PERBANDINGAN METODE DESTRUKSI PADA ANALISIS Pb DALAM RAMBUT DENGAN AAS

skripsi

disajikan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

Program Studi Kimia

oleh

Ervina Nur Hidayati

4311409063

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2013

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi dengan judul "Perbandingan Metode Dekstruksi pada Analisis Pb dalam Rambut dengan AAS" telah disetujui oleh dosen pembimbing untuk diajukan ke sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.

Semarang, 16 Juli 2013

Pembimbing I	Pembimbing II
Muhamad Alauhdin, S.Si, M.Si	Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si
NIP. 198101082005011002	NIP. 196904041994021001

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

Perbandingan Metode Destruksi pada Analisis Pb dalam Rambut dengan AAS

disusun oleh

nama : Ervina Nur Hidayati

NIM : 4311409063

telah dipertahankan di hadapan sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang pada tanggal 08 Juli 2013.

Panitia Ujian :

Ketua

Prof. Dr. Wiyanto, M.Si
NIP 19631012 198803 1 001

Sekretaris

Dra. Woro Sumarni, M.Si
NIP 19650723 199303 2 001

Ketua Penguji

Drs. Wisnu Sunarto, M.Si.
NIP. 195207291984031001

Anggota Penguji/
Pembimbing Utama

Muhamad Alauhdin, M.Si
NIP. 198101082005011002

Anggota Penguji/
Pembimbing Pendamping

Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si
NIP. 196904041994021001

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa yang tertulis dalam Skripsi ini benar-benar hasil karya sendiri, bukan jiplakan dari karya orang lain, baik sebagian maupun seluruhnya. Pendapat atau temuan orang lain yang terdapat dalam Skripsi ini dikutip atau dirujuk berdasarkan kode etik ilmiah.

Semarang, 16 Juli 2013

Penyusun,

Ervina Nur Hidayati
NIM. 4311409063

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

Motto:

I asked for strength……,
And Allah gave me difficulties to make me strong.

I asked for wisdom…..,
And Allah gave me problem to solve.

I asked for prosperity….,
And Allah gave me brain and brawn to work.

I asked for courage…..,
And Allah gave me danger to overcome.

I asked for love….,
And Allah gave me troubled people to help.

I asked for favors…..,
And Allah gave me opportunities.

When I think of giving up, I always remember, Allah will not give trials beyond my ability, Allah was just testing my patience. I deeply believe, sometimes Allah gave me nothing I wanted
But Allah always gave me everything I need, at last, present and future
……..Thank You Allah…….

Persembahan:

Dari hati terdalam, karya kecil ini kupersembahkan pada :
Ibu dan Bapak untuk setiap lantunan doa, kesabaran dan kasih sayang yang tak henti.
Mbakku dan segenap keluarga besarku untuk segala bentuk perhatian dan cinta.
Sahabat-sahabatku di BL untuk semangat dan motivasi yang diberikan.
Big Family of Chemistry '09 untuk pengalaman berharga.
Terimakasih untuk segalanya.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN UNNES

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur penulis haturkan kepada Allah SWT atas limpahan rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi dengan judul ”Perbandingan Metode Destruksi pada Analisis Pb dalam Rambut dengan AAS“.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu, baik dalam penelitian maupun penyusunan skripsi ini. Ucapan terima kasih terutama disampaikan kepada:

1. Rektor Universitas Negeri Semarang
2. Dekan FMIPA UNNES untuk arahan dan bimbingan sehingga skripsi ini dapat terselesaikan.
3. Ketua Jurusan Kimia, FMIPA UNNES untuk petunjuk dan arahan sehingga Skripsi ini dapat terselesaikan.
4. Bapak Muhamad Alauhdin, M.Si., Dosen Pembimbing I untuk masukan dan arahan dalam penyusunan Skripsi ini.
5. Bapak Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si., Pembimbing II yang telah memberikan ilmu, petunjuk, bimbingan dengan sabar dalam pelaksanaan penelitian dan penyusunan Skripsi ini.
6. Bapak Drs. Wisnu Sunarto, M.Si., Penguji utama yang telah memberikan pengarahan, kritikan membangun sehingga skripsi ini menjadi lebih baik.
7. Bapak Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA UNNES yang telah memberikan bekal ilmu kepada penulis.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

8. Segenap karyawan dan staf laboratorium untuk bantuan tenaga maupun pikiran, diskusi selama penelitian.
9. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu, yang telah membantu dalam penelitian, penyusunan skripsi dan segala hal kepada penulis.

Demikian ucapan terima kasih dari penulis, mudah-mudahan Skripsi ini dapat bermanfaat dan dapat memberikan kontribusi positif bagi khazanah perkembangan ilmu pengetahuan khususnya dalam bidang katalis dan katalisis.

Semarang, 16 Juli 2013

Penulis

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

ABSTRAK

Ervina Nur Hidayati. 2013. *Perbandingan Metode Destruksi pada Analisis Pb dalam Rambut dengan AAS*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Utama Muhamad Alauhdin, M.Si. dan Pembimbing Pendamping Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si.

Kata kunci: Analisis Pb, Rambut, Metode destruksi, Validasi Metode, AAS

Telah dilakukan uji banding terhadap dua metode destruksi basah untuk penentuan kadar timbal (Pb) dalam rambut. Destruksi basah yang pertama menggunakan campuran HNO_3, $HClO_4$, dan H_2SO_4, sedangkan yang kedua menggunakan campuran HNO_3 dan $HClO_4$. Analisis kandungan timbal hasil destruksi dilakukan dengan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS). Untuk menentukan metode destruksi yang lebih valid dilakukan validasi metode yang meliputi uji akurasi, presisi, dan linearitas serta penentuan LoD dan LoQ. Uji presisi dilakukan dengan menghitung persen *recovery*, yaitu 115% untuk metode destruksi pertama dan 103% untuk metode yang kedua. Hasil uji presisi untuk metode pertama dan kedua berturut-turut 15% dan 11%. Sementara itu, linearitas kurva standar diperoleh sebesar 0,9983 dengan LoD dan LoQ berturut-turut 0,463 ppm dan 1,546 ppm. Perhitungan konsentrasi Pb dalam sampel rambut hasil dari kedua metode destruksi pertama dan kedua berturut-turut 0,915 ppm dan 2,44 ppm. Hasil ini lebih tinggi dari LoD namun lebih rendah dari LoQ untuk hasil destruksi metode pertama. Berdasarkan hasil analisis dapat disimpulkan bahwa metode destruksi kedua lebih baik daripada metode kedua.

PERPUSTAKAAN
UNNES

ABSTRACT

Ervina Nur Hidayati. 2013. *Comparative Study of Destruction Methods on the determination of Pb in Hair using AAS.* Thesis, Department of Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences Semarang State University. Supervisor I: Muhamad Alauhdin, M.Si. and Supervisor II: Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si.

Keywords: Analysis of Pb, Hair, Destruction Method, Validation Method, AAS

Comparative study of two wet destruction methods for the determination of lead (Pb) content in hair has been conducted. The first destruction method was done using a mixture of HNO_3, $HClO_4$, and H_2SO_4. While the second one using a mixture of HNO_3 and $HClO_4$. The lead content of destruction products were determined by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). To examine a more valid method, a series of validation test was done which include accuracy, precision, and linearity as well as the determination of LoD and LoQ. Precision test was done by calculating the percent recovery, which is 115% for the first destruction method and 103% for the second one. Precision results for the first and second method are 15% and 11% respectively. Meanwhile, the linearity of standard curve obtained 0.9983 with LoD and LoQ are 0,463 ppm and 1,546 ppm respectively. Calculation of the concentration of Pb in hair samples from both destruction methods are 0.915 ppm and 2.44 ppm for the first and the second method respectively. This result is higher than the LoD but lower than the LoQ for destruction result of the first method. Based on the data above, it can be concluded that the destruction of the second method is better than the second method.

PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN JUDUL i
PERSETUJUAN PEMBIMBING ii
PENGESAHAN iii
PERNYATAAN iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN v
KATA PENGANTAR vi
ABSTRAK viii
ABSTRACT ix
DAFTAR ISI x
DAFTAR GAMBAR xii
DAFTAR TABEL xiii
DAFTAR LAMPIRAN xiv

BAB I PENDAHULUAN
1.1 Latar Belakang Masalah 1
1.2 Permasalahan 3
1.3 Tujuan Penelitian 4
1.4 Manfaat Penelitian 4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA
2.1 Timbal (Pb) 5
2.1.1 Sifat Timbal 5
2.1.2 Bahaya Timbal 6
2.2 Akumulasi Timbal dalam Tubuh 7
2.3 Analisis Logam Berat dengan AAS 10
2.4 Preparasi Sampel 13
2.4.1 Destruksi Basah 13
2.4.2 Destruksi Kering 14

2.5 Validasi Metode 16
2.5.1 Uji Akurasi (Ketepatan) 16
2.5.2 Uji Presisi 17
2.5.3 Uji Linieritas 19
2.5.4 Limit Deteksi (LoD) 20
2.5.5 Limit Kuantitasi (LoQ) 21
BAB III METODE PENELITIAN
3.1 Sampel Penelitian 22
3.2 Variabel Penelitian 22
3.3 Alat dan Bahan 23
3.4 Prosedur Kerja 23
3.5 Analisis Data 27
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN
4.1 Destruksi Sampel Rambut 28
4.2 Uji Akurasi (Ketepatan) 30
4.3 Penentuan Limit Deteksi, Penentuan Limit Kuantitasi dan Uji Linieritas 32
4.4 Uji Presisi 36
BAB V PENUTUP
5.1 Simpulan 40
5.2 Saran 41
DAFTAR PUSTAKA 42
LAMPIRAN 45

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 2.1. Akumulasi timbal dalam tubuh manusia 8
2.2. Komponen-komponen Spektrofotometer Serapan Atom (AAS). 11
4.1. Kurva kalibrasi larutan standar timbal (Pb) 33
4.2. Rentang yang disyaratkan pada pengukuran analitis 37

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 4.1. Hasil uji *recovery* 31
4.2. Hasil uji LoD dan LoQ 33
4.3. Hasil uji presisi 36

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

Lampiran 1. Analisis data uji *recovery* 45
2. Analisis data uji presisi 51
3. Analisis data uji LoD 55
4. Analisis data uji LoQ 56

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Pertambahan jumlah kendaraan bermotor yang sangat pesat memberikan dampak negatif sebagai konsekuensi dari emisi yang dihasilkan. Kendaraan bermotor merupakan penyumbang utama dari seluruh emisi racun di udara. Penggunaan bahan bakar pada kendaraan bermotor dengan bilangan oktan yang tinggi dapat mengurangi ketukan pada mesin saat proses pembakaran bensin. Memang bila angka oktan tidak memadai, maka ketukan yang terjadi dapat merusak mesin atau mengurangi kinerja dan efisiensi mesin. Salah satu cara untuk menaikan bilangan oktana dari suatu bahan bakar adalah dengan menambahkan $Pb(C_2H_2)_4$, *Tetra Ethyl Lead* (TEL), ke dalam bahan bakar tersebut. Namun usaha menaikan bilangan oktana dengan menambahkan TEL akan mengakibatkan gas buang mengandung timbal yang beracun dan merusak lingkungan.

Timbal (Pb) masuk ke dalam tubuh melalui berbagai cara dan akan terakumulasi dalam organ-organ tubuh. Walaupun tubuh dapat mengekskresi timbal, namun hal itu tidak sebanding dengan absorbsinya sehingga dapat menimbulkan efek negatif baik akut maupun kronis. Timbal yang diabsorsi diangkut oleh darah ke organ-organ tubuh sebanyak 95%. Pb dalam darah diikat oleh eritrosit, yang dibagi menjadi dua yaitu ke jaringan lunak (sumsum tulang, sistim saraf, ginjal, hati) dan ke jaringan keras (tulang, kuku, rambut, gigi) (Palar, 1994) . Gigi dan tulang panjang mengandung Pb yang lebih banyak dibandingkan tulang lainnya. Pada gusi dapat terlihat *lead line* yaitu pigmen

berwarna abu abu pada perbatasan antara gigi dan gusi (Goldstein & Kipen, 1994). Hal itu merupakan ciri khas keracunan Pb. Pada jaringan lunak sebagian Pb disimpan dalam aorta, hati, ginjal, otak, dan kulit. Timbal yang ada di jaringan lunak bersifat toksik.

Kadar Pb dalam rambut merupakan salah satu indikator terakumulasinya logam Pb dalam tubuh. Pada rambut terdapat gugusan-gugusan sulfhidril (- SH) dan disulfida sistin (- S - S -) yang mampu mengikat logam berat yang masuk ke dalam tubuh. Mengingat senyawa sulfida mudah terikat oleh logam berat, maka bila logam berat masuk ke dalam tubuh, logam-logam tersebut akan terikat oleh senyawa sulfida dalam rambut (Pettrucci, 1982). Jumlah logam pada rambut berkorelasi dengan jumlah logam yang diabsorpsi oleh tubuh. Oleh karena itu rambut dapat dipakai sebagai bahan biopsi (Toribara & Jackson, 1982). Hasil penelitian Saeni (1997) menunjukkan bahwa kandungan timbal dalam rambut sebanding dengan kadar timbal dalam air minum dan sayuran yang dikonsumsi. Semakin tinggi kadar timbal dalam air minum dan sayuran yang dikonsumsi, maka semakin tinggi kadar timbal dalam rambut orang yang mengkonsumsi.

Validasi metode merupakan salah metode yang cukup penting dalam suatu analisis, karena dapat membuktikan kehandalan suatu metode dari suatu prosedur yang digunakan. Validasi metode analisis logam Pb dapat dilakukan dengan beberapa parameter, yaitu: akurasi (ketepatan), uji sensitivitas (presisi), uji linieritas, *Limit of Detection* (LoD), serta uji lapang (Wegscheider, 1996).

Terdapat dua cara preparasi sampel yang dapat dilakukan dalam analisis Pb pada rambut. Preparasi sampel yang dapat dilakukan yaitu dengan metode

dekstruksi kering (*dry ashing*) atau dekstruksi basah (*wet digestion*). Ada tiga macam cara kerja dekstruksi basah dapat dilakukan, yaitu: Dekstruksi basah menggunakan HNO_3 dan H_2SO_4, dekstruksi basah menggunakan HNO_3, H_2SO_4 dan $HClO_4$, serta dekstruksi basah menggunakan HNO_3, H_2SO_4 dan H_2O_2 (Apriyanto, A., 1989).

Berdasarkan latar belakang di atas akan dilakukan penelitian mengenai perbandingan metode destruksi pada analisis Pb dalam rambut dengan AAS. Hal ini diperlukan untuk mengetahui metode yang valid pada analisis Pb dalam sampel rambut dengan AAS.

1.2 Permasalahan

Berdasarkan uraian pada latar belakang, permasalahan yang akan diselesaikan dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana perbandingan hasil analisis Pb dalam rambut jika menggunakan metode destruksi basah dengan HNO_3; $HClO_4$; H_2SO_4 dan destruksi basah dengan HNO_3; $HClO_4$?
2. Bagaimana validitas metode analisis logam Pb dalam sampel rambut dengan menggunakan AAS jika menggunakan metode destruksi basah menggunakan HNO_3, $HClO_4$ dan H_2SO_4 dengan destruksi basah menggunakan HNO_3 dan $HClO_4$?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah:

1. Untuk mengetahui perbandingan hasil analisis Pb dalam rambut jika menggunakan metode destruksi basah dengan HNO_3; $HClO_4$; H_2SO_4 dan destruksi basah dengan HNO_3; $HClO_4$
2. Untuk mengetahui validitas metode analisis logam Pb dalam sampel rambut dengan menggunakan AAS jika menggunakan metode destruksi basah menggunakan HNO_3, $HClO_4$ dan H_2SO_4 dengan destruksi basah menggunakan HNO_3 dan $HClO_4$.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan mampu :

1. Memberikan informasi tentang perbandingan hasil analisis Pb dalam rambut jika menggunakan metode destruksi basah dengan HNO_3; $HClO_4$; H_2SO_4 dan destruksi basah dengan HNO_3; $HClO_4$
2. Memberikan informasi tentang validitas metode analisis logam Pb dalam sampel rambut dengan menggunakan AAS jika menggunakan metode destruksi basah menggunakan HNO_3, $HClO_4$ dan H_2SO_4 dengan destruksi basah menggunakan HNO_3 dan $HClO_4$
3. Memberikan masukan kepada *scientist* untuk menggunakan metode destruksi yang lebih baik dalam analisis Pb pada rambut dengan AAS.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Timbal (Pb)

Timbal atau dalam keseharian lebih dikenal dengan nama timah hitam, dalam bahasa ilmiahnya adalah *plumbum* dan disimbolkan dengan Pb. Timbal adalah logam yang berwarna abu-abu kebiruan mengkilat, dengan rapatan yang tinggi (11,48 gr/mL pada suhu kamar). Timbal memiliki nomor atom 82, berat atom 207,2, jari-jari atom 1,75 A° dan jari-jari ion (4 ± 0,76) A°. Mempunyai nomor atom (NA) 82 dengan bobot atau berat (BA) 207, bersifat lunak, dengan titik leleh 328ºC dan titik didih 174ºC. Pada suhu 550 – 600 ºC timbal menguap dan bereaksi dengan oksigen dalam udara membentuk timbal oksida. Timbal merupakan kelompok logam–logam golongan IV – A pada tabel periodik unsur kimia. Partikel timbal mempunyai ukuran 0,045-0,33 μm (Widowati, 2008).

2.1.1. Sifat Timbal

Timbal bersifat lentur, mudah dimurnikan dari pertambangan, timbal sangat rapuh dan mengkerut pada pendinginan, sulit larut dalam air dingin, air panas dan air asam. Timbal dapat larut dalam asam nitrit, asam asetat dan asam sulfat pekat. Bentuk oksidasi yang paling umum adalah timbal (II) dan senyawa organometalik yang terpenting adalah timbal tetra etil (TEL: *Tetra Ethyl Lead*), timbal tetra metil (TML : *Tetra Methyl Lead*) dan timbal stearat (Saryan dan Zenz, 1994).

Timbal merupakan logam yang tahan terhadap korosi atau karat, sehingga sering digunakan sebagai bahan *coating* (Palar, 2004). Timbal mempunyai titik lebur yang rendah sehingga mudah digunakan dan murah biaya operasionalnya selain itu timbal mudah dibentuk karena lunak, bila dicampur dengan logam lain membentuk logam campuran yang lebih bagus dari pada logam murninya. Kepadatan timbal melebihi logam lainnya.

2.1.2. Bahaya Timbal

Pb pada gasoline (bensin) memiliki dampak negatif terhadap lingkungan hidup termasuk kepada kesehatan manusia, salah satunya yaitu penyebab potensi terhadap peningkatan akumulasi kandungan Pb dalam darah. Efek hematotoksisitas Pb adalah menghambat aktifitas Enzim δ-aminolevulinat dehydrogenase *(δ-aminolevulinic acid dehydrogenase = δ-ALAD)* dalam eritroblas sumsum tulang dan eritrosit pada sintesis heme.

Gejala dari dampak keterpaparan timbal secara akut maupun kronis secara visual akan muncul. Keterpaparan timbal secara akut melalui udara yang terhirup akan menimbulkan gejala rasa lemah, lelah, gangguan tidur, sakit kepala, nyeri otot dan tulang, sembelit, nyeri perut, dan kehilangan nafsu makan sehingga dapat menyebabkan anemia.

Dampak kronis dari keterpaparan timbal diawali dengan kelelahan, kelesuan, irritabilitas, dan gangguan gastrointestinal. Keterpaparan yang terus-menerus pada sistem syaraf pusat menunjukkan gejala insomnia (susah tidur), bingung atau pikiran kacau, konsentrasi berkurang, dan gangguan ingatan. Beberapa gejala lain yang diakibatkan keterpaparan timbal secara kronis di

antaranya adalah kehilangan libido, infertilitas pada laki-laki, gangguan menstruasi, serta aborsi spontan pada wanita. (Naria, 2005). Selain itu, timbal juga dikenal sebagai penghambat sterilitas, keguguran, dan kematian janin (Piotrowski & Coleman, 1980).

Timbal dapat merusak kesehatan dengan berbagai cara seperti pengurangan sel-sel darah merah, penurunan sintesis hemoglobin dan penghambatan sintesis heme yang menimbulkan anemia. Secara umum mekanisme timbulnya anemia akibat Pb dijelaskan oleh Soedigdo (1981) yaitu akibat terbentuknya senyawa Pb dengan enzim. Kompleks yang terbentuk menjadi tidak aktif, yang berakibat terhambatnya sintesis darah merah (Hb) dan menimbulkan anemia.

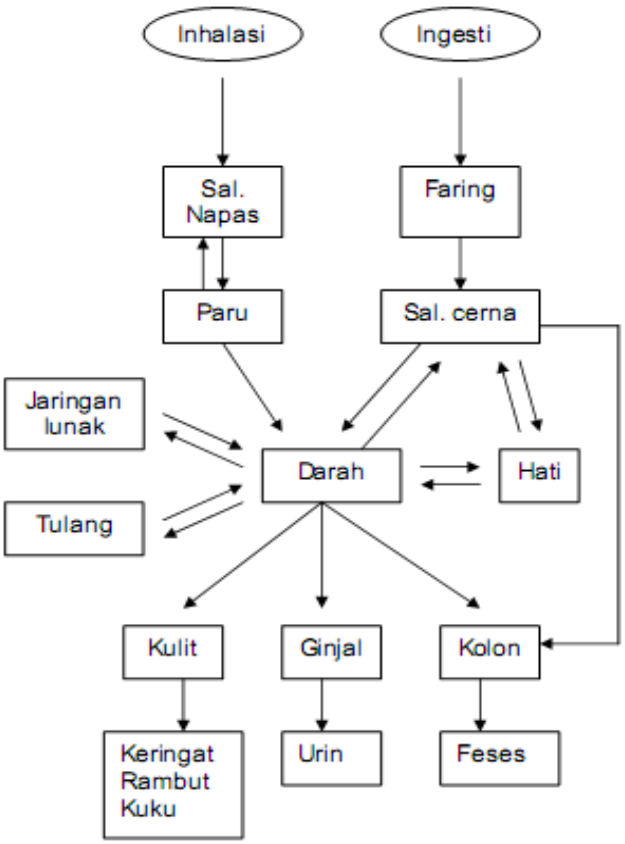
2.2 Akumulasi Timbal dalam Tubuh

Saluran pernafasan merupakan jalur masuk Pb terbesar ke dalam tubuh manusia. Prosentase Pb pada udara yang terhirup akan mencapai darah diperkirakan sekitar 30% sampai 40% (rata-rata 37%) tergantung pada ukuran partikel, daya larut, volume pernafasan, variasi psikologis individu dan kondisi psikologis yang mempengaruhi penyerapan paru-paru (Saryan & Zenz, 1994).

Pb juga dapat masuk melalui saluran pencernaan, terutama pada anak-anak dan orang dewasa dengan kebersihan perorangan yang kurang baik. Absorbsi Pb udara pada saluran pernafasan ± 40% dan pada saluran pencernaan ± 5-10%, kemudian Pb didistribusikan ke dalam darah ± 95% terikat pada sel darah merah, dan sisanya terikat pada plasma. Sebagian Pb disimpan pada jaringan lunak dan tulang. Ekskresi terutama melalui ginjal dan saluran pencernaan.

Timbal adalah logam berat yang dapat menyebabkan keracunan dan terakumulasi dalam tubuh manusia. Mekanisme masuknya timbal ke dalam tubuh manusia dapat melalui sistem pernafasan, oral, ataupun langsung melalui permukaan kulit. Timbal yang diabsorsi dalam tubuh sebanyak 95% diikat oleh eritrosit kemudian diangkut oleh darah ke organ-organ tubuh dan kemudian akan disimpan dalam jaringan lunak (sumsum tulang,sistim saraf, ginjal, hati) serta jaringan keras (tulang, kuku, rambut, gigi).

Akumulasi Timbal dalam tubuh manusia dapat dilihat pada Gambar 1.

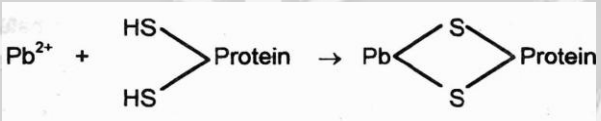


Gambar 2.1. Akumulasi timbal dalam tubuh manusia
(Sumber: Saryan & Zenz, 1994)

Timbal bersirkulasi dalam darah setelah diabsorpsi dari usus, terutama berhubungan dengan sel darah merah (eritrosit). Pertama didistribusikan ke dalam

jaringan lunak dan berinkorporasi dalam tulang, gigi dan rambut untuk dideposit (Naria, 2005).

Kadar Pb dalam rambut merupakan salah satu indikator terakumulasinya logam Pb dalam tubuh. Rambut adalah bagian tubuh dari makhluk hidup yang banyak mengandung protein struktural yang tersusun oleh asam-asam amino sistin yang mengandung ikatan disulfida (- S - S -) dan sistein yang mengandung gugus sulfhidril (- SH) yang berkemampuan mengikat logam-logam berat yang masuk ke dalam tubuh. Secara umum mekanisme timbulnya anemia akibat Pb dijelaskan oleh Soedigdo (1981) yaitu akibat terbentuknya senyawa Pb dengan enzim. Kompleks yang terbentuk menjadi tidak aktif, yang berakibat terhambatnya sintesis darah merah (Hb) dan menimbulkan anemia, dengan reaksi:



Mengingat logam berat mempunyai afinitas tinggi terhadap senyawa sulfida, seperti gugus sulfhidril dan disulfida, maka ion-ion logam berat dapat terjerat pada gugus ini, sehingga enzim menjadi tidak aktif.

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi kerentanan tubuh terhadap logam berat, khususnyas Pb adalah nutrisi, kehamilan, dan umur (Hamid, 1991). Kekurangan gizi akan meningkatkan kadar Pb yang bebas dalam darah. Fergusson (1991) menyatakan bahwa kadar Ca dan Fe yang tinggi dalam makanan akan menurunkan penyerapan Pb dan sebaliknya bila tubuh kekurangan Ca dan Fe, penyerapan Pb akan meningkat. Dinyatakan juga bahwa defisiensi Fe dan P akan mengakibatkan gangguan ekskresi Pb dari tulang, sehingga meningkatkan

kadarnya pada jaringan lunak dan menyebabkan hemotoksisitas. Kadar Pb yang normal pada rambut adalah 20 µg/g, sedangkan pada kadar Pb dalam rambut lebih dari 40 µg/g sudah menunjukkan keracunan kronis.

2.3 Analisis Logam Berat dengan AAS

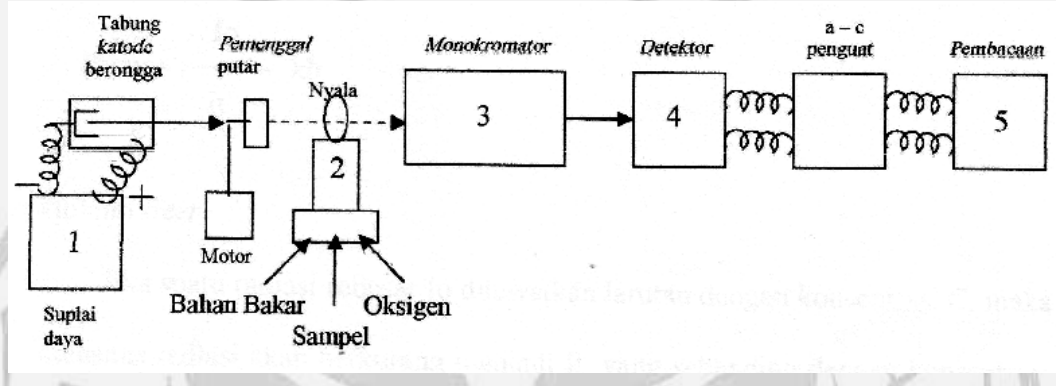
Analisis kadar logam berat seperti Pb, Cu, dan Cd dapat dilakukan dengan metode *Atomic Absorbtion Spectrophotometer* (AAS). Pemilihan metode spektrometri serapan atom karena mempunyai sensitifitas tinggi, mudah, murah, sederhana, cepat, dan cuplikan yang dibutuhkan sedikit (Supriyanto, dkk., 2007). Analisis menggunakan AAS juga lebih sensitif, spesifik untuk unsur yang ditentukan, dan dapat digunakan untuk penentuan kadar unsur yang konsentrasinya sangat kecil tanpa harus dipisahkan terlebih dahulu.

AAS merupakan instrumen yang digunakan untuk menentukan kadar suatu unsur dalam senyawa berdasarkan serapan atomnya. Digunakan untuk analisis senyawa anorganik, atau logam (golongan alkali tanah unsur transisi). Spektrum yang diukur adalah pada daerah UV-Vis. Sampel yang diukur harus dalam bentuk larutan jernih. Metode AAS berprinsip pada absorbsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya.

Sampel diatomisasi dengan nyala maupun dengan tungku. Pada atomisasi temperatur harus benar-benar terkendali dengan sangat hati-hati agar proses atomisasinya sempurna. Biasanya temperatur dinaikkan secara bertahap, untuk menguapkan dan sekaligus mendisosiasikan senyawa yang dianalisis.

Sumber radiasi harus bersifat sumber yang kontinyu. Analisis dengan AAS menganut hukum Lambert Beer untuk menyatakan hubungan antara absorbansi yang terukur dengan konsentrasi sampel.

Komponen-komponen spektrofotometer serapan atom (AAS) dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2.2. Komponen-komponen Spektrofotometer Serapan Atom (AAS).

Keterangan gambar :

1. Suplai daya / sumber sinar
2. Sistem pengatoman
3. Monokromator
4. Deterktor
5. Sistem pembacaan

Keterangan :

1. Sumber sinar atau sistem, untuk menghasilkan sinar dengan energi tertentu dan sesuai dengan atom penyerap. Sumber radiasi harus dapat mengisikan radiasi dengan energi yang sama dengan absorsi atom sampel.

2. Sistem pengatoman atom-atom bebas sebagai media absorsi atau sel serapan. Sistem pengatoman (atomizer) ada dua tipe pengatoman yaitu flame dan flameless.

   a. Proses flame atomizer ada 2 metode yaitu :

      1) Pembakaran gas aliran turbulen.

      2) Pembakaran gas aliran laminar.

   b. Proses flameless atomizer ada 3 metode yaitu:

      1) Grafik funance atau elektro thermal atomizer (ETA).

      2) Pembentukan senyawa hidrida.

      3) Pembentukan uap dingin (cold vapor generation).

   c. Proses pengatoman dalam nyala :

      1) Larutan sampel di bawah oleh gas oksidan dan akan membentuk kabut.

      2) Kabut larutan akan terbakar dalam nyala dan terjadi penguapan pelarut sehingga analit tertinggal sebagai kabut padatan.

      3) Kabutan padatan akan terbentuk gas dan selanjutnya akan menjadi atom bebas.

      4) Atom-atom bebas akan menyerap energi radiasi dari HCI dan mengalami eksitasi yang kemudian akan kembali dalam keadaan dasar sambil mengisikan energi. Dalam proses ini ada proses lain yang juga

dapat terjadi kondensasi larutan kabut, eksitasi atom-atom gas, ionisasi atom-atom bebas dan reaksi antara atom analit dengan air.

3. Monokromator untuk keperluan menyeleksi berkas/spectra sesuai yang dikehendaki.
4. Detector atau system fotometri untuk mengukur intensitas sinar sebelum dan sesudah melewati medium serapan (medium serapan adalah atom bebas).
5. Sistem pembacaan, merupakan bagian yang menampilkan suatu angka atau gambar yang dapat di baca.

2.4 Preparasi Sampel

Preparasi sampel sangat menentukan keberhasilan dalam suatu analisis. Preparasi sampel yang dapat dilakukan yaitu dengan metode pengabuan kering (*dry ashing*) atau pengabuan basah (*wet digestion*). Pemilihan metode pengabuan tersebut tergantung pada sifat zat organik dalam sampel, sifat zat anorganik yang ada dalam bahan, logam berat yang akan dianalisa serta sensitivitas yang digunakan (Apriyanto, 1989).

2.4.1 Dekstruksi basah

Dekstruksi basah yaitu pemanasan sampel (organik atau biologis) dengan adanya pengoksidasi kuat seperti asam-asam mineral baik tunggal maupun campuran. Jika dalam sampel dimasukkan zat pengoksidasi, lalu dipanaskan pada temperatur yang cukup tinggi dan jika pemanasan dilakukan secara kontinu pada waktu yang cukup lama, maka sampel akan teroksidasi sempurna sehingga

meninggalkan berbagai elemen-elemen pada larutan asam dalam bentuk senyawa anorganik yang sesuai untuk dianalisis (Anderson, 1987).

Dekstruksi basah pada prinsipnya adalah penggunaan asam nitrat untuk mendekstruksi zat organik pada suhu rendah dengan maksud mengurangi kehilangan mineral akibat penguapan. Pada tahap selanjutnya, proses seringkali berlangsung sangat cepat akibat pengaruh asam perklorat atau hidrat peroksida. Dekstruksi basah pada umumnya digunakan untuk menganalisa arsen, tembaga, timah hitam, timah putih, dan seng.

Ada tiga macam cara kerja dekstruksi basah, yaitu :

1. Dekstruksi basah menggunakan HNO_3 dan $HClO_4$
2. Dekstruksi basah menggunakan HNO_3, H_2SO_4 dan $HClO_4$
3. Dekstruksi basah menggunakan HNO_3, H_2SO_4 dan H_2O_2

Dalam penelitian Indrajati Kohar, dkk. (2005) mengenai studi kandungan logam Pb dalam batang dan daun kangkung dengan metode destruksi basah menggunakan pengoksidasi $HClO_4$ dan HNO_3. Metode destruksi basah dalam penelitian ini dilakukan dengan menimbang 1 gram sampel serbuk halus dari akar dan seluruh bagian tanaman tanpa akar dalam krus porselin, kemudian ditambahkan 10 mL HNO_3 pekat dan 3 mL larutan $HClO_4$ 60%, lalu dipanaskan di atas *hotplate* pada suhu 100 – 120^oC sampai buih habis, dan HNO_3 hampir mengering, lalu didinginkan. Hasil destruksi ditambah 5,0 mL larutan Pb 200 mg/L (standar adisi) dan larutan HNO_3 2%, dan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur serta ditambahkan larutan HNO_3 2% sampai volumenya menjadi

100,0 mL, dikocok homogen dan disaring. Kadar Pb diamati dengan ICP-MS pada panjang gelombang 283,3 nm.

2.4.2 Dekstruksi kering

Dekstruksi kering merupakan yang paling umum digunakan dengan cara membakar habis bagian organik dan meninggalkan residu anorganik sebagai abu untuk analisis lebih lanjut. Pada destruksi kering suhu pengabuan harus diperhatikan karena banyak elemen abu yang dapat menguap pada suhu tinggi, selain itu suhu pengabuan juga dapat menyebabkan dekomposisi senyawa tertentu. Oleh karena itu suhu pengabuan untuk setiap bahan berbeda-beda bergantung komponen yang ada dalam bahan tersebut.

Pengabuan kering dapat diterapkan pada hampir semua analisa mineral, kecuali merkuri dan arsen. Cara ini lebih membutuhkan sedikit ketelitian sehingga mampu menganalisa bahan lebih banyak dari pada pengabuan basah. (Apriyanto, 1989). Namun pada destruksi kering sering terjadi kehilangan unsur-unsur mikro tertentu karena suhu pemanasan yang tinggi, dapat juga terjadi reaksi antara unsur dengan wadah.

PERPUSTAKAAN UNNES

Menurut penelitian Annisa F. (2012) mengenai studi kandungan Pb dalam gorengan yang dijual di pinggir jalan yang menggunakan destruksi kering untuk preparasi sampelnya. Destruksi kering diawali dengan menghaluskan sampel kemudian dipanaskan pada suhu 215^0C untuk mengurangi kadar air dan minyaknya, kemudian diarangkan. Arang sampel diabukan pada suhu 600^0C selama 4 jam dalam furnace. Abu yang telah dingin dari tahap preparasi

kemudian ditambahkan dengan HNO_3 pekat 1 mL dan diencerkan dengan akuades hingga total volume 10 mL. Tujuan penambahan HNO_3 ini adalah untuk melarutkan logam yang telah terdestruksi dari sampel organik dalam proses kalsinasi (pengabuan), yaitu Pb. Kemudian campuran disaring dengan kertas saring, dan filtrat siap dianalisis dengan AAS.

Menurut Sumardi (1981: 507), metode destruksi basah lebih baik dari pada cara kering karena tidak banyak bahan yang hilang dengan suhu pengabuan yang sangat tinggi. Hal ini merupakan salah satu faktor mengapa cara basah lebih sering digunakan oleh para peneliti. Di samping itu destruksi dengan cara basah biasanya dilakukan untuk memperbaiki cara kering yang biasanya memerlukan waktu yang lama.

2.5 Validasi Metode

Validasi metode adalah merupakan suatu proses pembuktian melalui pengujian analisis di laboratorium untuk memberikan data-data tentang kehandalan suatu metode dari suatu prosedur yang digunakan (Wegscheider, 1996). Hasil uji validasi dari pengembangan metode analisis dapat dinyatakan dalam beberapa parameter yaitu:

2.5.1. Uji akurasi (ketepatan)

Akurasi adalah suatu kedekatan kesesuaian antara hasil suatu pengukuran dan nilai benar dari kuantitas yang diukur atau suatu pengukuran posisi yaitu seberapa dekat pengukuran terhadap nilai benar, yang diperkirakan (AOAC, 1993). Ada tiga macam metode yang dapat dilakukan untuk uji akurasi, antara lain:

PERPUSTAKAAN UNNES

a. Material standar dilakukan dengan membandingkan hasil akurasi analisis uji terhadap cuplikan acuan standar atau *Standard Reference Material* (Sukirno & Murniasih, 2008).

b. Metode baku dilakukan dengan membandingkan hasil analisis analit dengan metode yang divalidasi terhadap hasil dengan metode standar.

c. Perolehan kembali (*recovery*) dilakukan dengan menambahkan sejumlah kadar analit yang telah diketahui konsentrasinya ke dalam matriks sampel yang akan dianalisis.

Uji perolehan kembali (*recovery*) lebih sering digunakan dibanding dengan material standar dan metode baku, karena uji *recovery* lebih mudah dilakukan dan dengan biaya yang lebih murah. Uji perolehan kembali dilakukan untuk mengukur ketepatan hasil dari analisis yang telah dilakukan. Dicoba dua perlakukan yang diambil dari satu contoh atau contoh yang sama, masing-masing satu untuk contoh yang ditambahkan standar dan satu lagi untuk larutan blangko (contoh tanpa penambahan larutan standar). Uji akurasi dapat diukur dengan menentukan presentase perolehan kembali (% *recovery*) dari analit yang ditambahkan ke dalam contoh. Suatu metode dikatakan valid apabila nilai presentase *recovery* dari suatu standar antara 90-110% (Sumardi, 2002). Namun jika komponen yang dianalisis merupakan *trace analysis* maka presentase *recovery* yang disyaratkan adalah 100% ±20.

$$\%\ Recovery = \frac{C2-C1}{C3} \times 100\% \qquad (1)$$

Keterangan :

C1 : Konsentrasi contoh tanpa analit (mg/L)

C2 : Konsentrasi contoh yang telah ditambahkan analit (mg/L)

C3 : Konsentrasi analit (*spike*) (mg/L)

2.5.2. Uji presisi

Presisi adalah suatu ukuran penyebaran (dispersi suatu kumpulan hasil), kedekatan dari suatu rangkaian pengukuran berulang-ulang satu sama lain. Presisi diterapkan pada pengukuran berulang-ulang sehingga menunjukkan hasil pengukuran individual didistribusikan sekitar nilai rata-rata tanpa menghiraukan letak nilai rata-rata terhadap nilai benar.

Presisi menggambarkan kesalahan acak dari suatu hasil pengukuran. Kesalahan acak berasal dari pengaruh-pengaruh yang tidak dapat diperkirakan, bervariasi terhadap ruang, dan bersifat sementara. Kesalahan acak sulit untuk dihindari, banyak berhubungan dengan instrument ukur, peralatan contoh yang diukur, prosedur, dan lingkungan.

Menurut Sumardi (2002), penentuan presisi dapat dilakukan dengan tiga cara, antara lain:

a. Repitabilitas, yaitu: keterulangan dilakukan dalam kondisi yang sama dalam interval waktu yang singkat. Kondisi sama disini dapat diartikan dengan penggunaan laboratorium yang sama, analisis yang sama, dan pereaksi serta peralatan yang sama.
b. Presisi antara, yaitu keterulangan dilakukan dalam laboratorium yang sama dengan melakukan pengujian pada hari yang berbeda, oleh analis yang berbeda, dan menggunakan pereaksi serta peralatan yang berbeda.

c. Reprodusibilitas, yaitu keterulangan yang menyatakan presisi antarlaboratorium sehingga dilakukan pada kondisi yang telah ditentukan di laboratorium yang berbeda, pada hari yang berbeda, dan menggunakan peralatan serta pereaksi yang berbeda pula.

Presisi dinyatakan sebagai presentase *Relative Standard Deviation* (%RSD) dari suatu seri pengukuran (Sumardi, 2002).

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

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

Keterangan :

xi : Nilai data pengukuran

xr : Rata-rata pengukuran

n : Jumlah ulangan

RSD menunjukkan ketelitian dari metode uji :

RSD $\leq$ 1% (sangat teliti)

1% $<$ RSD $\leq$ 2% (teliti)

2% $<$ RSD $\leq$ 5% (ketelitian sedang)

RSD $>$ 5% (tidak teliti)

Namun jika komponen yang dianalisis merupakan *trace analysis* maka presentase RSD yang disyaratkan adalah 0% ±20. Dengan artian bahwa pada kisaran 0% ±20 metode uji tergolong teliti.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN UNNES

2.5.3. Uji linieritas

Linieritas adalah suatu koefisien korelasi antara konsentrasi larutan standar baku dengan absorbansi yang dihasilkan yang merupakan suatu garis lurus. Metode analisis yang menggambarkan kemampuan suatu alat untuk memperoleh hasil pengujian yang sebanding dengan kadar analitik alat dalam sampel uji pada rentang konsentrasi tertentu atau untuk membuktikan adanya hubungan yang linier antara konsentrasi analit yang sebenarnya dengan respon alat. Uji linieritas dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi yang dapat menghasilkan persamaan garis regresi serta nilai koefisien determinasi yaitu untuk mengetahui hubungan antara konsentrasi larutan baku dengan nilai absorbsi yang dihasilkan.

Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi (r) pada analisis regresi linier y = a+bx. Dalam suatu analisis, harga koefisien korelasi (r) ini sebaiknya >0,99 (Miller dan Miller, 1991).

$$r = \frac{\sum XY - \frac{\sum XY}{n}}{\sqrt{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}\sqrt{\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{n}}} \qquad (4)$$

Keterangan :

n : Jumlah ulangan

X : Konsentrasi

Y : Absorbansi

2.5.4. *Limit of Detection* (LoD)

Limit of Detection atau limit deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan

dibandingkan dengan blangko. Batas deteksi merupakan parameter uji batas. Penentuan batas deteksi suatu metode berbeda-beda tergantung pada metode analisis itu menggunakan instrumen atau tidak. Pada analisis yang tidak menggunakan instrumen batas tersebut ditentukan dengan mendeteksi analit dalam sampel pada pengenceran bertingkat. Pada analisis instrumen batas deteksi dapat dihitung dengan mengukur respon blangko beberapa kali lalu dihitung simpangan baku respon blangko.

Penentuan limit deteksi dapat dihitung berdasarkan pada standar deviasi x/y (SD x/y) dan kemiringan (*slope*) linieritas baku dengan rumus:

$$SD\ {}^{x}/_{y} = \sqrt{\frac{(\sum y - \hat{y})^2}{n-1}} \quad (5)$$

$$LoD = \frac{3\ x\ SD\ {}^{x}/_{y}}{Slope} \quad (6)$$

2.5.5. *Limit of Quantitation* (LoQ)

Limit of Quantitation (LoQ) adalah parameter yang menunjukkan jumlah terkecil dari analit yang terkandung dalam sampel yang dapat dikuantifikasi secara presisi dan akurat. Parameter ini digunakan untuk pengujian kuantitatif analit dengan jumlah kecil yang terkandung dalam sampel dan digunakan untuk pengukuran cemaran serta produk degradasi.

Untuk penentuan limit kuantitasi dapat digunakan rumus:

$$SD\ {}^{x}/_{y} = \sqrt{\frac{(\sum y - \hat{y})^2}{n-1}} \quad (7)$$

$$LoQ = \frac{10\ x\ SD\ {}^{x}/_{y}}{Slope} \quad (8)$$

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Sampel Penelitian

Sampel dalam penelitian ini adalah rambut petugas SPBU yang diambil di SPBU Wedarijaksa Kabupaten Pati.

3.2 Variabel Penelitian

Secara umum, penelitian terdiri dari beberapa variabel yaitu variabel bebas, variabel terikat serta variabel terkendali.

3.2.1 Variabel bebas

Variabel bebas adalah faktor–faktor yang menjadi pokok permasalahan yang ingin diteliti atau penyebab utama suatu gejala. Variabel bebas dalam penelitian ini adalah pelarut dalam destruksi basah.

3.2.2 Variabel terikat

Variabel terikat adalah variabel yang besarnya tergantung dari variabel bebas yang diberikan dan diukur. Yang menjadi variabel terikat dalam penelitian ini adalah kadar Pb dalam sampel rambut hasil destruksi dari metode destruksi basah menggunakan HNO_3, $HClO_4$ dan H_2SO_4 serta destruksi basah menggunakan HNO_3 dan $HClO_4$.

3.2.3 Variabel kendali

Variabel terkendali adalah variabel yang faktor-faktor yang dapat mempengaruhi hasil reaksi, tetapi dapat dikendalikan. Variabel terkendali dalam penelitian ini adalah suhu dan konsentrasi pelarut.

3.3 Alat dan Bahan

3.3.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah kertas saring, peralatan gelas, oven, neraca digital AND HR-200 dengan ketelitian 0,1 mg – 210 g, *hot plate* 40°C dan *Atomic Absorbtion Spectrophotometer Perkin Elmer Aanalyst 100.*

3.3.2 Bahan yang digunakan dalam penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain $Pb(NO_3)_2$ 99%, Mr: 331,21 (Merck), aseton teknis, *aceton pro analyse* 99,5%, 0,79 kg/L (Merck), HNO_3 pekat 65%, 1,39 kg/L (Merck), H_2SO_4 pekat 95-97%, 1,84 kg/L (Merck), $HClO_4$ pekat 37%, 1,19 kg/L (Merck), air deionisasi (Brataco) dan sampel rambut petugas SPBU

3.4 Prosedur kerja

3.4.1 Tahap persiapan sampel

3.4.1.1 Metode destruksi basah dengan menggunakan asam HNO_3, $HClO_4$ dan H_2SO_4 (Yuniati, N. 2008).

3.4.1.1.1. Pencucian rambut

Sampel rambut dicuci menurut prosedur Ashraf et al. (1995). Sampel rambut paling 0,1 g dimasukkan ke dalam gelas kimia 100 mL, direndam dengan 10 mL aseton teknis selama 15 menit sambil diaduk dengan pengaduk kaca dan dibilas menggunakan akuades. Sampel selanjutnya direndam dalam 10 mL aceton pro analyse, selama 15 menit sambil diaduk, kemudian ditiriskan.

3.4.1.1.2. Pengabuan Basah

Sampel rambut diabukan secara basah (*wet ashing*) menurut metoda Reitz et al. (1960). Sampel yang telah dicuci dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL kemudian ditambah 5 mL HNO_3 8 M dan dibiarkan selama ± 1 jam. Sampel dipanaskan ± 2 jam menggunakan *hot plate* pada skala suhu 40^oC, didinginkan dan ditambah 0,4 mL H_2SO_4 pekat, dipanaskan kembali ± 1 jam. Larutan campuran HNO_3 8 M dan $HClO_4$ (1:2) ditambah sebanyak 2 tetes ke dalam sampel pada saat terjadi perubahan warna dari coklat menjadi kuning bening, kemudian larutan dipanaskan kembali selama 15 menit. Larutan kemudian dijadikan 50 mL dengan menggunakan air deionisasi.

3.4.1.2 Metode destruksi basah dengan menggunakan asam HNO_3 dan $HClO_4$ (Anonim. 1996)

Memotong segmen rambut sekitar 5 sampai 10 mm panjang dan berat 2 mg. Menimbang sampel rambut dan dicuci dengan air deionisasi pada shaker mekanis kemudian direbus selama 15 menit dan didestruksi dengan campuran 1:5 $HClO_4$: HNO_3 hingga membentuk cairan hampir jernih. Mengencerkan sampel dalam labu ukur 50 mL dengan air deionisasi hingga tanda batas.

3.4.2 Persiapan kurva kalibrasi

3.4.2.1 Pembuatan larutan standar

a. Pembuatan Larutan Induk Pb 1000 ppm

Menimbang dengan teliti 1,5985 gram $Pb(NO_3)_2$ kemudian diencerkan dengan HNO_3 1 M dalam labu ukur 1 L hingga tanda batas.

b. Pembuatan Larutan Standar Baku Pb 100 ppm

Memipet 10 mL larutan induk Pb 1000 ppm ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian diencerkan dengan HNO_3 1 M hingga tanda batas.

c. Pembuatan Larutan Standar Baku Pb 10 ppm

Memipet 10 mL larutan induk Pb 100 ppm ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian diencerkankan dengan HNO_3 1 M hingga tanda batas.

d. Pembuatan Larutan Standar Baku Pb 1 ppm

Memipet 10 mL larutan induk Pb 10 ppm ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian diencerkan dengan HNO_3 1 M hingga tanda batas.

3.4.3 Validasi Metode

3.4.3.1 Uji akurasi (ketepatan)

Uji ini dilakukan dengan cara menambahkan larutan baku pembanding (Pb 0,3 ppm; 0,5 ppm dan 1,0 ppm) ke dalam sampel yang akan diperiksa sebelum didestruksi, kemudian dilakukan uji blanko (tanpa penambahan larutan baku standar). Masing-masing sampel kemudian didestruksi dengan metode destruksi basah menggunakan HNO_3, $HClO_4$ dan H_2SO_4 maupun destruksi basah menggunakan HNO_3 dan $HClO_4$ dan diukur menggunakan AAS pada panjang gelombang 283,3 nm.

3.4.3.2 Uji linieritas

Uji ini dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi standar dengan beberapa macam konsentrasi standar Pb yang dimulai dari larutan tanpa Pb. Kemudian dilanjutkan dengan mengukur standar Pb 2, 4, 6, 8 dan 10 ppm. Setelah itu didapatkan harga "r".

3.4.3.3 Uji presisi

Metode uji presisi dilakukan secara repitabilitas atau keterulangan dilakukan dalam kondisi yang sama dalam interval waktu yang singkat, yaitu dengan mengukur larutan sampel metode destruksi basah menggunakan HNO_3, $HClO_4$ dan H_2SO_4 maupun destruksi basah menggunakan HNO_3 dan $HClO_4$ dengan 2 kali ulangan pada hari yang sama, kemudian data hasil absorbsi dihitung simpangan bakunya.

3.4.3.4 Uji limit deteksi (LoD) dan limit kuantitasi (LoQ)

Uji ini dilakukan dengan mengukur konsentrasi standar yang paling rendah yang dapat terdeteksi absorbansinya.

LoD dapat dihitung dengan rumus:

$$LoD = \frac{3\ x\ SD\ {}^{x}/_{y}}{Slope} \qquad (8)$$

Sedangkan LoQ dapat dihitung dengan rumus:

$$LoQ = \frac{10\ x\ SD\ {}^{x}/_{y}}{Slope} \qquad (9)$$

3.5 Analisis Data

Data yang diperoleh dari prosedur kerja di atas belum dapat memberikan informasi tentang hasil penelitian secara langsung sehingga perlu dianalisis baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Seluruh data yang didapat dimasukkan dalam tabel, kemudian dibuat kurva/grafik untuk mengetahui perbandingan hasil analisis Pb dalam rambut jika menggunakan metode destruksi basah dengan HNO_3; $HClO_4$; H_2SO_4 dan destruksi basah dengan HNO_3; $HClO_4$ serta validitas metode dari kedua metode destruksi tersebut.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

BAB IV
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

4.1 Destruksi Sampel Rambut

Pada penelitian ini dibandingkan dua metode destruksi sampel rambut untuk penentuan kadar Pb dengan AAS. Kadar Pb dalam rambut merupakan salah satu indikator terakumulasinya logam Pb dalam tubuh. Salah satu syarat analisis logam dengan menggunakan AAS adalah sampel harus berupa larutan, maka sebelum kadar Pb dalam rambut dianalisis dilakukan destruksi terlebih dahulu. Fungsi dari destruksi adalah untuk memutus ikatan antara senyawa organik dengan logam yang akan dianalisis. Dalam penelitian ini digunakan destruksi basah karena pada umumnya destruksi basah dapat dipakai untuk menentukan unsur-unsur dengan konsentrasi rendah. Setelah proses destruksi diharapkan yang tertinggal hanya logam-logam saja dalam bentuk ion. Pelarut-pelarut yang dapat digunakan untuk destruksi basah antara lain asam nitrat, asam sulfat, asam perklorat, dan asam klorida. Dari semua pelarut tersebut dapat digunakan baik tunggal maupun campuran. Untuk itu dilakukan dilakukan analisis Pb dalam rambut dengan membandingkan dua macam metode destruksi dengan campuran asam yang berbeda untuk memperoleh metode destruksi basah yang paling baik. Sampel rambut yang dipakai dalam penelitian ini diperoleh dari seorang petugas SPBU Wedarijaksa, Pati. Logam yang dianalisis adalah Pb dengan membandingkan dua metode destruksi basah.

Pada metode destruksi yang pertama rambut dicuci terlebih dahulu menggunakan aseton kemudian didestruksi menurut metoda Reitz et al. (1960) menggunakan HNO_3, H_2SO_4 dan $HClO_4$. Larutan kemudian dijadikan 50 mL dengan menggunakan air deionisasi. Hasil akhir dari metode pertama diperoleh larutan jernih kekuningan. Sementara itu, pada metode kedua, sampel rambut didestruksi dengan menggunakan campuran $HClO_4$ dan HNO_3 dengan perbandingan 1:5 sampai membentuk cairan hampir jernih. Tahap terakhir sampel diencerkan dalam labu ukur 50 mL dengan air deionisasi hingga tanda batas dan didapatkan larutan seperti pada destruksi pertama yaitu jernih kekuningan.

Penambahan masing-masing asam mempunyai tujuan tersendiri. Pada metode pertama digunakan HNO_3 sebagai agen pengoksidasi utama karena HNO_3 merupakan pelarut logam yang baik, Pb teroksidasi oleh HNO_3 sehingga menjadi larut. Sedangkan H_2SO_4 adalah sebagai katalis untuk mempercepat reaksi terputusnya timbal (Pb) dari senyawa organik yang ada dalam sampel rambut. H_2SO_4 merupakan katalis yang mempengaruhi lingkungan sehingga katalis ini tidak ikut bereaksi. Sementara itu, $HClO_4$ bertindak sebagai oksidator untuk membantu HNO_3 mendekomposisi matriks organik.

$$3Pb + 8HNO_{3(aq)} \longrightarrow 3Pb^{2+}_{(aq)} + 6NO_3^- + 2NO_{(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

Penambahan H_2SO_4 akan menghasilkan endapan putih $PbSO_4$. Namun setelah dipanaskan $PbSO_4$ akan membentuk ion Pb^{2+}.

$$PbSO_4\downarrow + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2HSO_{4(aq)}^-$$

Pada metode kedua asam nitrat dikombinasikan dengan $HClO_4$ sebagai campuran asam untuk mendestruksi, dimana $HClO_4$ bertindak sebagai oksidan yang kuat (oksidator) untuk membantu HNO_3 mendekomposisi matriks organik rambut. Sehingga rambut dapat larut secara sempurna.

$$3Pb + 8HNO_{3(aq)} \longrightarrow 3Pb^{2+}{}_{(aq)} + 6NO_3^- + 2NO_{(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

Setelah sampel rambut didestruksi kemudian dilakukan analisis kadar Pb menggunakan AAS. Analisis dilakukan dengan menggunakan *Atomic Absorbtion Spectrophotometer Perkin Elmer Aanalyst 100*, jenis lampu *Hollow Chatode Lamps (*HCl), pada panjang gelombang 283,3 nm, dengan arus sebesar 10 A, slit (celah) sebesar 0.7 nm, jenis bahan bakar gas asetilen, kecepatan bahan bakar 2 dan kecepatan oksidator 4.

Untuk mengetahui metode yang lebih baik untuk analisis Pb dalam rambut dilakukan validasi metode, yaitu uji akurasi, sensitivitas, linieritas, penentuan LoD dan LoQ.

4.2 Uji Akurasi (Ketepatan)

Penetapan akurasi dilakukan untuk mengetahui keakuratan suatu metode pengukuran yang digunakan dalam analisis tertentu. Oleh karena itu, dilakukan evaluasi akuarsi metode melalui uji perolehan kembali (*recovery)* untuk mengetahui adanya kadar logam yang hilang saat proses destruksi. Nilai presentase *recovery* yang mendekati 100% menunjukkan bahwa metode tersebut mempunyai ketepatan yang baik dalam menunjukkan tingkat kesesuaian nilai rata-rata dari suatu pengukuran yang sebanding dengan nilai sebenarnya.

Akurasi dapat dilihat dari nilai *recovery spike* yaitu dengan cara menambahkan sejumlah analit (standar) yang diketahui konsentrasinya ke dalam contoh. Nilai kisaran persentase *recovery* yang baik untuk sampel yang tergolong *trace analysis* disyaratkan berada pada rentang 100% ±15. Jika nilai *recovery* yang diperoleh untuk *spike* Pb telah memenuhi persyaratan maka metode ini akurat.x

Tabel 4.1. Hasil uji *recovery*

Sampel	Berat sampel	Vol. sampel	*Spike* (Pb)	Jumlah Pb teoritis	Jumlah Pb analisis	*Recovery*
Destruksi I	0,1004	50 mL	-	-	45,76 µg	
Destruksi I + 2 mL Pb 0,3 ppm	0,1001	50 mL	0,6 µg	46,36 µg	54,39 µg	117%
Destruksi I + 2 mL Pb 0,5 ppm	0,1003	50 mL	1,0 µg	46,76 µg	54,28 µg	116%
Destruksi I + 2 mL Pb 1,0 ppm	0,1004	50 mL	2,0 µg	47,76 µg	54,23 µg	113%
Rata-rata destruksi I						115%
Destruksi II	0,0205	50 mL	-	-	122,0 µg	
Destruksi II + 2 mL Pb 0,3 ppm	0,0205	50 mL	0,6 µg	122,6 µg	122,0 µg	99%
Destruksi II + 2 mL Pb 0,5 ppm	0,0203	50 mL	1,0 µg	123,0 µg	131,0 µg	106%
Destruksi II + 2 mL Pb 1,0 ppm	0,0203	50 mL	2,0µg	124,0 µg	131,2 µg	106%
Rata-rata destruksi II						103%

Pada tabel 4.1 diperoleh nilai persentase *recovery* untuk metode destruksi pertama dan metode destruksi kedua. Metode destruksi pertama mempunyai rata-rata *recovery* 115% sedangkan metode destruksi kedua 103%. Dengan demikian, metode destruksi kedua lebih baik karena rata-rata *recovery* yang diperoleh 103% yang berada pada nilai kisaran persentase *recovery* yang disyaratkan, yaitu pada rentang 100% ±15 dengan nilai yang lebih mendekati 100%. Rentang tersebut

dianggap baik karena menunjukkan bahwa metode tersebut mempunyai ketepatan yang baik dalam menunjukkan tingkat kesesuaian nilai rata-rata dari suatu pengukuran yang sebanding dengan nilai sebenarnya. Dapat dikatakan pada saat proses destruksi tidak ada Pb yang hilang dan dapat dianggap akurat.

Adanya % *recovery* yang lebih dari 100% atau hasil pengukuran lebih besar dari konsentrasi sebenarnya dapat disebabkan oleh beberapa faktor. Faktor pertama adalah ketidakpastian. Penyebab ketidakpastian dalam penelitian ini yaitu adanya ketidakpastian dalam kalibrasi baik dalam penggunaan alat maupun dalam pembacaan skala. Selain itu faktor temperatur juga ikut berperan dalam kesalahan kalibrasi sehingga menyebabkan adanya ketidakpastian baku.

4.3 Penentuan Limit Deteksi, Penentuan Limit Kuantitasi dan Uji Linieritas

Parameter limit deteksi (LoD) instrumen menunjukkan konsentrasi terkecil yang dapat terbaca oleh instrumen. Pada konsentrasi terkecil yang berada pada limit deteksi alat sangat terbatas dalam membedakan antara sinyal analit dengan *noise*. Apabila konsentrasi berada di bawah limit deteksi maka sinyal yang ditangkap alat adalah sepenuhnya *noise*. Konsentrasi analit yang berada pada limit deteksi belum sepenuhnya dapat dipercaya karena akurasi yang dihasilkan rendah.

Tabel 4.2. menunjukkan hasil perhitungan nilai limit deteksi yang merupakan penjumlahan antara nilai rata-rata konsentrasi terkecil ditambah dengan hasil perkalian tiga kali standar deviasi x/y, sehingga didapatkan limit deteksi sebesar 0,463mg/L.

Tabel 4.2. Hasil uji LoD dan LoQ

	C	y	ŷ	(0- ŷ)	(y- ŷ)^2
Blangko	0	0,00	0,006	-0,006	0,000036
Standar 1	2	0,13	0,124	0,006	0,000036
Standar 2	4	0,25	0,242	0,008	0,000064
Standar 3	6	0,35	0,360	-0,01	0,0001
Standar 4	8	0,49	0,478	0,012	0,000144
Standar 5	10	0,59	0,596	-0,006	0,000036
		Jumlah			0,000416
		SD x/y			0,009121
		LoD			0,463
		LoQ			1,546

Keterangan:

C : Konsentrasi (ppm)

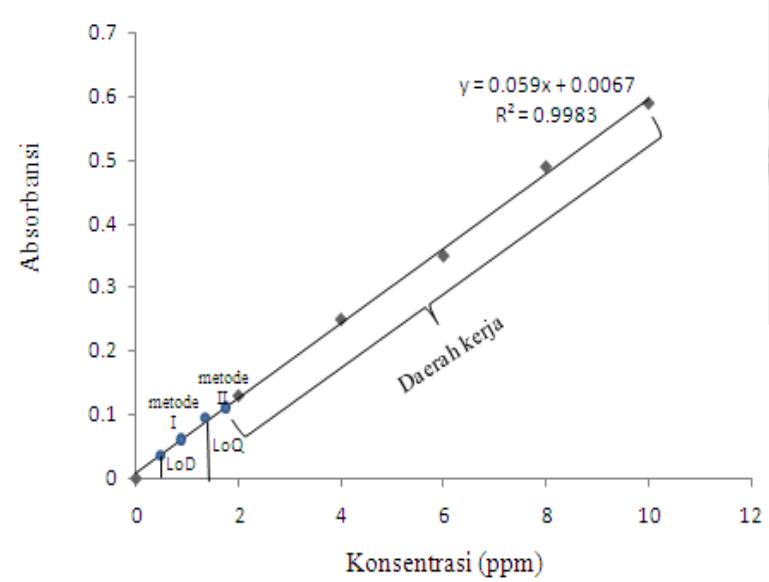
y : Absorbansi

ŷ : "y" yang diregresikan pada garis regresi

SD x/y : Standar Deviasi x/y

LoD : *Limit of Detection*

LoQ : *Limit of Quantitation*



Gambar 4.1. Kurva kalibrasi larutan standar timbal (Pb)

Berdasarkan nilai tersebut dapat diketahui bahwa penggunaan instrumen pada penetapan Pb dalam sampel rambut dengan konsentrasi lebih besar dari 0,463 mg/L dapat dipercaya sebagai sinyal alat terhadap analit. Namun, apabila konsentrasi analit kurang dari 0,463 mg/L, sinyal yang dihasilkan tidak dipercaya sebagai analit, melainkan noise. Nilai 0,463 mg/L merupakan konsentrasi terendah yang masih dapat dipercaya pada pengukuran dengan menggunakan instrumen yang dimaksud. Konsentrasi Pb hasil dari kedua metode destruksi melebihi batas deteksi tersebut, sehingga hasil pengukuran dikatakan dapat dipercaya.

Sementara itu, limit kuantitasi (LoQ) didefinisikan sebagai konsentrasi analit terendah dalam sampel yang dapat ditentukan dengan presisi dan akurasi yang dapat diterima pada kondisi operasional metode yang digunakan. LoQ merupakan suatu kompromi antara konsentrasi dengan presisi dan akurasi yang dipersyaratkan. Jika konsentrasi LoQ menurun maka presisi juga menurun. Jika presisi tinggi dipersyaratkan, maka konsentrasi LoQ yang lebih tinggi harus dilaporkan. Hasil perhitungan menunjukkan LoQ sebesar 1,546 mg/L. Konsentrasi Pb hasil dari metode destruksi pertama berada di bawah limit kuantitasi maka akan memberikan hasil dengan akurasi rendah. Sedangkan metode destruksi kedua konsentrasinya melebihi limit kuantitasi. Hasil tersebut dapat dilihat pada gambar kurva kalibrasi larutan standar timbal (Pb) yang menunjukkan titik konsentrasi dari kedua metode.

Limit kuantitasi menentukan batas rentang kerja yang harus dicapai dalam suatu pengukuran. Meskipun pada rentang 2 ppm sampai 10 ppm dalam kurva

kalibrasi menunjukkan hasil yang linear, namun pengukuran harus mencapai limit kuantitasi agar pengukuran lebih akurat. Dengan demikian sesuai dengan gambar kurva kalibrasi larutan standar timbal, hasil pengukuran metode destruksi kedua dikatakan lebih baik dengan konsentrasi yang melebihi LoQ sehingga memberikan hasil dengan akurasi yang tinggi.

Uji linieritas suatu metode bertujuan membuktikan adanya hubungan yang linier antara konsentrasi analit yang sebenarnya dengan respon alat. Parameter yang menunjukkan adanya hubungan yang linier antara absorbansi dengan konsentrasi analit adalah koefisien korelasi (r). Untuk itu, dilakukan uji linieritas melalui pembuatan kurva kalibrasi standar dan pengukuran absorbansi deret larutan standar dengan AAS.

Kurva kalibrasi menyatakan hubungan antara berkas radiasi yang diabsorbsi (A) dengan konsentrasi (C) dari serangkaian zat standar yang telah diketahui konsentrasinya. Berdasarkan hukum Lamber-Beer absorbansi akan berbanding lurus dengan konsentrasi. Artinya, konsentrasi makin tinggi maka absorbansi yang dihasilkan makin tinggi, begitupun sebaliknya konsentrasi makin rendah absorbansi yang dihasilkan makin rendah.

Berdasarkan pengukuran sederet larutan standar, diperoleh persamaan linear $y = 0,059x + 0,0067$ dan nilai koefisien korelasi (r) sebesar 0,9983. Pada gambar 4.1. dapat dilihat bahwa kurva kalibrasi standar tersebut mempunyai garis singgung yang linear. Bentuk kurva yang didapatkan mengikuti hukum Lamber-Beer yaitu dengan meningkatnya konsentrasi maka absorbansi yang dihasilkan makin tinggi.

Respon yang diberikan oleh alat terhadap konsentrasi analit telah memenuhi syarat, nilai r = 0,9983 yang diperoleh telah memenuhi syarat yang ditetapkan, dengan ketentuan r > 0,99. Hasil tersebut menunjukkan alat yang digunakan mempunyai respon yang baik terhadap sampel. Alat dapat memberikan hubungan yang linear antara absorbansi dan konsentrasi larutan yang diukur. Dengan demikian, dapat dikatakan alat dalam kondisi baik dan persamaan garis lurus yang diperoleh dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi sampel.

4.4 Uji Presisi

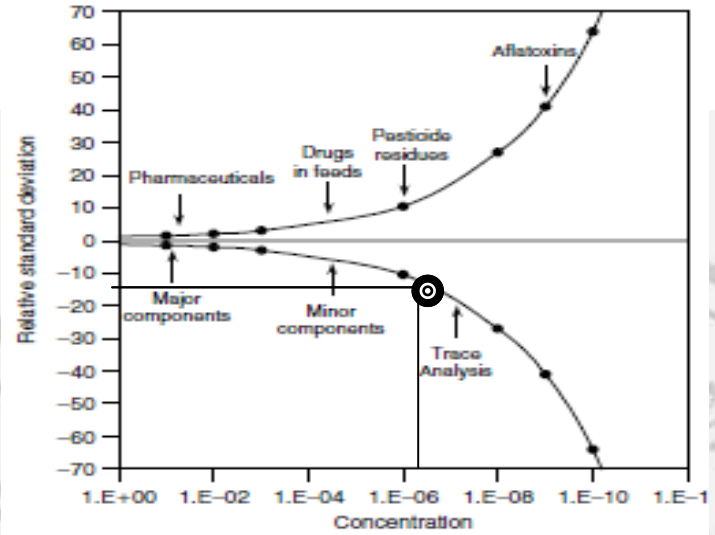
Uji presisi dilakukan dengan metode repitabilitas, yaitu pengulangan dilakukan dalam kondisi yang sama dalam interval waktu yang singkat. Kondisi sama ini dapat diartikan dengan penggunaan laboratorium yang sama, metode analisis yang sama, dan pereaksi serta peralatan yang sama. Metode repitabilitas dianggap lebih efisien karena waktu yang digunakan lebih singkat serta dengan proses lebih mudah. Presisi yang menggambarkan kesalahan acak dari suatu pengukuran dinyatakan dalam bentuk persentase Relative Standard Deviation (%RSD).

Tabel 4.3. Hasil uji presisi

	Konsentrasi µg/kg		%RSD
	I	II	
Destruksi I	4521,0165	3673,1610	15%
Destruksi II	2440,9440	2100,2796	11%

Pada tabel 4.3. dapat dilihat nilai persentase RSD metode destruksi pertama sebesar 15%, sedangkan metode kedua 11%. Nilai yang diperoleh masih berada pada rentang yang disyaratkan. Konsentrasi Pb hasil analisis adalah $2x10^{-6}$

sehingga penelitian termasuk ke dalam kategori *trace analysis*. Rentang yang dianggap baik untuk kategori *trace analysis* dapat dilihat pada gambar 4.2.



Gambar 4.2. Rentang yang disyaratkan pada pengukuran analitis
(Sumber: Somenath & Roman, 2003)

Pb dalam rambut bukan merupakan komponen minor maupun mayor. Pb mempunyai konsentrasi yang sangat kecil dalam rambut dan seharusnya dalam rambut tidak terdapat Pb namun karena adanya kontaminasi sehingga Pb masuk ke dalam tubuh. Oleh karena itu Pb dalam rambut termasuk dalam kategori *trace analysis*. Gambar 4.2. tersebut menjelaskan bahwa konsentrasi analisis runut (*trace analysis*) dengan konsentrasi $2x10^{-6}$ mempunyai rentang 0±15. Yang berarti pada nilai 0 ±15 analisis yang dilakukan mempunyai kesalahan acak kecil atau analisis masih dianggap baik. Namun jika kurang atau lebih dari rentang tersebut analisis dianggap mempunyai keterulangan yang kurang baik.

Berdasarkan hasil uji presisi dari kedua metode dapat disimpulkan bahwa metode kedua mempunyai keterulangan yang lebih baik dibandingkan metode

pertama. Meskipun kedua metode masih berada dalam rentang yang dianggap baik, namun metode kedua mempunyai %RSD yang lebih kecil.

Seluruh validasi metode yang telah dilakukan dalam penelitian ini menunjukkan hasil uji dari kedua metode destruksi basah. Pada metode pertama diperoleh nilai uji *recovery* rata-rata 115%. Nilai ini masih dalam rentang persen *recovery* yang disyaratkan, namun nilainya mendekati batas 100% ±15. Sehingga dapat dikatakan metode destruksi pertama kurang akurat. Uji presisi yang dinyatakan dengan % RSD untuk metode pertama adalah 15%, hasil %RSD yang didapatkan dari metode pertama dapat diartikan metode pertama mempunyai keterulangan yang cukup baik, karena masih berada dalam batas rentang yang disyaratkan. Konsentrasi Pb dari hasil destruksi pertama melebihi limit deteksi sehingga hasil pengukuran dikatakan dapat dipercaya. Namun konsentrasi tersebut masih di bawah limit kuantitasi.

Pada metode kedua, nilai uji *recovery* rata-rata adalah 103%, berada pada rentang yang disyaratkan sehingga dapat dikatakan keakuratan metode kedua baik. %RSD metode kedua adalah 11%, hasil ini dapat digolongkan dalam kategori teliti. Seluruh konsentrasi dari destruksi kedua melebihi limit deteksi dan kuantitasi sehingga hasil pengukuran dikatakan dapat dipercaya. Dapat disimpulkan bahwa metode destruksi kedua lebih valid dari pada metode destruksi pertama untuk analisis Pb dalam rambut dengan AAS. Selain itu proses destruksi dengan metode kedua lebih praktis, lebih mudah, serta waktu yang dibutuhkan relatif lebih singkat. Jenis pengoksidasi yang digunakanpun lebih sedikit sehingga lebih hemat biaya.

Hasil penelitian Indrajati, dkk. (2005) mengenai kandungan logam Pb dalam batang dan daun kangkung dengan metode destruksi yang juga menggunakan pengoksidasi $HClO_4$ dan HNO_3 menunjukkan hasil % *recovery* 97,34 ± 1,76%. Nilai ini masih berada pada rentang yang disyaratkan. Hasil %*recovery* tersebut dapat memperkuat kesimpulan bahwa destruksi menggunakan pengoksidasi $HClO_4$ dan HNO_3 memang mempunyai hasil yang baik.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Hasil uji *recovery* metode pertama dengan menggunakan pengoksidasi HNO_3; $HClO_4$; H_2SO_4 sebesar 115%, uji presisi yang dinyatakan dengan %RSD 15%. Sedangkan hasil uji *recovery* destruksi kedua dengan pengoksidasi HNO_3; $HClO_4$ adalah 103% dan presisi 11%, dengan linieritas 0,9983. Konsentrasi Pb hasil analisis yang terdeteksi oleh AAS dari kedua metode destruksi memenuhi LoD namun hanya metode kedua yang memenuhi LoQ.
2. Dari penelitian dan analisis data yang telah dilakukan menggunakan kedua metode destruksi analisis Pb dalam rambut dengan AAS menunujukkan hasil metode kedua dengan pengoksidasi HNO_3 dan $HClO_4$ lebih valid dengan kadar Pb sebesar 2,44 ppm.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, penulis memberikan saran yang dapat digunakan sebagai acuan untuk penelitian lebih lanjut antara lain:

1. Untuk analisis Pb dalam rambut sebaiknya destruksi rambut dilakukan dengan metode kedua menggunakan campuran asam HNO_3 dan $HClO_4$.
2. Hasil yang didapat perlu dibandingkan dengan metode destruksi kering untuk analisis sampel yang sama melalui validasi metode (uji akurasi, presisi, linieritas, LoD dan LoQ) sehingga didapatkan metode yg lebih akurat.
3. Apabila tetap menggunakan metode destruksi yang pertama maka jumlah sampel yang akan dianalisis harus diperbanyak atau larutan hasil destruksi harus dipekatkan, sehingga konsentrasi yang diperoleh melebihi limit kuantitasi.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR PUSTAKA

Annisa, F. 2012. Studi Kandungan Pb dalam Gorengan yang Dijual di Pinggir Jalan. *Prosding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.

Anonim. 1996. *AnalyticalMethods for Atomic Absorption Spectroscopy*. The Perkin-Elmer Corporation: United States of America.

Anderson, R. 1987. *Sample Pretreatment and Separation*. New York: John Willey & Sons.

Apriyanto, A. 1989. *Analisis Pangan*. Bogor: Departemen Pendidikan dan Kebudayaan.

AOAC. 1993. Peer Verified Methods Program, Manual on policies and procedures, *Arlington*, 5(1) 3-4.

Ashraf, W., Jaffar, M., Anwer, K., & Ehsan, U. 1995. Age and Sex-based Comparative Distribution of Selected Metals in the Scalp Hair of an Urban Population from Two Cities in Pakistan. *Environ Pollut*, 87(1): 61-64.

Badan Standar Nasional. 2005. Pupuk Diamonium Fosfat. Jakarta: Badan Standar Nasional.

Fergusson, J. E. 1991. *The Heavy Elements*. Chemistry Environmental Impact and Health Effect. Pergamon Press.

Goldstein B. D. & H. M. Kipen. 1994. *Hematologic Disorder. In Levy and Wegman (eds) : Occupational Health Recognizing and Preveting Work-Realted Diseases* (3rd ed), United Stated of America : Little Brown.

Hamid, R. Z. 1991. Dampak Polutan Plumbun (Timbal) terhadap Lingkungan Hidup dan Kesehatan Manusia. *Jurnal Lingkungan dan Pembangunan*,11 (3): 173-182.

Indrajati, K., Hartatie , P., & Imeilda. 2005. Studi Kandungan Logam Pb dalam Tanaman Kangkung Umur 3 dan 6 Minggu yang ditanam di Media yang Mengandung Pb. *Makara Sains*, 9 (2): 56-59.

PERPUSTAKAAN UNNES

Miller, J. C. & J. N. Miller. 1991. *Statistika untuk Kimia Analitik Edisi Kedua.* Translated by Drs. Suroso, M.Sc. Bandung: Institut Teknologi Bandung.

Naria, E. 2005. Mewaspadai Dampak Bahan Pencemar Timbal (Pb) di Lingkungan Terhadap Kesehatan. *Jurnal Komunikasi Penelitian*, 14 (4) 3-4.

Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta : Rineka Cipta.

Palar, H. 2004. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat. Rineka cipta*. Jakarta. 78-86.

Pettrucci, R. H. 1982. *General Chemistry (3 rd ed).*New York: Mc. Millan Publishing Co.

Piotrowski, J. K. & D. O. Coleman. 1980. *Environmen Hazard of Heavy Metals*. Genewa: WHO.

Reitz, L. L., Smith, W. H., & Plumlee, M. P. 1960. A Simple, Wet Oxidation Precedure For Biological Materials.*Anal Chem* 32: 1728.

Saeni, M.S. 1997. Penentuan Tingkat Pencemaran Logam Berat dengan Analisis Rambut. *Orasi Ilmiah*. Bogor: Institut Pertanian Bogor.

Saryan, L. A. & Zenz, C. 1994. *Lead and its compounds*. New York: Occupational Medicine.

Soedigdo. 1981. *Permasalahan Kimia Masa Kini*. Bandung: Institut Teknologi Bandung.

Somenath, M. & Roman, B. 2003. *Sample Preparation: an Analytical Perspective*. New Jersey: New Jersey Institute of Technology.

Sukirno & Murniasih, S. 2009. Analisis Unsur Fe, Ca, Ti, Ba, Ce, Zr dan La dalam Sedimen Laut di Semenanjung Muria dengan Metode XRF. *Prosiding Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan*. Jakarta: LIPI

Sumardi. 1981. Metode Destruksi Contoh Secara Kering Dalam Analisa Unsur-Unsur Fe, Cu, Mn dan Zn dalam Contoh-Contoh Biologis. *Prosding Seminar Nasional Metode Analisis. Lembaga Kimia Nasional*. Jakarta: LIPI.

Sumardi. 2002. *Validasi Metode Pengujian*. Jakarta: Pusat Standardisasi dan Akreditasi Sekretariat Jendral Depertemen Pertanian.

Supriyanto, C., Samin, & Zainul, K. 2007. Analisis Cemaran Logam Berat Pb, Cu, dan Cd pada Ikan Air Tawar dengan Metode Spektrometri Nyala Serapan Atom (SSA). *Prosding^{3rd}Seminar Nasional*. Yogyakarta: BATAN.

Toribara, T. Y. & Jackson, D. A. 1982. Nondestructive X-Ray Fluorescence Spectrometry for Determination of Trace Elements Along a Single of Hair Analytical Chemistry Vol. 54, No. 11.

Wegscheider. 1996. *Validation of Analytical Methods, in Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry*. Berlin: Springer Verlag.

Widowati, W. 2008. Efek Toksik Logam. Yogyakarta: Andi.

Yuniati, N. 2008. *Cemaran Timbal (Pb) pada Rambut dan Kuku Pegawai Pelayanan Fotokopi di Wilayah Bogor*. Skripsi. Bogor: FMIPAInstitut Pertanian Bogor.

PERPUSTAKAAN
UNNES

LAMPIRAN

Lampiran 1. Analisis Data Uji Recovery

Persamaan linear dari kurva kalibrasi larutan standar: y = 0.059x + 0.0067

Destruksi I tanpa spike: A=0,06

y = 0.059x + 0.0067

0.06=0.059x + 0,067

x = 0,915

0.1004 g rambut diencerkan 50 ml = 0,915mg/L

$= \frac{0,915}{20}$ mg

$= \frac{915,2}{20}$ µg

$= 45,76$ µg x $\frac{0,1004}{0,1004}$

= 45,76 µg

Destruksi I + Pb 0.3 ppm: A=0,07

y = 0,059x + 0,0067

0,07=0,059x + 0,0067

x =1,085

0.1001 g rambut diencerkan 50 ml = 1,085 mg/L

$= \frac{1,085}{20}$ mg

$= \frac{1084,74}{20}$ µg

= 54,23 µg x $\frac{0,1004}{0,1001}$

= 54,39 µg

Secara teoritis kadar Pb dalam rambut = 45,76 µg + (2 ml x 0.3 mg/L)

= 46,36 µg

%Recovery $= \frac{kadar\ Pb\ hasil\ analisis}{kadar\ Pb\ secara\ teoritis} x\ 100\%$

$= \frac{54,39}{46,36} x\ 100\%$

= 117 %

Destruksi I + Pb 0.5 ppm: A=0,07

y = 0,059x + 0,0067

0,07 = 0,059x + 0,0067

x = 1,085

0.1003 g rambut diencerkan 50 ml = 1,085 mg/L

$= \frac{1,085}{20}$ mg

$= \frac{1085}{20}$ µg

= 54,23 µg x $\frac{0,1004}{0,1003}$

= 54,28 µg

Secara teoritis kadar Pb dalam rambut = 45,76 µg +(2 ml x 0.5 mg/L)

= 46,76 µg

%Recovery $= \frac{kadar\ Pb\ hasil\ analisis}{kadar\ Pb\ secara\ teoritis} x\ 100\%$

$= \frac{54,28}{46,76} x\ 100\%$

= 116 %

Destruksi I + Pb 1.0 ppm: A=0,07

y = 0,059x + 0,0067

0,07 = 0,059x + 0,0067

x =1,085

0.1004 g rambut diencerkan 50 ml = 1,085 mg/L

$= \frac{1,085}{20}$ mg

$= \frac{1085}{20}$ µg

= 54,23 µg x $\frac{0,1004}{0,1004}$

= 54,23 µg

Secara teoritis kadar Pb dalam rambut = 45,76 µg + (2 ml x 1,0 mg/L)

= 47,76 µg

%Recovery $= \frac{kadar\ Pb\ hasil\ analisis}{kadar\ Pb\ secara\ teoritis} x\ 100\%$

$= \frac{54,23}{47,76} x\ 100\%$

= 113 %

Destruksi II tanpa spike: A=0,15

y = 0,059x + 0,0067

0,15 = 0,059x + 0,0067

x = 2,44

0.0205 g rambut diencerkan 50 ml = 2,44 mg/L

$= \frac{2,44}{20}$ mg

$= \frac{2440}{20}$ µg

$= 122$ µg x $\frac{0,0205}{0,0205}$

$= 122$ µg

Destruksi II + Pb 0.3 ppm

y = 0,059x + 0,0067

0,15 = 0,059x + 0,0067

x = 2,44

0.0205 g rambut diencerkan 50 ml = 2,44 mg/L

$= \frac{2,44}{20}$ mg

$= \frac{2440}{20}$ µg

$= 122$ µg x $\frac{0,0205}{0,0205}$

$= 122$ µg

Secara teoritis kadar Pb dalam rambut = 122 µg + (2 ml x 0.3 mg/L)

= 122,6 µg

%Recovery $= \frac{kadar\ Pb\ hasil\ analisis}{kadar\ Pb\ secara\ teoritis}\ x\ 100\%$

$= \frac{122}{122,6}\ x\ 100\%$

= 99 %

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

Destruksi II + Pb 0.5 ppm: A=0,16

y = 0,059x + 0,0067

0,16 = 0,059x + 0,0067

x = 2,61

0.0203 g rambut diencerkan 50 ml = 2,61 mg/L

$= \frac{2,61}{20}$ mg

$= \frac{2610}{20}$ µg

$= 130$ µg x $\frac{0,0205}{0,0203}$

= 131

Secara teoritis kadar Pb dalam rambut = 122 µg + (2 ml x 0.5 mg/L)

= 123 µg

%Recovery $= \frac{kadar\ Pb\ hasil\ analisis}{kadar\ Pb\ secara\ teoritis} x\ 100\%$

$= \frac{131}{123}\ x\ 100\%$

= 106 %

Destruksi II + Pb 1.0 ppm: A=0,16

y = 0,059x + 0,0067

0,16 = 0,059x + 0,0067

x = 2,61

0.0203 g rambut diencerkan 50 ml = 2,61 mg/L

$= \frac{2,61}{20}$ mg

$= \frac{2610}{20}$ µg

$= 130$ µg x $\frac{0,0205}{0,0203}$

$= 131,28$

Secara teoritis kadar Pb dalam rambut = 122 µg + (2 ml x 1,0 mg/L)

= 124 µg

%Recovery $= \frac{kadar\ Pb\ hasil\ analisis}{kadar\ Pb\ secara\ teoritis} x\ 100\%$

$= \frac{131,28}{124} x\ 100\%$

= 106 %

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

Lampiran 2. Analisis Data Uji Presisi

Destruksi I

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

$= \sqrt{\frac{\sum(0{,}06-0{,}055)^2+(0{,}05-0{,}055)^2}{2-1}}$

$= \sqrt{2{,}5x10^{-5}+2{,}5x10^{-5}}$

$= 5{,}025x10^{-3}$

%RSD $= \frac{SD}{\bar{x}}\ x\ 100\%$

$= \frac{5{,}025\ x\ 10^{-3}}{0{,}055}$ x 100%

= 9%

Destruksi I + Pb 0,3

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

$= \sqrt{\frac{\sum(0{,}07-0{,}065)^2+(0{,}06-0{,}065)^2}{2-1}}$

$= \sqrt{2{,}5x10^{-5}+2{,}5x10^{-5}}$

$= 5{,}025 \text{ x } 10^{-3}$

%RSD $= \frac{SD}{\bar{x}}\ x\ 100\%$

$= \frac{5{,}025\ x\ 10^{-3}}{0{,}065}$ x 100%

= 7%

Destruksi I + Pb 0,5

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

$= \sqrt{\frac{\sum(0{,}07-0{,}06)^2+(0{,}05-0{,}06)^2}{2-1}}$

$= \sqrt{1x10^{-5}+1x10^{-5}}$

$= 3{,}17 \text{ x } 10^{-3}$

%RSD $= \frac{SD}{\bar{x}}\ x\ 100\%$

$= \frac{3{,}17 \text{ x } 10-3}{0{,}06}$ x 100%

$= \frac{3{,}17\ x\ 10^{-3}}{0{,}06}$

= 5%

Destruksi I + Pb 1,0

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

$= \sqrt{\frac{\sum(0{,}07-0{,}065)^2+(0{,}06-0{,}065)^2}{2-1}}$

$= \sqrt{2{,}5x10^{-5}+2{,}5x10^{-5}}$

$= 5{,}025 \text{ x } 10^{-3}$

%RSD $= \frac{SD}{\bar{x}}\ x\ 100\%$

$= \frac{5{,}025\ x\ 10^{-3}}{0{,}065}$ x 100%

= 7%

Destruksi II

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

$= \sqrt{\frac{\sum(0,15 - 0,14)^2 + (0,13 - 0,14)^2}{2-1}}$

$= \sqrt{1x10^{-5} + 1x10^{-5}}$

$= 3,17 \times 10^{-3}$

%RSD $= \frac{SD}{\bar{x}}\ x\ 100\%$

$= \frac{3,17 \times 10^{-3}}{0,14} \times 100\%$

$= 2\%$

Destruksi II + Pb 0,3

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

$= \sqrt{\frac{\sum(0,15 - 0,145)^2 + (0,14 - 0,145)^2}{2-1}}$

$= \sqrt{2,5x10^{-5} + 2,5x10^{-5}}$

$= 5,025 \times 10^{-3}$

%RSD $= \frac{SD}{\bar{x}}\ x\ 100\%$

$= \frac{5,025\ x\ 10^{-3}}{0,145} \times 100\%$

$= 3\%$

Destruksi II + Pb 0,5

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

$= \sqrt{\frac{\sum(0,16-0,155)^2+(0,15-0,155)^2}{2-1}}$

$= \sqrt{2,5x10^{-5}+2,5x10^{-5}}$

$= 5,025 \times 10^{-3}$

%RSD $= \frac{SD}{\bar{x}}\ x\ 100\%$

$= \frac{5,025\ x\ 10^{-3}}{0,155} \times 100\%$

= 3%

Destruksi II + Pb 1,0

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

$= \sqrt{\frac{\sum(0,16-0,155)^2+(0,15-0,155)^2}{2-1}}$

$= \sqrt{1x10^{-5}+1x10^{-5}}$

$= 3,17 \times 10^{-3}$

%RSD $= \frac{SD}{\bar{x}}\ x\ 100\%$

$= \frac{3,17 \times 10^{-3}}{0,155} \times 100\%$

= 2%

Lampiran 3. Analisis Data Uji LoD

$$SD\ {}^{x}/_{y} = \sqrt{\frac{(\sum y - \hat{y})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0{,}009121403}{5}}$$

$$= 0{,}009121403$$

$$LoD = \frac{3\ x\ SD\ {}^{x}/_{y}}{Slope}$$

$$= \frac{3\ x\ 0{,}463800173}{0{,}059}$$

$$= 0{,}463$$

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

Lampiran 4. Analisis Data Uji LoQ

$$SD\ {}^{x}/_{y} = \sqrt{\frac{(\sum y - \hat{y})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0{,}009121403}{5}}$$

$$= 0{,}009121403$$

$$LoQ = \frac{10\ x\ SD\ {}^{x}/_{y}}{Slope}$$

$$= \frac{3\ x\ 0{,}463800173}{0{,}059}$$

$$= 1{,}546$$

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES