah karena pada umumnya gelombang akan pecah sebelum mencapai punggung.

Transpor sedimen sejajar pantai (*longshore transport*) terjadi pada daerah pantai yang langsung berbatasan dengan samudera. Transpor sedimen jenis ini dapat lebih mudah terlihat karena transpor sedimen jenis ini memberi pengaruh terhadap bangunan-bangunan pantai yang menjorok ke laut. Akibat adanya transpor sedimen sejajar pantai maka pada bangunan pantai yang menjorok ke laut akan terlihat perbedaan pada kedua sisi bangunan pantai tersebut. Pada satu sisi bangunan tersebut akan dijumpai proses sedimentasi sedangkan pada sisi lainnya terjadi proses erosi. Oleh karena itu dalam perencanaan untuk mendirikan

bangunan pantai harus diperkirakan seberapa besar pengaruh dari transpor sedimen sebagai fungsi dari gelombang dan arus (Triatmodjo, 1999).

C. Logam Berat

Logam adalah unsur alam yang dapat diperoleh dari laut, erosi batuan tambang, vulkanisme dan sebagainya (Clark, 1986). Umumnya logam-logam di alam ditemukan dalam bentuk persenyawaan dengan unsur lain, sangat jarang yang ditemukan dalam elemen tunggal. Menurut Hutagalung (1994) logam berat adalah kelompok logam yang memiliki densitas lebih besar dari 5 g/cm^3 .

Beberapa material yang terkonsentrasi di udara dan permukaan air mengalami oksidasi, radiasi ultraviolet, evaporasi dan polimerisasi. Jika tidak mengalami proses pelarutan, material ini akan saling berikatan dan bertambah berat sehingga tenggelam dan menyatu dalam sedimen. Logam berat yang diadsorpsi oleh partikel tersuspensi akan menuju dasar perairan, menyebabkan kandungan logam di air menjadi lebih rendah. Hal ini tidak menguntungkan bagi organisme yang hidup di dasar seperti kerang (*oyster*) dan kepiting karena partikel sedimen ini akan masuk ke dalam sistem pencernaannya (Ford, 1999).

Dalam perairan, logam berat dapat ditemukan dalam bentuk terlarut dan tidak terlarut. Logam berat terlarut adalah logam yang membentuk kompleks dengan senyawa organik dan anorganik, sedangkan logam berat yang tidak terlarut merupakan partikel-partikel yang berbentuk koloid dan senyawa kelompok metal yang teradsorpsi pada partikel-partikel yang tersuspensi (Razak, 1998).

Menurut Darmono (1995) sifat logam berat sangat unik, tidak dapat dihancurkan secara alami dan cenderung terakumulasi dalam rantai makanan melalui proses biomagnifikasi. Pencemaran logam berat ini menimbulkan berbagai permasalahan diantaranya:

1. Berhubungan dengan estetika (perubahan bau, warna dan rasa air).
2. Berbahaya bagi kehidupan tanaman dan binatang.
3. Berbahaya bagi kesehatan manusia.
4. Menyebabkan kerusakan pada ekosistem.

Unsur logam berat menyebabkan masalah pencemaran dan toksisitas.

Pencemaran yang dapat merusak lingkungan, biasanya berasal dari limbah yang sangat berbahaya dan memiliki toksisitas yang tinggi. Limbah industri merupakan salah satu sumber pencemaran logam berat yang potensial bagi perairan.

Pada umumnya logam berat yang terakumulasi pada sedimen tidak terlalu berbahaya bagi makhluk hidup di perairan, tetapi oleh adanya pengaruh kondisi akuatik yang bersifat dinamis seperti perubahan pH akan menyebabkan logam-logam yang terendapkan dalam sedimen terionisasi ke perairan. Hal inilah yang merupakan bahan pencemar dan akan memberikan sifat toksik terhadap organisme yang hidup bila ada dalam jumlah berlebih dan akan membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut. Sifat toksik logam berat dapat dikelompokkan menjadi 3 yaitu; toksik tinggi yang terdiri dari unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu dan Zn; toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni dan Co; toksik rendah terdiri dari unsur Mn dan Fe (Connel and Miller, 1995; Siaka, 1998).

D. Logam Al

Aluminium merupakan logam yang paling banyak di dunia, ditemukan dalam tanah, air dan udara. Sekitar 8 % kerak bumi terdiri dari aluminium. Elemen ini adalah elemen paling berlimpah yang secara alami terdapat di udara, tanah dan air.

Kebaradaan aluminium tidak hanya pada suplai air tapi juga kebanyakan makanan dan obat yang diproses. Terlalu banyak asupan aluminium dapat memberikan efek negatif yang dapat merusak otak (menyebabkan alzheimer), menyebabkan merusakkan DNA, disfungsi ginjal, serta diduga dapat memicu kanker payudara. Sumber aluminium yang dikhawatirkan antara lain kandungannya di dalam obat-obatan, seperti *antacids*, aspirin, obat anti diare, bedak bayi dan perangkat kosmetik (Tarigan, 2008).

Tabel 1. Sifat Fisik Logam Aluminium (Al)

Parameter	Kuantitas
Nomor atom	13
Densitas (g/cm ³)	2,7
Titik lebur (°C)	660,5
Titik didih (°C)	2431
Elektronegativitas	1,61
Kalor fusi (kJ/mol)	10,7
Kalor penguapan (kJ/mol)	290,8
Kapasitas panas (J/mol.K)	0,90
Konduktivitas termal (W/m K)	237

(Sunardi, 2006)

Aluminium terakumulasi di berbagai jaringan di dalam tubuh, termasuk otak, ginjal, hati, paru-paru, dan tiroid. Aluminium bersaing dengan kalsium dalam proses absorpsi sehingga dapat mengakibatkan mineralisasi tulang berkurang. Pada bayi hal ini menghambat pertumbuhan. Hal ini juga mengganggu penyerapan fosfor, seng dan selenium oleh tubuh. Potensi bahaya dari keracunan aluminium antara lain: dapat menyebabkan kerusakan otak, luka usus dan lambung, penyakit gastrointestinal, *Parkinson's Disease*, masalah kulit, retardasi mental pada bayi, gangguan belajar pada anak, penyakit hati, sakit kepala, mual mulas, sembelit, kurangnya energi dan perut kembung.

E. Logam Fe

Besi merupakan salah satu logam yang paling populer dalam kehidupan manusia, kelimpahan besi di kulit bumi cukup besar, pengolahannya relatif mudah dan murah, selain itu, Fe adalah salah satu logam golongan VIIIB yang mudah ditempa, mudah dibentuk, berwarna putih perak dan mudah dimagnetisasi pada suhu normal. Salah satu kelemahan besi adalah mudah mengalami korosi. Korosi menimbulkan banyak kerugian karena mengurangi umur pakai berbagai barang atau bangunan yang menggunakan besi atau baja, dapat saja karat dari besi ini juga mencemari lingkungan. Di alam, besi dapat ditemukan dalam bentuk hematit, pirit, dan magnetit. Secara kimia, besi merupakan logam yang cukup aktif, hal ini karena besi dapat bersenyawa dengan unsur-unsur seperti unsur-unsur halogen (fluorin, klorin, bromin, iodin), belerang, fosfor, karbon, oksigen dan silikon.

Tabel 2. Sifat Fisik Logam Besi (Fe)

Parameter	Nilai
Nomor atom	26
Massa atom (sma)	55,847
Densitas (g/cm ³)	7,674
Titik lebur (⁰ K)	1808
Titik didih (⁰ K)	3023
Kalor fusi (kJ/mol)	13,8
Kalor penguapan (kJ/mol)	349,5
Potensial ionisasi (volt)	7,87

(Sunardi, 2006)

Fe merupakan unsur esensial mikro enzim dan pembentuk Hemoglobin.

Toksisitas dari logam besi sendiri sering terjadi pada anak-anak, walau jarang menyebabkan kematian, namun cemaran dari logam besi dapat menyebabkan gangguan mental serius. Kejadian yang paling umum dialami pada keracunan Fe adalah pada proses pemberian Fe pada anak dalam bentuk vitamin/obat.

Mekanisme absorpsi dan sekaligus ekskresi Fe terjadi dalam usus halus. Fe diabsorpsi dalam bentuk feritin, bentuk feri ini mudah diabsorpsi daripada bentuk fero. Dalam darah, bentuk Fe-trivalen ditransfer ke hati dan limpa, dalam organ tersebut disimpan dalam bentuk feritin dan hemosiderin. Toksisitas terjadi bila Fe terakumulasi berlebihan. Asupan normal pada manusia sekitar 10-20 mg/Kg berat badan untuk tiap harinya. Toksisitas terjadi pada intake 1g/hari atau lebih. Toksisitas akut terjadi karena iritasi dalam saluran gastro-intestinal. Kematian terkait Fe sering terjadi pada anak usia 12-24 bulan, hal ini Disebabkan karena pemberian terlalu banyak suplemen vitamin pada kondisi sebelum melahirkan maupun sesudah melahirkan. Toksisitas Fe dapat menyebabkan permeabilitas

dengan pembuluh darah meningkat sehingga darah dapat keluar melalui jaringan kulit manusia (Juli, 1996).

F. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) adalah suatu metode pengukuran yang berdasarkan pada peristiwa serapan, fluoeresensi, atau emisi dari sinar elektromagnetik oleh atom atau ion. Dua daerah cahaya yang digunakan untuk pengamatan adalah sinar X dan sinar UV serta sinar tampak. Spektra atomik sinar ultraviolet didapatkan secara atomisasi, ialah dengan cara menguraikan senyawa kimia dari sampel menjadi ion dan diubah menjadi partikel atom.

Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) adalah suatu metode analisis yang digunakan untuk menentukan unsur-unsur di dalam suatu bahan dengan tingkat kepekaan, kecepatan, ketelitian, dan selektifitas yang tinggi sehingga dapat digunakan untuk menganalisis sampel dalam jumlah kecil dan zat konsentrasi rendah (Khopkar, 1990).



Gambar 2. Instrumen Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

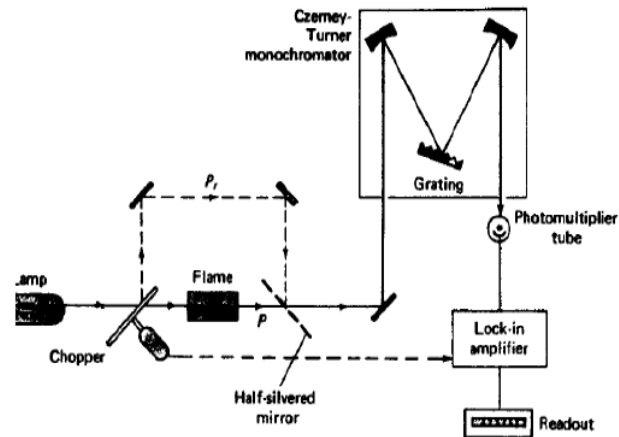
1. Prinsip Analisis Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri serapan atom adalah suatu metode yang digunakan untuk mendeteksi atom-atom logam dalam fase gas. Metode ini seringkali mengandalkan nyala untuk mengubah logam dalam larutan sampel menjadi atom-atom logam berbentuk gas yang digunakan untuk analisis kuantitatif dari logam dalam sampel (Rahman, 2006).

Spektrofotometri serapan atom (SSA) didasarkan pada absorpsi atom pada suatu unsur yang dapat mengabsorpsi energi pada panjang gelombang tertentu. Banyak energi sinar yang diabsorpsi berbanding lurus dengan jumlah atom yang mengabsorpsi. Atom terdiri atas inti atom yang mengandung proton bermuatan positif dan neutron berupa partikel netral, dimana inti atom dikelilingi oleh elektron bermuatan negatif yang memiliki tingkat energi berbeda. Jika energi diabsorpsi oleh atom, maka elektron yang berada paling luar (elektron valensi) akan tereksitasi dari keadaan dasar atau tingkat energi yang lebih rendah (*ground state*) ke keadaan tereksitasi yang memiliki tingkat energi yang lebih tinggi (*excited site*). Jumlah energi yang dibutuhkan untuk memindahkan elektron ke tingkat energi tertentu dikenal sebagai potensial eksitasi untuk tingkat energi itu. Pada waktu kembali ke keadaan dasar, elektron melepaskan energi panas atau energi sinar (Clark, 1986).

2. Instrumentasi

Suatu Spektrofotometer Serapan Atom terdiri dari : sumber radiasi, pembakar, monokromator, detektor dan pencatat seperti terlihat pada Gambar 3



Gambar 3. Skema Spektrofotometer Serapan Atom (Tarigan, 2008)

a. Sumber radiasi

Sumber radiasi yang digunakan harus memancarkan spektrum atom dari unsur yang ditentukan. Spektrum atom yang dipancarkan harus terdiri dari garis tajam yang mempunyai setengah lebar yang sama dengan garis serapan yang dibutuhkan oleh atom-atom dalam sampel. Sumber sinar yang umum dipakai adalah lampu katoda berongga (*hollow cathode lamp*). Untuk penentuan unsur apapun, lampu katoda berongga yang digunakan mempunyai sebuah katoda pemancar yang terbuat dari unsur yang sama (Basset et al 1994).

b. Nyala

Nyala digunakan untuk mengubah sampel berupa padatan atau cairan menjadi bentuk uap atomnya, dan juga berfungsi untuk atomisasi. Untuk spektroskopi nyala suatu persyaratan yang penting adalah bahwa nyala yang dipakai hendaknya menghasilkan temperatur lebih 2000°K. Konsentrasi atom-atom dalam bentuk gas dalam nyala, baik dalam

keadaan dasar maupun dalam keadaan tereksitasi, dipengaruhi oleh komposisi nyala. Komposisi nyala asetilen – udara sangat baik digunakan untuk lebih dari tiga puluh unsur sedangkan komposisi nyala propana – udara umumnya dipakai untuk logam yang mudah diubah menjadi uap atomik. Untuk logam seperti aluminium (Al) yang membentuk oksida, temperatur tinggi dari nyala nitrous-asetilen sangat perlu sehingga sensitivitas dijumpai bila nyala kaya akan asetilen.

c. *Nebulizer*

Tujuan sistem pembakar- pengabut adalah untuk mengubah larutan uji menjadi atom-atom dalam bentuk gas. Fungsi pengabut adalah menghasilkan kabut atau aerosol larutan uji. Larutan yang akan dikabutkan ditarik ke dalam pipa kapiler kemudian oleh semprotan udara ditiupkan melalui ujung kapiler, selanjutnya dialirkan gas bertekanan tinggi untuk menghasilkan aerosol yang halus. (Basset et al,1994)

d. *Monokromator*

Dalam spektroskopi serapan atom fungsi monokromator adalah untuk memisahkan garis resonansi dari semua garis yang tak diserap yang dipancarkan oleh sumber radiasi. Dalam kebanyakan instrumen komersial digunakan kisi difraksi karena sebaran yang dilakukan oleh kisi lebih seragam daripada yang dibuat oleh prisma dan akibatnya instrumen kisi dapat memelihara daya pisah yang lebih tinggi sepanjang jangka panjang gelombang yang lebih besar (Braun, 1982).

e. Detektor

Detektor pada spektrofotometer absorpsi serapan atom berfungsi mengubah intensitas radiasi yang datang menjadi arus listrik. Pada SSA yang umum dipakai sebagai detektor adalah tabung penggandaan foton (PMT = *Photo Multiplier Tube Detector*) (Mulja, 1977).

Pada Spektrofotometri Serapan Atom, terdapat beberapa instrumen yang spesifik terhadap atom tertentu seperti tipe nyala, lebar celah dan penggunaan lampu katoda berongga dimana pada analisis antara satu atom dengan atom lainnya terkadang berbeda, terlebih lagi pada panjang gelombang, dimana setiap atom memiliki panjang gelombang yang berbeda. Kondisi parameter Spektrofotometri Serapan Atom untuk logam Al dan Fe ditampilkan pada Tabel 3 :

Tabel 3. Kondisi parameter SSA untuk logam Al dan Fe

No.	Parameter	Logam	
		Al	Fe
1.	Panjang Gelombang	309,3 nm	248,3 nm
2.	Tipe Nyala	nitrogen-udara	asetilen-udara
3.	Lebar Celah	0,7 nm	0,2 nm
4.	Lampu Katoda	25 mA	7,0 mA

(Tarigan, 2008)

3. Gangguan-Gangguan pada Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Menurut Ismono (1984) beberapa gangguan yang sering terjadi pada SSA adalah sebagai berikut:

a. Gangguan yang berasal dari matriks sampel

Gangguan ini mengakibatkan mengendapnya unsur-unsur yang dianalisis sehingga jumlah atom yang mencapai nyala lebih sedikit dari pada yang sesuai dengan konsentrasi unsur yang bersangkutan dalam sampel. Jumlah atom yang mencapai nyala dipengaruhi oleh berbagai sifat fisik larutan, antara lain adalah tegangan permukaan, berat jenis dan tekanan uap pelarut. Untuk mengatasi gangguan ini maka perlu diusahakan agar sifat fisik larutan cuplikan sama dengan larutan standar.

b. Gangguan kimia

Gangguan ion disebabkan karena terhambatnya pembentukan atom-atom netral dari unsur yang analisis pada tingkat energi dasar, hal ini terjadi karena:

1. Pembentukan senyawa-senyawa yang bersifat refraktori seperti Ca-fosfat, fosfat, silikat, aluminat dan oksida dari logam alkali tanah dan Mg. Untuk mengatasi gangguan ini dapat dilakukan dengan berbagai cara, antara lain adalah
 - Menggunakan nyala yang lebih tinggi suhunya, karena senyawa yang bersifat refraktori dapat terurai pada suhu yang tinggi.
 - Penambahan unsur penyangga kepada cuplikan yang akan dianalisis. Unsur penyangga ini misalnya Sr atau La yang akan mengikat gugus yang mengganggu (aluminat, fosfat, silikat dan sebagainya). Sehingga unsur yang akan dianalisis tidak akan diikat oleh gugus ini. Dengan demikian unsur yang dianalisa dapat teratomisasi dengan sempurna meskipun di dalam nyala yang suhunya lebih rendah.

- Mengekstraksi unsur yang akan dianalisis, terutama cuplikan-cuplikan yang sangat kompleks.
2. Ionisasi atom pada tingkat dasar yang akan mengganggu pengukuran absorbansi atom-atom netral unsur yang akan dianalisis, karena ion suatu unsur mempunyai suatu spektrum serapan atom netral. Untuk mengurangi gangguan ini, suhu nyala yang digunakan harus serendah mungkin dimana atomisasi masih dapat berlangsung secara sempurna. Disamping itu juga ditambahkan unsur lain yang mempunyai potensial lebih rendah daripada unsur yang dianalisis. Contoh unsur penyangga adalah Sr dan La pada penempatan kalsium juga terdapat fosfat.
 3. Gangguan oleh serapan bukan atom yang berarti bahwa penyerapan cahaya dari lampu katoda berongga dan bukan oleh atom-atom netral melainkan oleh molekul-molekul, hal ini terutama akan terjadi apabila konsentrasi cuplikan tinggi dan juga bila suhu nyala kurang tinggi. Cara mengatasi gangguan ini yaitu dengan menggunakan nyala api yang suhunya lebih tinggi dan mempercepat konsentrasi molekuler dari larutan cuplikan.

G. Teknik Sampling

Menurut Setiawan (2005) teknik sampling berdasarkan peluang pemilihannya, dibagi menjadi dua golongan utama, yaitu:

1. Sampling Non Probabilitas :

Pada saat melakukan pemilihan satuan sampling tidak dilibatkan unsur peluang, sehingga tidak diketahui besarnya peluang sesuatu unit sampling terpilih ke dalam sampel. Sampling tipe ini tidak boleh dipakai untuk menggeneralisasi hasil penelitian terhadap populasi, karena dalam penarikan sampel sama sekali tidak ada unsur probabilitas. Dalam analisis selanjutnya hanya diperkenankan menggunakan analisis statistika deskriptif, dan tidak boleh memakai alat analisis statistika inferensial, baik yang termasuk kelompok statistika parametrik maupun non parametrik, dikarenakan statistika inferensial pada prinsipnya juga harus melibatkan unsur probabilitas ketika kita melakukan pengambilan sampel.

Termasuk Sampling Non Probabilitas antara lain:

- a. *Haphazard Sampling* : Satuan sampling dipilih sembarangan atau seadanya, tanpa perhitungan apapun tentang derajat kerepresentatifannya.
- b. *Snowball Sampling* : Satuan sampling dipilih atau ditentukan berdasarkan informasi dari responden sebelumnya.
- c. *Purposive Sampling* : Disebut juga *Judgment Sampling*. Satuan sampling dipilih berdasarkan pertimbangan tertentu dengan tujuan untuk memperoleh satuan sampling yang memiliki karakteristik yang dikehendaki.

2. Sampling Probabilitas :

Dikenal pula dengan nama *Random Sampling*. Pada saat memilih unit sampling sangat diperhatikan besarnya peluang satuan sampling untuk terpilih ke dalam sampel, dan peluang itu tidak boleh sama dengan nol. Sampling tipe ini bisa

dipakai untuk melakukan generalisasi hasil penelitian terhadap populasi walaupun data yang didapat hanya berasal dari sampel. Analisis tidak hanya menggunakan statistika deskriptif, juga bisa memakai statistika inferensial baik yang termasuk kelompok statistika parametrik maupun non parametrik. Termasuk Sampling Probabilitas antara lain:

- a. *Simple Random Sampling* : Satuan sampling dipilih secara acak. Peluang untuk terpilih harus diketahui besarnya, dan untuk tiap satuan sampling besarnya harus sama.
- b. *Stratified Random Sampling* : Populasi dibagi ke dalam sub populasi (strata), dengan tujuan membentuk sub populasi yang didalamnya membentuk satuan-satuan sampling yang memiliki nilai variabel yang tidak terlalu bervariasi (relatif homogen). Selanjutnya dari setiap strata dipilih sampel melalui proses *simple random sampling*.
- c. *Cluster Random Sampling* : Populasi dibagi ke dalam satuan-satuan sampling yang besar, disebut *Cluster*. Berbeda dengan pembentukan strata, satuan sampling yang ada dalam tiap kluster harus *relatif heterogen*. Pemilihan dilakukan beberapa tingkat: (1) Memilih kluster dengan cara *simple random sampling*. (2) Memilih satuan sampling dalam kluster. Jika pemilihan dilakukan lebih dari 2 kali disebut *Multi-stage Cluster Sampling*.

H. Validasi Metode

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. Parameter validasi metode antara lain :

1. Limit Deteksi

Batas deteksi atau limit deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan. Limit deteksi dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$Q = 3 \times SD \quad (1)$$

Keterangan : Q : LoD (limit deteksi)

K : 3

SD : simpangan baku respon analitik dari blanko

2. Presisi (Keterulangan)

Presisi merupakan ukuran drajat keterulangan dari metode analisis yang memberikan hasil yang sama pada beberapa perulangan, dinyatakan sebagai relatif standar deviasi (RSD) dan simpangan baku (SD). Metode dengan presisi yang baik ditunjukkan dengan perolehan relatif standar memenuhi persyaratan horwitz. Menurut Siaka (1998) simpangan baku (SD) dan relatif standar deviasi (RSD) dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

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

Keterangan : SD : Standar Deviasi (simpangan baku)
 x : Konsentrasi hasil analisis
 n : Jumlah pengulangan analisis
 \bar{x} : Konsentrasi rata-rata hasil analisis

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

Keterangan : RSD : Relatif standar deviasi
 \bar{x} : Konsentrasi rata-rata hasil analisis
SD : Standar deviasi

Menurut Rivai (2012) nilai RSD yang masih dapat diterima adalah nilai RSD yang mengikuti persamaan Horwitz:

$$RSD = 2^{(1-0,5 \log C)} \quad (4)$$

Dimana C merupakan konsentrasi yang dinyatakan sebagai fraksi desimal.

3. Akurasi (Kecermatan)

Akurasi adalah suatu kedekatan kesesuaian antara hasil suatu pengukuran dan nilai benar dari kuantitas yang diukur atau suatu pengukuran posisi yaitu seberapa dekat hasil pengukuran dengan nilai benar yang diperkirakan. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Persen perolehan kembali dapat ditentukan dengan persamaan berikut (AOAC, 1993)

$$\% \text{perolehan kembali} = \frac{(C_F - C_A)}{C_A^*} \times 100\% \quad (5)$$

Keterangan : C_F : Konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran
 C_A : Konsentrasi sampel sebenarnya
 C_A^* : Konsentrasi analit yang ditambahkan

4. Linieritas

Linieritas adalah kemampuan metode analisis yang memberikan respon baik secara langsung maupun dengan bantuan transformasi matematika, menghasilkan suatu hubungan yang proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel (Harmita, 2004).