

**VALIDASI METODE *SEQUENTIAL INJECTION ANALYSIS*-
LAB AT VALVE (SIA-LAV) SECARA KOLORIMETRI
UNTUK PENENTUAN KROMIUM(III) DAN KROMIUM(VI)
DALAM SAMPEL AIR MENGGUNAKAN PENGOKSIDASI
KALIUM PERSULFAT ($K_2S_2O_8$)**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

oleh :

VENTY INDAH WISMARENI

0610923064-92



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2010**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**VALIDASI METODE *SEQUENTIAL INJECTION ANALYSIS-
LAB AT VALVE* (SIA-LAV) SECARA KOLORIMETRI
UNTUK PENENTUAN KROMIUM(III) DAN KROMIUM(VI)
DALAM SAMPEL AIR MENGGUNAKAN PENGOKSIDASI
KALIAM PERSULFAT ($K_2S_2O_8$)**

oleh :

VENTY INDAH WISMARENI

0610923064-92

**Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia**

Pembimbing I



**Akhmad Sabarudin, Dr. Sc
NIP. 19740418 199702 1 001**

Pembimbing II

**Dr. Hermin Sulistyarti
NIP. 19640529 198802 2 001**

Mengetahui,

**Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

**Dr. Sasangka Prasetyawan, MS
NIP. 19630404 198701 1 001**

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Venty Indah Wismareni
NIM : 0610923064
Jurusan : Kimia
Penulis skripsi berjudul :

” VALIDASI METODE *SEQUENTIAL INJECTION ANALYSIS-LAB AT VALVE* (SIA-LAV) SECARA KOLORIMETRI UNTUK PENENTUAN KROMIUM(III) DAN KROMIUM(VI) DALAM SAMPEL AIR MENGGUNAKAN PENGOKSIDASI KALIUM PERSULFAT ($K_2S_2O_8$) ”

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 29 Oktober 2010
Yang menyatakan,

(Venty Indah Wismareni)
NIM. 0610923064

KATA PENGANTAR

Puji Syukur kehadirat Allah SWT atas segala limpahan rahmat, karunia dan hidayah-Nya sehingga dapat menyelesaikan penulisan tugas akhir dengan judul **Validasi Metode Sequential Injection Analysis-Lab at Valve (SIA-LAV) Secara Kolorimetri Untuk Penentuan Kromium(III) dan Kromium(VI) Dalam Sampel Air Menggunakan Pengoksidasi Kalium Persulfat ($K_2S_2O_8$)**. Penulisan tugas akhir ini merupakan salah satu syarat kelulusan dan memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang kimia di Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Terima kasih yang sebesar-besarnya kepada semua pihak yang telah membantu, baik secara langsung maupun tidak langsung selama pelaksanaan penelitian hingga terselesaikannya penulisan skripsi ini, ucapan terima kasih tersebut disampaikan kepada :

1. Akhmad Sabarudin, Dr.Sc selaku Dosen Pembimbing I atas segala bimbingan, dukungan dan segala sesuatu yang diberikan.
2. Dr. Hermin Sulistyarti selaku Dosen Pembimbing II atas pengarahan dan perhatian yang telah diberikan.
3. Dosen penguji, atas segala masukan dan saran yang diberikan untuk perbaikan naskah skripsi ini.
4. Prof. Dr. drh. Aulanni'am, DES selaku Dosen Penasehat Akademik atas nasehat dan perhatiannya selama melaksanakan studi.
5. Kedua orang tua serta keluarga yang selalu mendoakan, memberikan perhatian, kasih sayang, dan nasehat, serta dukungan hingga terselesaikannya skripsi ini.
6. Semua teman-teman di Jurusan Kimia Angkatan 2006 atas doa dan dukungannya.

Tugas akhir ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu dengan kerendahan hati, diharapkan kritik dan saran guna perbaikan dan penyempurnaan. Semoga penulisan skripsi ini dapat bermanfaat bagi seluruh pembaca.

Malang, 29 Oktober 2010

Penulis

Validasi Metode *Sequential Injection Analysis-Lab at Valve* (SIA-LAV) Secara Kolorimetri Untuk Penentuan Kromium(III) dan Kromium(VI) Dalam Sampel Air Menggunakan Pengoksidasi Kalium Persulfat ($K_2S_2O_8$)

ABSTRAK

Pada penelitian kali ini, dilakukan uji validasi metode SIA-LAV secara kolorimetri terhadap metode baku secara spektrofotometri untuk penentuan spesiasi kromium dalam sampel air. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan metode yang baik, sederhana, dan cepat dalam menganalisisnya. Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) didasarkan pada reaksi oksidasi Cr(III) menggunakan agen pengoksidasi $K_2S_2O_8$ menjadi Cr(VI), sehingga Cr(VI) hasil oksidasi bersama dengan Cr(VI) yang ada dalam sampel dapat direaksikan dengan agen pengompleks 1,5-difenilkarbazida (DiPC) yang dapat dideteksi secara kolorimetri dan spektrofotometri pada panjang gelombang 540 nm. Hasil validasi menunjukkan bahwa parameter linearitas, presisi, akurasi, batas deteksi, dan waktu analisis dari metode SIA-LAV telah memenuhi persyaratan metode yang baik. Pada penentuan batas deteksi dengan menggunakan metode SIA-LAV, untuk Cr(VI) dan Cr total diperoleh berturut-turut sebesar 0,0018 mg/L dan 0,0023 mg/L dengan nilai RSD ($n=4$) sebesar 2,88 % dan 3,01 %. Aplikasi metode dilakukan untuk menganalisis konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan dan sampel alami (air sungai Sudimoro di Sidoarjo). Pada pengujian hipotesis sampel buatan dengan menggunakan uji F ($\alpha = 0,05$) diperoleh bahwa metode SIA-LAV lebih teliti dibandingkan metode baku spektrofotometri. Penentuan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) di sungai Sudimoro dengan menggunakan metode SIA-LAV dan metode baku spektrofotometri secara umum masih berada di bawah baku mutu air sungai.

Kata Kunci : Validasi Metode, SIA-LAV, Spesiasi Kromium, Metode Baku, Spektrofotometri

Validation of Sequential Injection Analysis-Lab at Valve (SIA-LAV) By Colorimetric Method For Determination Trivalent And Hexavalent Chromium in Water Sample Using $K_2S_2O_8$ Oxidizing Agent

ABSTRACT

In this research, validation on analysis method was carried out the proposed SIA-LAV by colorimetric method against standard method by spectrophotometric to determine chromium speciation in water sample. The purposes of this research to get a good method, simple and quick for analysis. Its determination based on the oxidation reaction Cr(III) using $K_2S_2O_8$ oxidizing agent become Cr(VI), so Cr(VI) was produced by oxidation process along with Cr(VI) that naturally presence in sample could be reacted with 1,5-diphenylcarbazide (DiPC) complexing agent wich determined by colorimetric and spectrophotometric method in wavelength 540 nm. The result showed linearity, precision, accuracy, limit of detection, and analysis time of SIA-LAV method had been appropriate with a good condition. The detection limit of SIA-LAV method for Cr(VI) and Cr total were 0,0018 mg/L and 0,0023 mg/L with an RSD (n=4) were 2,88 % and 3,01 %. The method was applied to analyze concentrations of Cr(III) and Cr(VI) from synthetic and natural samples (Sudimoro river in Sidoarjo). The hypothesis test by using F-test ($\alpha = 0,05$) showed the SIA-LAV method was more precise than the spectrophotometric method. Concentrations of Cr(III) and Cr(VI) in Sudimoro river was determined by using SIA-LAV method and spectrophotometric method in general still below quality standard of river water.

Keyword : Validation Method, SIA-LAV, Chromium Speciation, Standard Method, Spectrophotometry

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
DAFTAR SINGKATAN	xiii
 BAB I PENDAHULUAN	 1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	3
1.3. Batasan Masalah	3
1.4. Tujuan Penelitian	4
1.5. Manfaat Penelitian	4
 BAB II TINJAUAN PUSTAKA	 5
2.1. Kromium (Cr)	5
2.2. Spesiasi Kromium	7
2.3. Metode Analisis Kromium	9
2.4. Flow Based Analytical Method	11
2.5. Validasi Metode	14
2.6. Hipotesis	16
 BAB III METODE PENELITIAN	 17
3.1. Waktu dan Tempat Penelitian	17
3.2. Bahan dan Alat Penelitian	17
3.2.1. Bahan penelitian	17
3.2.2. Alat penelitian	17
3.3. Tahapan Penelitian	18
3.4. Cara Kerja	18

3.4.1. Preparasi larutan standar Cr (III) dan Cr (VI)	18
3.4.2. Preparasi alat dan sampel	18
3.4.3. Pembuatan kurva kalibrasi Cr (VI) dan Cr (total)	19
3.4.4. Aplikasi metode untuk penentuan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan dan alami	23
3.5. Analisis Data	26
3.5.1. Perhitungan persamaan regresi dan koefisien korelasi	26
3.5.2. Perhitungan nilai rata-rata dan standard deviation(SD)	27
3.5.3. Perhitungan LOD	28
3.5.4. Perhitungan Akurasi	28
3.5.5. Uji F (ANOVA Satu Jalur)	28
3.5.6. Uji BNT	29
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	30
4.1 Metode SIA	30
4.1.1 Kurva kalibrasi.....	30
4.1.2 Aplikasi metode SIA-LAV untuk penentuan Cr(III) dan Cr(VI).....	32
4.2 Metode spektrofotometri	35
4.2.1 Kurva kalibrasi.....	36
4.2.2 Aplikasi metode spektrofotometri untuk penentuan Cr(III) dan Cr(VI)	37
4.3 Uji Validasi Metode	40
4.3.1 <i>Limit of Detection</i> (LOD)	40
4.3.2 Ketepatan (accuracy).....	41
4.3.3 Ketelitian (precision).....	42
4.3.4 Uji statistik	43
BAB V PENUTUP	45
5.1. Kesimpulan	45
5.2. Saran	45
DAFTAR PUSTAKA	46
LAMPIRAN	50

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2. 1 Struktur molekul DiPC	8
Gambar 2. 2 Struktur kompleks Cr(VI)-DiPC.....	8
Gambar 2. 3 RGB colorimeter.....	10
Gambar 2. 4 Grafik hubungan konsentrasi dan absorbansi	11
Gambar 2. 5 Komponen-komponen dasar dari Flow Injection Analysis (FIA)	12
Gambar 2.6 Komponen-komponen dasar dari Sequential Injection Analysis (SIA)	13
Gambar 2.7 Komponen-komponen dasar dari SIA-Lab at Valve.....	14
Gambar 3. 1 Rangkaian Automated Pretreatment System(APS)	18
Gambar 4. 1 Kurva kalibrasi metode SIA untuk Cr(VI)	31
Gambar 4. 2 Kurva kalibrasi metode SIA untuk Cr total	31
Gambar 4. 3 Kurva kalibrasi metode baku spektrofotometri untuk Cr(VI)	36
Gambar 4. 4 Kurva kalibrasi metode baku spektrofotometri untuk Cr total	37
Gambar L.9.1. Rangkaian alat APS.....	104
Gambar L.9.2. Alat RGB kolorimeter	104
Gambar L.9.3. <i>Valve Mixing</i>	104
Gambar L.9.4. <i>Switching Valve</i>	104
Gambar L.10.1. Tampilan program pengukuran sampel.....	105
Gambar L.10.2. Tampilan program pencucian detektor.....	105

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 3.1 Optimasi Parameter Penentuan Cr(III) dan Cr(VI).....	19
Tabel 4.1 Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel buatan menggunakan metode SIA.....	32
Tabel 4.2 Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel alami menggunakan metode SIA.....	34
Tabel 4.3 Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel buatan menggunakan metode baku spektrofotometri.....	37
Tabel 4.4 Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel alami menggunakan metode baku spektrofotometri.....	38
Tabel 4.5 Perbandingan aplikasi metode SIA dan metode baku untuk penentuan spesiasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel air	39
Tabel 4.6 Perbandingan uji F antara metode SIA dengan metode baku	43
Tabel L.2.1. Perhitungan pembuatan larutan Cr(III) dan Cr(VI).....	58
Tabel L.2.2. Pembuatan larutan campuran Cr(III) dan Cr(VI).....	59
Tabel L.3.1. Skema Kerja Metode SIA	66
Tabel L.4.1. Data perhitungan regresi linier dan koefisien korelasi metode SIA untuk kurva baku Cr(VI).....	68
Tabel L.4.2. Data perhitungan regresi linier dan koefisien korelasi metode SIA untuk kurva baku Cr total.....	69
Tabel L.4.3. Data perhitungan regresi linier dan koefisien korelasi metode baku untuk kurva baku Cr(VI)	70
Tabel L.4.4. Data perhitungan regresi linier dan koefisien korelasi metode baku untuk kurva baku Cr total	71
Tabel L.5.1. Pengukuran blank sampel Cr(VI) metode SIA	72
Tabel L.5.2. Pengukuran blank sampel Cr total metode SIA	73
Tabel L.5.3. Pengukuran blank sampel Cr(VI) metode baku	74
Tabel L.5.4. Pengukuran blank sampel Cr total metode baku	75

Tabel L.6.1.	Data hasil pengukuran sampel buatan dan sampel alami metode SIA	77
Tabel L.6.2.	Data hasil pengukuran sampel buatan dan sampel alami metode spektrofotometri	78
Tabel L.6.3.	Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan metode SIA	79
Tabel L.6.4.	Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel alami metode SIA	79
Tabel L.6.5.	Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) metode SIA dalam sampel alami yang di- <i>spiked</i>	80
Tabel L.6.6.	Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan metode baku	80
Tabel L.6.7.	Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel alami metode baku.....	81
Tabel L.6.8.	Perolehan % recovery konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel buatan metode SIA.....	82
Tabel L.6.9.	Perolehan % recovery konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel alami metode SIA.....	83
Tabel L.6.10.	Perolehan % recovery konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel buatan metode baku	86
Tabel L.6.11.	Perolehan % recovery konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel alami metode baku	87
Tabel L.7.1.	Data serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode SIA	90
Tabel L.7.2.	Data kuadrat serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode SIA	90
Tabel L.7.3.	Data kuadrat total serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode SIA	91
Tabel L.7.4.	Data analisis ragam satu arah untuk pengukuran Cr(VI) metode SIA	92
Tabel L.7.5.	Data uji BNT untuk pengukuran Cr(VI) metode SIA	93
Tabel L.7.6.	Data serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode SIA.....	93
Tabel L.7.7.	Data kuadrat serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode SIA.....	93
Tabel L.7.8.	Data kuadrat total serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode SIA.....	94

Tabel L.7.9.	Data analisis ragam satu arah untuk pengukuran Cr total metode SIA	95
Tabel L.7.10.	Data uji BNT untuk pengukuran Cr total metode SIA	96
Tabel L.8.1.	Data serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode baku	97
Tabel L.8.2.	Data kuadrat serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode baku	97
Tabel L.8.3.	Data kuadrat total serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode baku	98
Tabel L.8.4.	Data analisis ragam satu arah untuk pengukuran Cr(VI) metode baku	99
Tabel L.8.5.	Data uji BNT untuk pengukuran Cr(VI) metode baku	100
Tabel L.8.6.	Data serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode baku	100
Tabel L.8.7.	Data kuadrat serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode baku	100
Tabel L.8.8.	Data kuadrat total serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode baku	101
Tabel L.8.9.	Data analisis ragam satu arah untuk pengukuran Cr total metode baku	102
Tabel L.8.10.	Data uji BNT untuk pengukuran Cr total metode baku	103

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
LAMPIRAN 1. Preparasi Larutan	50
LAMPIRAN 2. Perhitungan Pembuatan Larutan.....	55
LAMPIRAN 3. Skema Kerja	66
LAMPIRAN 4. Penentuan Kurva Baku Larutan Kromium	68
LAMPIRAN 5. Perhitungan Standar Deviasi dan Limit of Detection (LOD) Metode SIA	72
LAMPIRAN 6. Data Hasil Pengukuran dan Perhitungan	77
LAMPIRAN 7. Uji Statistik Sampel Buatan Metode SIA	90
LAMPIRAN 8. Uji Statistik Sampel Buatan Metode Spektrofotometri	97
LAMPIRAN 9. Gambar Alat Penelitian.....	104
LAMPIRAN 10. Tampilan Program	105

DAFTAR SINGKATAN

Cr(III)	= Kromium valensi 3
Cr(VI)	= Kromium valensi 6
DiPC	= 1,5-Difenilkarbazida
LOD	= <i>limit of detection</i> (batas deteksi)
APS	= <i>Automated Pretreatment System</i>
HC	= <i>Holding Coil</i> (saluran pereaksi)
SP	= <i>Syringe Pump</i> (pompa)
SV	= <i>Switching Valve</i>

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Kegiatan industri banyak menghasilkan limbah yang mengandung logam berat. Keberadaan logam berat di lingkungan yang melebihi ambang batas akan merusak lingkungan dan menimbulkan masalah kesehatan bagi makhluk hidup di lingkungan tersebut. Salah satu limbah yang berbahaya adalah limbah logam berat Cr(VI) (Huheey, dkk., 1993). Limbah Cr(VI) dapat berasal dari buangan laboratorium maupun dari limbah industri elektroplating, industri penyamakan kulit, industri pigmen warna dan industri lainnya. Industri yang menghasilkan limbah Cr(VI) memerlukan penanganan khusus dalam proses pengolahannya (Tzou, dkk., 2003).

Kromium umumnya berada dalam 3 bentuk stabil, yaitu kromium logam, kromium trivalen atau Cr(III), dan kromium heksavalen atau Cr(VI). Perbedaan tingkat valensi antara Cr(III) dan Cr(VI) memberikan efek yang berbeda dalam hal toksisitas. Cr(VI) memiliki toksisitas yang lebih tinggi dan bersifat karsinogenik dibandingkan Cr(III). Cr(VI) dapat menyebabkan kerusakan hati dan ginjal, pendarahan dalam tubuh, dermatitis, kerusakan saluran pernapasan, dan kanker paru-paru (Kusnoputranto, 1996). Cr(III) memiliki toksisitas yang lebih rendah, dan merupakan suatu jenis nutrisi yang dibutuhkan tubuh manusia dengan kadar sekitar 50-200 µg/hari (Arakawa, dkk., 2000).

Banyaknya kerugian yang diakibatkan oleh toksisitas Cr(VI) yang cukup membahayakan kesehatan, maka beberapa peraturan tentang ambang batas kromium dalam berbagai macam sumber pencemar kromium telah dibuat. Baku mutu limbah kromium maksimum yang ditetapkan oleh Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup (Kep51/MENLH/10/1995) adalah 1 ppm, sedangkan menurut PP RI nomor 82 tahun 2001, nilai ambang batas kromium pada air minum adalah 0,05 ppm. Hal inilah yang menjadi alasan perlunya metode uji kromium yang tepat, cepat, dan ekonomis agar kasus pencemaran kromium di lingkungan dapat terdeteksi.

Beberapa metode spektrofotometri telah dilakukan untuk spesiasi kromium dalam air antara lain menggunakan penyerapan pada fase

padat, ekstraksi pelarut, dan ko-presipitasi yang diikuti dengan analisis menggunakan instrumen lainnya dan sebagian besar dideteksi menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) dan *Inductively Coupled plasma Absorption Spectrometry / Atomic Emission Spectrometry* (ICP-MS/AES) (Sumida, 2006). Metode-metode yang telah dikembangkan pada umumnya mempunyai efektivitas yang masih rendah dan tidak bisa digunakan untuk analisis logam secara bersamaan (simultan). Pendekatan yang telah dilakukan untuk mengatasi kelemahan analisis menggunakan AAS dan ICP-MS/AES adalah melalui metode SIA (*Sequential Injection Analysis*), yaitu metode alternatif untuk menganalisis kadar logam yang efektif karena menggunakan sistem analisis secara online yang dioperasikan secara otomatis melalui komputer. Sedangkan untuk pendeteksian serapan dilakukan secara kolorimetri dengan menggunakan RGB kolorimeter.

Penggunaan metode SIA dalam penentuan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) memiliki beberapa keuntungan yakni dapat mengefisienkan penggunaan pereaksi, memperkecil larutan yang dibuang dan waktu analisisnya cepat (Cristian, 2005). Salah satu bentuk modifikasi dari metode SIA adalah SIA-LAV (*Sequential Injection Analysis-Lab at Valve*), yaitu dengan menggunakan suatu *valve mixing* sebagai tempat untuk terjadinya reaksi antara sampel kromium dan reagen pengompleks 1,5-difenilkarbazida (DiPC) sehingga pembentukan kompleks dapat lebih sempurna.

Penentuan spesiasi kromium dengan metode SIA-LAV telah dilakukan pada penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010), dengan menggunakan beberapa parameter analitik yang telah dioptimasi maka untuk Cr(VI) diperoleh limit deteksi sebesar 0,00185 mg/L dengan persamaan linear $y = 0,244 x + 0,022$ dan koefisien korelasi (R^2) 0,997 sedangkan untuk Cr total diperoleh limit deteksi sebesar 0,00178 mg/L dengan persamaan linear $y = 0,477 x + 0,043$ dan koefisien korelasi (R^2) 0,996. Metode SIA-LAV pada penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010) dapat memberikan hasil analisa yang memiliki sensitivitas dan kestabilan instrumentasi yang baik sehingga metode ini mampu menentukan kadar kromium dalam air dengan konsentrasi yang sangat rendah, tidak membutuhkan banyak reagen dan prosesnya cepat. Namun, hasil analisa metode SIA-LAV dari penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010) perlu dilakukan uji

validasi metode yang bertujuan untuk mengetahui sejauh mana ketepatan dan ketelitian suatu metode yang baru dikembangkan dan untuk mendapatkan metode yang valid/dapat dipercaya berdasarkan penilaian terhadap parameter tertentu seperti linearitas, akurasi, presisi, dan waktu analisis. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan uji validasi metode SIA-LAV secara kolorimetri terhadap metode baku spektrofotometri yang keabsahan hasil analisisnya telah diakui secara internasional.

Dalam penentuan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dengan metode SIA-LAV diperoleh kondisi optimum parameter penelitian sebelumnya yang berlangsung pada pH 2, konsentrasi $K_2S_2O_8$ 10^{-3} M dengan volume 100 μ L, konsentrasi DiPC 10^{-5} M dengan volume 100 μ L, volume sampel 100 μ L, laju alir menuju detektor 30 μ L/s dan waktu delay 45 detik (Islamiyah, 2010). Pada penelitian validasi ini, prinsip dasar dari penentuan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) menggunakan metode SIA-LAV dan metode baku spektrofotometri yaitu dengan mengoksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI) menggunakan reagen pengoksidasi kalium persulfat ($K_2S_2O_8$). Setelah itu, direaksikan dengan reagen pengompleks DiPC sehingga akan diperoleh larutan berwarna yang dapat dideteksi pada panjang gelombang 530 nm sebagai Cr total. Sedangkan untuk Cr(VI) dapat diperoleh dengan mereaksikan larutan standar Cr(VI) dengan reagen pengompleks DiPC sehingga dapat diketahui pula konsentrasi Cr(III) dari selisih antara konsentrasi Cr total dengan Cr(VI).

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang penelitian dapat dirumuskan suatu permasalahan yaitu bagaimana hasil parameter uji validasi metode antara metode SIA-LAV dengan metode baku spektrofotometri untuk penentuan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan dan alami pada kondisi optimum penelitian.

1.3. Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini yaitu sampel alami yang digunakan adalah sampel air sungai yang berdekatan dengan lokasi industri pengolahan kulit di daerah Sudimoro kecamatan Tulangan, Sidoarjo.

1.4. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sejauh mana ketepatan dan ketelitian metode SIA-LAV secara kolorimetri yang dibandingkan dengan metode baku spektrofotometri terhadap pengukuran kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan dan alami pada kondisi optimum penelitian.

1.5. Manfaat Penelitian

Manfaat dari dilakukannya penelitian ini antara lain:

1. Menghasilkan metode penentuan kadar Cr(III) dan Cr(VI) yang selektif dan akurat.
2. Mengetahui kadar masing – masing spesi kromium dalam sampel alami sehingga dapat digunakan untuk mengetahui tingkat pencemaran logam kromium pada air.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Kromium (Cr)

Kromium merupakan logam mengkilap dan bersifat tahan karat sehingga sering digunakan sebagai pelindung logam lain, memiliki massa jenis 7,9 g/cm³, titik didih 2658°C, dan titik leleh 1875°C. Kelimpahan rerata kromium di kerak bumi adalah 122 ppm, di tanah terdapat sekitar 11 sampai 22 ppm, di aliran sungai terdapat sekitar 1 µg/L dan di air tanah umumnya terdapat 100 µg/L (Kusnoputranto, 1996).

Kromium merupakan salah satu logam berat yang termasuk ke dalam unsur transisi golongan VI B, memiliki nomor atom 24 dan massa atom 51,996 sma. Tingkat oksidasi kromium yang paling banyak terdapat di alam adalah +2, +3, dan +6. Secara umum kromium dan senyawaan yang dibentuknya diklasifikasikan menjadi kromium logam, kromium divalen, kromium trivalen dan kromium heksavalen (Aulina, 2007). Kromium heksavalen terdapat sebagai CrO₄²⁻ dan Cr₂O₇²⁻, sedangkan bentuk trivalennya terdapat sebagai Cr³⁺, [Cr(OH)]²⁺, [Cr(OH)₂]⁺, dan [Cr(OH)₄]⁻ (Clesceri, dkk., 1998).

Sebagai logam berat, kromium termasuk logam yang mempunyai daya racun yang tinggi. Daya racun yang dimiliki oleh logam kromium ditentukan oleh valensi ionnya. Ion Cr⁶⁺ merupakan bentuk logam kromium yang paling banyak dipelajari sifat racunnya bila dibandingkan dengan ion Cr²⁺ dan Cr³⁺. Toksisitas Cr⁶⁺ diakibatkan karena sifatnya yang berdaya larut dan mobilitas tinggi di lingkungan. Senyawa kromium ini sangat berbahaya karena dapat dengan cepat merusak protein (Palar, 1994).

Kromium heksavalen atau Cr(VI) adalah suatu komponen utama yang terikat pada oksigen seperti kromat (CrO₄²⁻) yang berwarna kuning atau dikromat (Cr₂O₇²⁻) berwarna jingga merupakan suatu pengoksidasi yang kuat dan sangat mudah tereduksi menjadi kromium trivalen dalam kondisi asam (Patnalk, 2003). Ion kromat (CrO₄²⁻) mampu dengan mudah berubah menjadi ion dikromat (Cr₂O₇²⁻) bila ion kromat bereaksi dengan asam (persamaan 2.1). Jadi ion kromat bersifat stabil bila dalam suasana basa dan netral. Kedua ion ini (kromat dan dikromat) merupakan oksidator kuat dimana ion

ini akan mengalami reduksi (penurunan bilangan oksidasi) (Vogel, 1985).



Sebaliknya jika larutan yang mengandung ion dikromat dibasakan, maka ion dikromat akan menjadi ion kromat, dengan persamaan reaksi (2.2) (Lee, 1991).



Kondisi pH lingkungan mempengaruhi distribusi spesies kromium. Karakter kromat dapat mengalami transformasi bilangan oksidasi. Cr(VI) dalam perairan mempunyai dua bentuk dalam larutan, yaitu sebagai anion-anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dalam larutan asam) dan CrO_4^{2-} (dalam larutan basa) (Manahan, 2000). Meskipun penanganan limbah mengandung krom dapat dilakukan dengan pengendapan yakni dengan pengaturan pH, namun efektivitas masih perlu ditingkatkan. Alternatif lain adalah dengan menggunakan adsorben, tetapi mengingat ukuran anion relatif besar, hal ini masih juga belum efektif. Alternatif yang diharapkan paling tepat adalah dengan menggunakan mekanisme pertukaran anion dan untuk itu diperlukan suatu agen penukar anion untuk dapat mengolah ion Cr(VI) ini (Miyata, 1983).

Spesies Cr(VI) dalam perairan bersifat sangat toksik, korosif, karsinogenik dan memiliki kelarutan yang sangat tinggi. Oksigen terlarut dalam perairan dapat mengoksidasi spesies Cr(III) menjadi Cr(VI) secara lambat pada temperatur kamar. Cr(VI) mudah larut dalam air dan membentuk *divalent oxyanion* yaitu kromat (CrO_4^{2-}) dan dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), sedangkan Cr(III) mudah diendapkan atau diabsorpsi oleh senyawa-senyawa organik dan anorganik pada pH netral atau alkalin (Slamet, 2003). Sifat toksik logam kromium cukup berbahaya bagi manusia, yaitu mengakibatkan kanker paru-paru, luka bernanah kronis dan merusak selaput tipis hidung. Akumulasi kromium dengan konsentrasi sebesar 0,1 mg/g berat badan dapat mengakibatkan kematian. Batas ambang maksimum dalam air minum adalah 0,05 mg/L (Kustiani, 2005). Menurut Surat keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup, baku mutu limbah yang boleh dialirkan ke air permukaan untuk Cr(VI) sebesar 0,05-1 mg/L dan untuk Cr total sebesar 0,1-2 mg/L (Anderson, 1997).

Karakteristik kromium yang paling menonjol adalah kecenderungannya untuk selalu dalam bentuk ion kompleks dengan sejumlah besar angka dari donor elektron ion-ion yang lain. Campuran Cr(III) adalah reagen pereduksi dan campuran Cr(VI) adalah reagen pengoksidasi kuat (Mahan dan Myers, 1987).

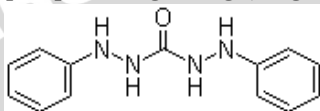
2.2. Spesiasi Kromium

Spesiasi merupakan pemisahan suatu ion dari ion unsur yang sama tetapi mempunyai bilangan oksidasi yang berbeda, yaitu suatu unsur yang mempunyai spesies ion lebih dari satu. Kromium merupakan salah satu unsur kimia dengan lambang Cr yang salah satu spesiesnya bersifat toksik. Spesies-spesies kromium yang umum dalam senyawa berada pada bilangan oksidasi Cr(III) dan Cr(VI) yang bersifat toksik. Ada beberapa metode spesiasi ion kromium untuk memisahkan kedua spesies kromium dari suatu larutan sampel seperti ekstraksi, kopresipitasi, elektrokimia, kromatografi (Widarti, 1998). Beberapa manfaat dari spesiasi kromium yaitu untuk mengetahui adanya spesies dengan bilangan oksidasi yang berbeda dalam suatu sampel, mengetahui toksisitas dari suatu logam dengan tingkat oksidasi berbeda dan menentukan jumlah total dari logam berat yang berada dalam suatu sampel (Florence, 1982).

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk menganalisis Cr(VI) dan Cr total adalah kolorimetri dengan pembentukan warna kompleks menggunakan DiPC. Reaksi kromium dengan DiPC sangat sensitif, dengan absorptivitas molar kira-kira $40.000 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pada 540 nm (Clesceri, dkk., 1998).

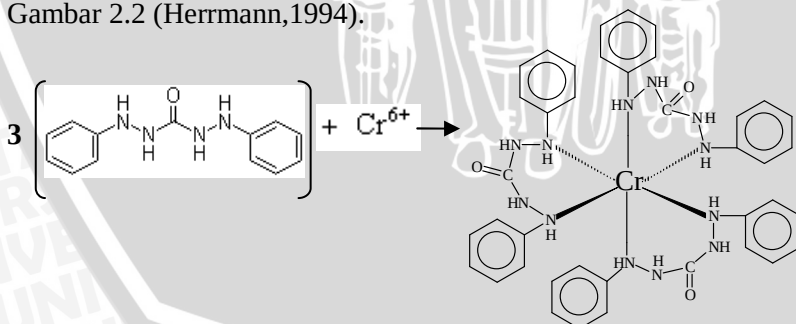
Pengompleks DiPC merupakan suatu molekul dengan rumus $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ yang memiliki berat molekul 242,28 g/mol. Secara fisik merupakan bubuk kristal putih kemerahan yang larut dalam pelarut non-polar seperti propanol dan aseton. Reagen pengompleks DiPC biasanya digunakan untuk penentuan kromium, besi, kadmium, merkuri, magnesium, aldehida dan emetin. Sampel Cr(VI) yang direaksikan dengan suatu reagen pengompleks DiPC pada suasana asam akan menghasilkan suatu kompleks berwarna lembayung atau merah muda yang memiliki serapan maksimal 540 nm (Vogel, 1979).

Suatu metode analisis kromium lebih peka dengan menggunakan DiPC [$\text{CO}(\text{NH}.\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$] dalam larutan asam (sekitar 0,2 M), kromat memberikan senyawa berwarna ungu yang dapat larut dengan reagensia ini. Molibdenum(VI), vanadium(V), merkuri(II) dan besi(III) dapat mengganggu jika ada permanganat, dapat disingkirkan dengan mendidihkan sedikit etanol. Jika angka banding vanadium terhadap kromium tidak melebihi 10:1, dapat diperoleh hasil yang hampir benar dengan membiarkan larutan itu selama 10-15 menit setelah penambahan reagensia karena warna vanadium-difenilkarbazida cukup cepat menghilang (Vogel, 1985).



Gambar 2. 1 Struktur molekul DiPC

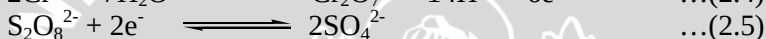
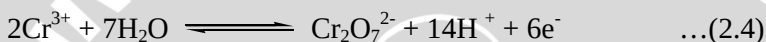
Penggunaan reagen DiPC dalam penentuan Cr(VI) dari suatu larutan akan dibentuk suatu molekul kompleks dengan kromium tersebut. Jenis reagen DiPC dalam pembentukan kompleks berperan sebagai ligan dimana ligan ini bersifat bidentat yang akan menyumbangkan dua atom donor dalam pembentukan ikatan. Sifat ligan ini yaitu sebagai akseptor π yang baik dimana memiliki ikatan rangkap dua dan atom N yang sangat elektronegatif serta cenderung bersifat stabil. Ligan ini juga memiliki *lone pair* untuk berikatan dengan atom pusat sehingga bersifat sebagai donor σ . Kompleks Cr-DiPC dibentuk oleh molekul Cr(VI) dengan reagen pengompleks 1,5-diphenylkarbazida. Ligan DiPC terletak pada 6 posisi dalam geometri oktahedral. Struktur kompleks yang terbentuk ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Herrmann,1994).



Gambar 2. 2 Struktur kompleks Cr(VI)-DiPC

Kelarutan persulfat yang paling terkenal yaitu dari natrium, kalium, ammonium, dan barium yang larut dalam air. Garam kalium adalah yang paling sedikit larut (17,7 g/L pada 0°C). Dengan melarutkan kalium persulfat dalam asam sulfat pekat pada 0°C dapat memiliki sifat-sifat mengoksidasi yang kuat (Vogel, 1979).

Dalam analisis kromium, metode kolorimetri hanya dapat digunakan untuk menentukan kandungan Cr(VI) saja. Oleh karena itu Cr total dapat diperoleh dengan cara merubah semua kromium menjadi Cr(VI) melalui reaksi oksidasi (Swietlik, 1998). Dalam larutan asam, ion Cr(III) dapat dioksidasi oleh kalium persulfat. Pada penelitian ini reaksi oksidasi dan reduksi yang terjadi dapat ditulis sebagai reaksi (2.4) dan (2.5) (Vogel, 1979).



Sehingga berdasarkan jumlah Cr total dan Cr(VI), maka Cr(III) dapat ditentukan. Kandungan Cr(III) dapat dihitung berdasarkan selisih antara Cr total dan Cr(VI) (Suharjono, 2001).

2.3. Metode Analisis Kromium

Metode deteksi yang paling sering dilakukan adalah menggunakan metode fotometri (spektrofotometri, kolorimetri dan *Atomic Absorption*). Pengembangan terbaru adalah dengan menggabungkan teknik elektrotermal seperti amperometri, dan potensiometri dengan teknik penanganan sampel *flow based* seperti FIA dan SIA. Selain itu FIA dan SIA juga dapat digabungkan dengan detektor lain seperti AAS, ICP-MS, dan ICP-AES dan GC (Jakmunee, 2005).

Salah satu metode standar yang populer untuk pemisahan ion Cr(III) dan Cr(VI) adalah metode spektrofotometri. Spektrofotometri merupakan suatu metode yang digunakan untuk menganalisis sebuah absorpsi yang terjadi pada bagian sinar tampak (visible) dari spektrum gelombang elektromagnetik yaitu pada gelombang yang mempunyai panjang 400-600 nm (Petrucci, 1987). Metode spektrofotometri merupakan metode penentuan konsentrasi suatu larutan dengan berdasarkan intensitas warnanya dan instrumen yang digunakan adalah spektroskopik-20 (Clesceri, dkk., 1998).

Adapun metode analisis yang lain, yakni metode kolorimetri merupakan suatu metode pengukuran kuantitatif yang didasarkan pada pembentukan warna senyawa tersebut. Adapun keuntungan dari penggunaan metode ini adalah metodenya sangat sederhana untuk menetapkan kuantitas zat dalam jumlah yang relatif sedikit (Basset, 1994).

Salah satu tipe kolorimeter yang cukup disukai penggunaannya adalah *portable* kolorimeter yang menggunakan *light-emitting diode* (LED) sebagai sumber cahayanya. Kelebihan perangkat ini selain karena portabilitasnya juga dikarenakan oleh kemudahan pengoperasian dan dapat dioperasikan dengan menggunakan baterai. Pada kolorimeter ini terdapat tiga emisi sinar LED dengan panjang gelombang yang berbeda-beda, yaitu merah (630 nm), hijau (530 nm), dan biru (470 nm). Teknik penganalisaannya terukur sebagai absorbansi, yang mana pemisahan sinyal dilakukan per satuan waktu. Kolorimeter tersebut ditunjukkan dalam Gambar 2.3 (Suzuki, dkk., 2004).



Gambar 2.3 RGB colorimeter

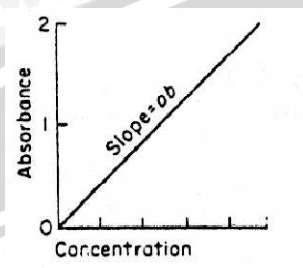
Prinsip pengukuran absorbansi dengan menggunakan kolorimeter dan spektrometri-20 adalah aplikasi dari Hukum Lambert-Beer, yaitu (Tahir, 2008):

$$A = -\log T = -\log I_t / I_0 = \epsilon \cdot b \cdot C \quad \dots(2.6)$$

dimana A adalah absorbansi dari sampel yang akan diukur, T adalah transmitansi, I_0 adalah intensitas sinar masuk, I_t adalah intensitas sinar yang diteruskan, ϵ = koefisien ekstingsi, b adalah tebal kuvet yang digunakan, dan C adalah konsentrasi dari sampel.

Penentuan konsentrasi unsur logam dalam sampel dapat dilakukan dengan bantuan kurva kalibrasi yang merupakan hubungan antara absorbansi terhadap konsentrasi larutan standar. Kurva standar diperoleh dengan menginterpolasikan serapan larutan sampel pada

kurva standar maka konsentrasi senyawa dapat dihitung. Adapun kurva bakunya dapat ditunjukkan pada Gambar 2.4 (Ewing, 1985).



Gambar 2. 4 Grafik hubungan konsentrasi dan absorbansi

Karena sifat hubungan linearitas antara Absorbansi (A) dan konsentrasi (c), penentuan konsentrasi bahan/sampel dapat dilakukan dengan lebih mudah jika bekerja dengan absorbansi A daripada bekerja dengan transimisi %T. Konsentrasi dapat ditentukan lewat perkalian atau pembagian sederhana dari nilai koefisien molar ekstingsi yang telah diketahui (Tahir, 2008).

Penentuan persamaan regresi linear dari grafik kurva baku Cr(III) dan Cr(VI) menggunakan hubungan konsentrasi dengan absorbansi dengan persamaan (Miller, 1991):

$$y = a x + b$$

dimana, y = Absorbansi

x = konsentrasi

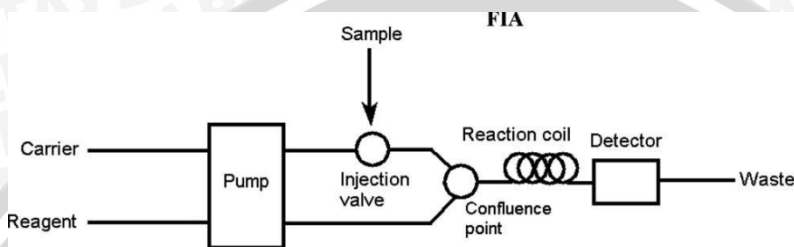
2.4. Flow Based Analytical Method

Metode analisis berbasis teknik alir (*Flow Based Analytical Methods*) dapat dibedakan menjadi dua macam, yaitu *Flow Injection Analysis* (FIA) dan *Sequential Injection Analysis* (SIA). *Flow Injection Analysis* (FIA) atau rangkaian injeksi alir diperkenalkan oleh Ruzicka dan Hansen pada tahun 1975. Adapun keuntungan menggunakan FIA ini antara lain (Ruzicka, 1981):

1. Prinsip dasar FIA mudah dimengerti dan mudah diterapkan
2. Instrumen/peralatan yang digunakan relatif sederhana dan tidak mahal

3. Dapat digunakan pada banyak prosedur analisis kimia analitik

Gambar 2.5 merupakan diagram dari komponen-komponen dasar dan prinsip dasar dari FIA (Tzanavaras, dkk., 2009).



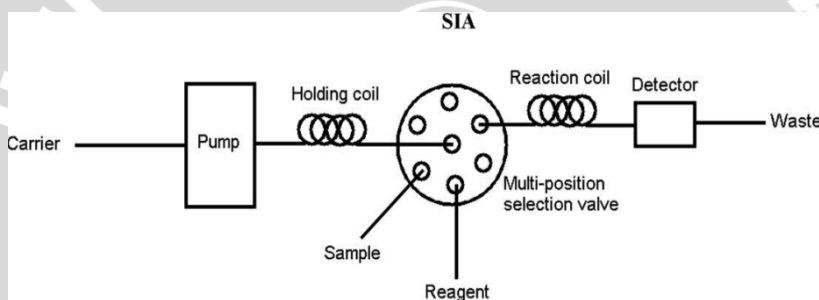
Gambar 2. 5 Komponen-komponen dasar dari Flow Injection Analysis (FIA)

Komponen-komponen dasar dari FIA ini antara lain terdiri dari pompa, katup injeksi (*injection valve*), detektor, dan berbagai jenis tabung. Pompa digunakan untuk menggerakkan satu atau lebih aliran sampai detektor melalui tabung penampung/ *narrow bore* (0,5-0,8 mm). Aliran ini dapat berupa pereaksi, pelarut atau beberapa medium lain seperti bufer. Katup injeksi (*injection valve*) digunakan untuk memperkenalkan sedikit volume dari sampel secara periodik ke dalam aliran pembawa (umumnya $< 100 \mu\text{L}$). Sampel ini akan dibawa hingga detektor. Aliran menuju tabung *narrow bore* berfungsi untuk mencampurkan sampel dan pereaksi dan melakukan reaksi kimia untuk membentuk senyawa yang stabil yang akan dideteksi. Senyawa ini nantinya akan dideteksi oleh detektor dalam bentuk puncak temporer. Tinggi dan luas area puncak sebanding dengan konsentrasi, dan digunakan untuk mengidentifikasi konsentrasi dari senyawa melalui pengukuran perbandingan antara analit dan sampel yang diketahui konsentrasinya (Ruzicka, 1981).

Suatu metode gabungan antara sistem injeksi alir (FIA) dan sistem injeksi berurutan (SIA) yang digabungkan dengan metode pemekatan dan disebut dengan sistem *Automated Online Preconcentration* (APS) merupakan metode baru yang dapat dilakukan (Sabarudin, dkk., 2006).

Sequential Injection Analysis (SIA) atau sistem injeksi berurutan adalah salah satu metode analisis berbasis teknik alir (*Flow Based*

Analytical Methods) yang merupakan generasi terbaru dari FIA. Perbedaannya dengan FIA yaitu pada SIA, rangkaian alatnya jauh lebih sederhana yaitu hanya terdapat satu pompa, satu katup, dan satu aliran pembawa sehingga penggunaan pereaksi jauh lebih efisien dan memperkecil larutan yang dibuang. Pompa pengarah pada SIA digunakan untuk mempersiapkan sejumlah kecil sampel dan pereaksi, dan kemudian dialirkan melalui *holding coil* menuju detektor. *Holding coil* berfungsi untuk mencampurkan seluruh pereaksi dan tempat berlangsungnya reaksi sebelum dilakukan pendeteksian dengan detektor (Lenehan, 2002). Gambar 2.6 merupakan diagram dari komponen-komponen dasar dan prinsip dasar dari SIA (Tzanavaras, dkk., 2009).



Gambar 2. 6 Komponen-komponen dasar dari Sequential Injection Analysis (SIA)

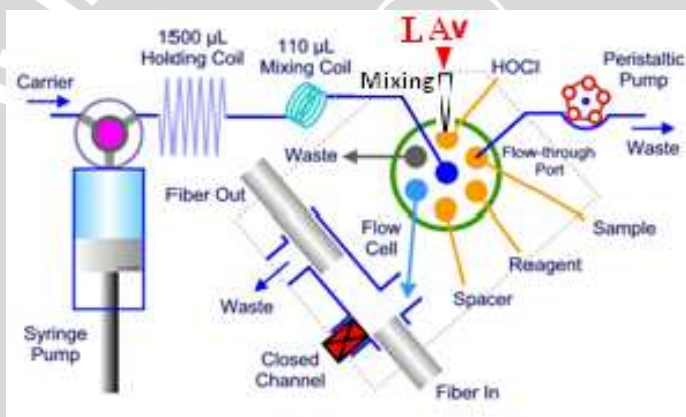
Keuntungan menggunakan SIA antara lain (Lenehan, 2002):

1. Perangkat kerasnya lebih sederhana daripada FIA, yaitu satu pompa, satu katup, dan satu aliran pembawa
2. Lebih efisien dalam penggunaan pereaksi dan memperkecil larutan yang dibuang
3. Prosesnya sederhana dan banyak jenisnya sehingga dapat diaplikasikan pada berbagai macam teknik analisa kimia analitik

Pengembangan konsep terbaru dari SIA (*Sequential Injection Analysis*) yaitu dengan LAV (*Lab-at-Valve*), dimana metode ini telah dilengkapi dengan perangkat tambahan dari FIA yang asli. SIA-LAV merupakan suatu tehnik terbaru yang simpel dan ekonomis serta dapat menjadi sistem alternatif yang efektif untuk analisis online.

Pada metode ini, katup penyeleksi multiposisi dalam SIA digunakan untuk melakukan aspirasi sampel bersama-sama dengan reagentnya, sehingga hanya membutuhkan jumlah larutan yang cukup sedikit dan efisiensi waktu. Oleh karena itu metode ini dapat digunakan untuk material limbah dengan kadar yang rendah, namun prosedur analisis yang baru juga harus dibuat (Jakmunee, 2005).

Komponen pada SIA-LAV disusun hampir sama dengan tehnik SIA sebelumnya, hanya saja ditambahkan suatu separating chamber yang diletakkan pada di port 1 pada selection valve sebagai tempat terjadinya reaksi antara reagen dan sampel. Spektrofotometer akan mendeteksi secara langsung pada separating chamber LAV sehingga proses yang terjadi didalamnya dapat langsung diketahui seperti pada Gambar 2.7 (Burakham, 2006).



Gambar 2. 7 Komponen-komponen dasar dari SIA-Lab at Valve

2.5. Validasi Metode

Validasi adalah konfirmasi melalui pengujian dan penyajian bukti yang obyektif bahwa persyaratan tertentu untuk maksud tertentu sudah dipenuhi. Laboratorium melakukan validasi metode yang tidak baku, yakni metode yang dikembangkan laboratorium. Validasi harus seluas yang diperlukan untuk memenuhi kebutuhan, hasil validasi dan prosedur yang digunakan untuk validasi direkam oleh laboratorium. Rentang ukur dan akurasi nilai yang diperoleh dari metode yang divalidasi (misalnya ketidakpastian hasil, batas deteksi, selektifitas metode, linearitas, batas reproduksibilitas dan sensitivitas

silang terhadap gangguan matriks) harus relevan dengan kebutuhan (Samin, 2006).

Validasi metode adalah suatu proses untuk mengkonfirmasi bahwa suatu metode mempunyai unjuk kerja yang konsisten, sesuai dengan yang dikehendaki dalam penerapan metode tersebut. Validasi dilakukan untuk memberikan keyakinan bahwa hasil analisis yang dihasilkan dapat dipercaya. Hasil analisis yang diperoleh dibandingkan dengan nilai yang tertera dalam sertifikat standar (CRM) sehingga diperoleh besarnya penyimpangan, presisi/ketelitian dan tingkat akurasi metode (Haryati, 2007).

Kriteria teliti diberikan jika metode memberikan *relative standard deviation* (RSD) 2% atau kurang. Akan tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium. Ditemukan bahwa nilai RSD meningkat seiring dengan menurunnya konsentrasi analit. Pada kadar satu per seratus atau lebih, *relative standard deviation* (RSD) antara laboratorium adalah sekitar 2,5% dan pada kadar satu per seribu adalah 5%. Pada kadar satu per sejuta (ppm) nilai RSD adalah 16% dan pada kadar part per bilion (ppb) adalah 32%. Pada metode yang sangat kritis, secara umum diterima bahwa RSD harus lebih dari 2% (Harmita, 2004).

Dalam melakukan validasi metode parameter yang harus diuji meliputi (Sumardi, 2004):

1. Limit of Detection (LOD)

Limit of detection merupakan batas deteksi yang bisa diuji pada konsentrasi paling rendah.

2. Limit of Quantitation

Limit of quantitation merupakan konsentrasi terendah dari analit yang dapat ditentukan dengan akurasi yang dapat diterima.

3. Working Range

Working range merupakan rentang kerja, mulai dari batas terendah sampai batas tertinggi.

4. Linear Range

Linear range merupakan rentang linear dalam rentang kerja.

5. Sensitivitas/ Kepekaan

Sensitivitas merupakan kemampuan untuk mengukur analit dengan akurat tanpa adanya gangguan dari komponen matriks dalam sampel.

6. Ketahanan Metode

Ketahanan metode merupakan ukuran bagi suatu metode dalam mempertahankan kinerja dimana pengaturan kondisi analisa tidak sempurna seperti yang ditetapkan didalam metode yang digunakan.

a. Akurasi

Akurasi diartikan sebagai kedekatan hasil analisa terhadap nilai yang sebenarnya. Akurasi menggambarkan kesalahan sistematis atau bias.

b. Presisi

Presisi diartikan sebagai kedekatan antara sekumpulan hasil analisa. Presisi menggambarkan kesalahan acak.

2.6. Hipotesis

Hipotesis yang dapat diajukan berdasarkan tinjauan pustaka adalah pengujian validasi metode untuk menentukan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel air dengan menggunakan metode SIA-LAV dapat memberikan hasil limit deteksi yang kecil serta sensitivitas dan akurasi yang besar. Hasil uji parameter validasi metode SIA-LAV dapat memberikan ketelitian dan ketepatan yang lebih baik dibandingkan dengan metode baku spektrofotometri.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada bulan Maret hingga bulan Juni 2010 di Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang.

3.2. Bahan dan Alat Penelitian

3.2.1. Bahan penelitian

Bahan sampel yang digunakan antara lain beberapa sampel air sungai yang lokasinya berdekatan dengan industri pengolahan kulit yang ada di wilayah kota Sidoarjo.

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini merupakan bahan kimia pro analisis (p.a) yaitu kromium (III) nitrat nanohidrat, kalium dikromat, larutan asam nitrat 65% (b/b) (Merck), kalium persulfat ($K_2S_2O_8$) 99% (b/v), 1,5-diphenilcarbazine (Merck), aseton (Merck), amonium hidroksida 25% (v/v) (Merck), sodium azida (NaN_3), asam fosfat pekat 85% (v/v), indikator metil orange, asam sulfat pekat 98% (v/v), serta etanol teknis (SAP Chemicals) dan aquades.

3.2.2. Alat penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: peralatan gelas, tabung kuvet, spektroskopik-20, botol sampel, pipet mikro 1 mL dan 5 mL, pH meter (InoLab), neraca analitis Mettler, seperangkat alat *Automated Pretreatment System* (APS) yang terdiri dari *syringe pump* (SP; Hamilton, Reno, Nevada, USA) dengan volume 2,5 mL, delapan *selection valve* (SL; Hamilton, Reno, Nevada, USA) dan detektor RGB kolorimeter yang dikontrol oleh komputer melalui tampilan *software*, yaitu SIA-MPV untuk APS dan FIA-Display untuk detektor.

3.3. Tahapan Penelitian

Penelitian yang dilakukan melalui beberapa tahap, yaitu :

1. Preparasi larutan standar Cr(III) dan Cr(VI)
2. Preparasi alat dan sampel
3. Pembuatan kurva kalibrasi Cr(VI) dan Cr total
4. Aplikasi metode untuk penentuan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel sintetis dan alam

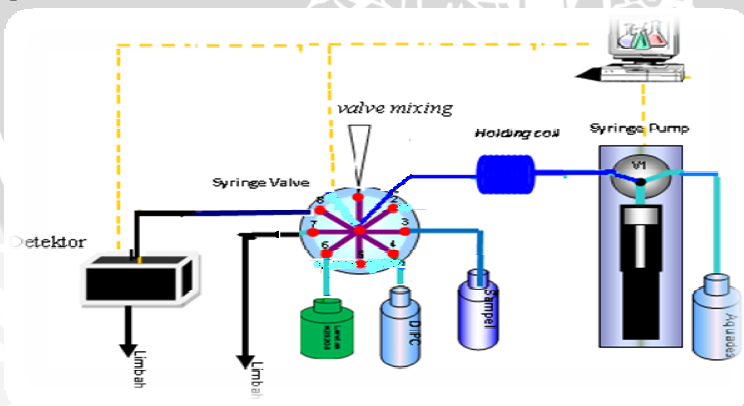
3.4. Cara Kerja

3.4.1. Preparasi larutan standar Cr (III) dan Cr (VI)

Larutan standar Cr(III) sebesar 500 mg/L dibuat dengan cara melarutkan 0,385 g kromium (III) nitrat nanohidrat [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] dalam 100 mL larutan asam nitrat 0,01 M. Sedangkan larutan standar Cr(VI) 500 mg/L dibuat dengan cara melarutkan 0,141 g kalium dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dalam 100 mL larutan asam nitrat 0,01 M.

3.4.2. Preparasi alat dan sampel

Preparasi alat dilakukan secara *on-line* menggunakan alat APS (*Automated Pretreatment System*) yang dikontrol oleh komputer. Sampel air dikondisikan terlebih dahulu pada pH 2 dengan menggunakan larutan pH 2 sebelum digunakan untuk pengukuran. Kemudian botol sampel dan reagen-reagen disusun pada alat APS seperti Gambar 3.1.



Gambar 3. 1 Rangkaian Automated Pretreatment System (APS)

Keterangan :

- *Software SIA* = *home made software* yang dibuat dengan visual basic programming software
- *Mixing* = tape pipet mikro dengan volume 1000 μL
- Bahan Line dan *holding coil* = PTFE
- Panjang dalam *Holding coil* = 125 cm
- Diameter dalam *Holding coil* = 1,8 mm
- Diameter dalam *line* = 0,75 mm

3.4.3. Pembuatan kurva kalibrasi Cr(VI) dan Cr total

a) Metode SIA-LAV secara kolorimetri

Larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 10 $\mu\text{g/g}$ masing-masing diencerkan menjadi larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) dengan konsentrasi 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; dan 0,6 $\mu\text{g/g}$ dengan cara menimbang larutan Cr(III) dan Cr(VI) masing-masing sebanyak 0,04; 0,2; 0,4; 0,8; dan 1,2 gram dan ditambahkan larutan pH 2 ke dalam botol sampel hingga berat mencapai 20 gram. Dari larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; dan 0,6 $\mu\text{g/g}$ dapat dibuat larutan standar campuran Cr(III) dan Cr(VI) 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; dan 0,3 $\mu\text{g/g}$ dengan cara dipipet (dengan pipet mikro) masing-masing sebanyak 10 mL dan dimasukkan ke dalam botol sampel sehingga volume total larutan adalah 20 mL. Selanjutnya, dilakukan pengukuran absorbansi dari masing-masing larutan campuran Cr(III) dan Cr(VI) 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; dan 0,3 $\mu\text{g/g}$ menggunakan APS dengan kondisi optimum penelitian sebelumnya seperti pada Tabel 3.1 dan dibuat kurva hubungan antara konsentrasi masing-masing larutan dengan absorbansinya.

Tabel 3. 1 Optimasi Parameter Penentuan Cr(III) dan Cr(VI)

No.	Optimasi Parameter	Kondisi Optimum
1	Penentuan pH sampel	pH 2
2	Penentuan Konsentrasi $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
3	Penentuan Konsentrasi DiPC	$1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
4	Penentuan Volume Sampel	100 μL

5	Penentuan Volume $K_2S_2O_8$	100 μ L
6	Penentuan Volume DiPC	100 μ L
7	Penentuan Laju Alir ke Detektor	30 μ L
8	Penentuan Waktu 'delay'	45 s

Penentuan kurva kalibrasi Cr(VI) dan Cr total dilakukan melalui 4 tahap berikut ini:

1. Pencucian line dan detektor

Pada tahap ini dilakukan pencucian line dan detektor dengan cara *Switching Valve* (SV) berada pada posisi “IN” dan *Syringe Pump* (SP) mengambil 2000 μ L akuades untuk dialirkan menuju *Holding Coil* (HC) dengan laju alir 200 μ L s^{-1} , yang kemudian dialirkan menuju *line* 3, 4, 5, 6 dan 7 dengan laju alir 100 μ L s^{-1} dan mengalir menuju detektor yang berada pada *line* 8 dengan laju alir 30 μ L s^{-1} .

2. Pengompleksan Cr(VI) dengan reagen DiPC

Pada tahap ini dilakukan pengompleksan Cr(VI) yang ada pada sampel dengan cara *Switching Valve* (SV) berada pada posisi “OUT” dan *Syringe Pump* (SP) mengambil 100 μ L larutan sampel campuran Cr (III) dan Cr (VI) 0,05 μ g/g pH 2 melalui *port* 3 dengan laju alir 80 μ L s^{-1} dan 100 μ L, larutan DiPC 1×10^{-5} M melalui *port* 4 dengan laju alir 80 μ L s^{-1} , diikuti dengan pengambilan aquades 100 μ L dari SP dengan laju alir 80 μ L s^{-1} lalu dialirkan menuju *Holding Coil* (HC), yang kemudian dialirkan menuju *valve mixing* melalui *port* 1 dengan laju alir 80 μ L s^{-1} . Dilakukan delay 30 detik untuk memberikan waktu berlangsungnya reaksi, kemudian larutan yang berada pada *valve mixing* ditarik kembali ke HC. Setelah itu dilakukan penarikan akuades sebagai pendorong, yaitu dengan cara SV berada pada posisi “IN” dan SP diposisikan pada 1500 μ L kemudian dilakukan pengaliran menuju ke detektor melalui *port* 8 dengan laju alir 30 μ L s^{-1} .

3. Pengoksidasian Cr(III) menjadi Cr(VI)

Pada tahap ini dilakukan pengoksidasian Cr(III) yang ada pada sampel dengan cara: *Switching Valve* (SV) berada pada posisi “OUT” dan *Syringe Pump* (SP) mengambil 100 μL larutan sampel campuran Cr(III) dan Cr(VI) 0,05 $\mu\text{g/g}$ pH 2 melalui *port* 3 dengan laju alir 80 $\mu\text{L s}^{-1}$ ke dalam *holding coil* diikuti dengan pengambilan 100 μL larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10^{-3} M melalui *port* 6 dengan laju alir 80 $\mu\text{L s}^{-1}$ ke dalam *holding coil* serta pengambilan 100 μL larutan DiPC 1×10^{-5} M melalui *port* 4 dengan laju alir 80 $\mu\text{L s}^{-1}$ ke dalam *holding coil*. Kemudian dari *holding coil* dialirkan menuju *valve mixing* melalui *port* 1 dengan laju alir 80 $\mu\text{L s}^{-1}$. Dilakukan delay 30 detik untuk memberikan waktu berlangsungnya reaksi, kemudian larutan yang berada pada *valve mixing* ditarik kembali ke HC. Setelah itu dilakukan penarikan akuades sebagai pendorong, yaitu dengan cara SV berada pada posisi “IN” dan SP diposisikan pada 1500 μL kemudian dilakukan pengaliran menuju ke detektor melalui *port* 8 dengan laju alir 30 $\mu\text{L s}^{-1}$. Produk yang dihasilkan dideteksi secara on-line dengan menggunakan RGB colorimeter yang dihubungkan secara langsung dengan APS melalui *port* 8 dan pada komputer akan terbentuk grafik yang memberikan informasi adanya serapan maksimum dari kompleks tersebut.

4. Pencucian detektor

Setelah sampel kromium dialirkan menuju ke detektor, dilakukan pencucian detektor dengan akuades yaitu dengan cara SV diposisikan “IN” dan SP diposisikan pada 2000 μL . Kemudian dilakukan pengaliran akuades tersebut menuju detektor melalui *port* 8 dengan laju alir 30 $\mu\text{L s}^{-1}$.

Pada pengoperasian alat, setelah diklik tombol “RUN” pada interface software SIA yang digunakan, tombol “RUN” pada software FIA-Display juga ditekan untuk mengaktifkan pendeteksian oleh detektor.

b) Metode spektrofotometri menggunakan spektronik-20

Penentuan kurva kalibrasi Cr(VI) dan Cr total dilakukan melalui beberapa tahap berikut ini:

1. Pengoksidasian Cr(III) menjadi Cr(VI)

Pada tahap ini, larutan standar Cr(III) 5 mg/L dan larutan standar Cr(VI) 5 mg/L masing-masing dipipet sebanyak 2 mL. Kemudian dimasukkan ke dalam gelas beker 100 mL dan ditambahkan indikator *methyl orange* sebanyak 3 tetes. Larutan tersebut dinetralkan dengan penambahan NH_4OH pekat sebanyak 2 tetes dan ditambahkan larutan H_2SO_4 1:1. Kemudian ditambahkan 1 ml (20 tetes) H_2SO_4 pekat dan diencerkan dengan akuades hingga volume 40 mL. Setelah itu dipanaskan hingga mendidih, bila perlu dimasukkan batu didih untuk mencegah *bumping*. Kemudian ditambahkan 2 tetes reagen pengoksidasi $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,15 M dan dipanaskan selama 2 menit. Lalu ditambahkan 1 ml NaN_3 $7,69 \cdot 10^{-2}$ M ke dalam larutan dan dipanaskan kembali selama 30 detik hingga warna larutan memudar secara keseluruhan. Kemudian larutan didinginkan dan ditambahkan 0,25 ml (5 tetes) H_3PO_4 pekat.

2. Pengukuran absorbansi Cr total

Pada tahap ini dilakukan pengkondisian larutan dengan menambahkan H_2SO_4 0,2 N hingga pH 1-2 menggunakan pH meter, kemudian diencerkan dengan akuades hingga volume 100 ml dan diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik hingga homogen. Setelah itu ditambahkan 2 ml reagen pengompleks DiPC 0,02 M, dicampur hingga homogen. Kemudian larutan didiamkan 5-10 menit untuk memberikan waktu pembentukan senyawa kompleks yang stabil yang akan dideteksi dengan melihat warna kompleks yang terbentuk. Selanjutnya larutan kompleks tersebut dimasukkan ke dalam kuvet 1 cm dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 540 nm. Absorbansi yang terdeteksi merupakan absorbansi kompleks Cr-DiPC sebagai Cr total.

Langkah yang sama dilakukan untuk variasi volume larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) masing-masing sebanyak 3; 4; dan 5 ml yang memberikan konsentrasi sampel kromium campuran sebesar 0,15; 0,2; dan 0,25 mg/L (1 ml = 5 mg/L).

3. Pengukuran absorbansi Cr(VI)

Pengukuran absorbansi Cr(VI) dilakukan menggunakan cara yang sama dengan prosedur pada tahap 1 dan 2 tanpa penambahan reagen pengoksidasi $K_2S_2O_8$ 0,15 M. Kemudian larutan kompleks diukur absorbansinya pada panjang gelombang 540 nm. Absorbansi yang terdeteksi merupakan absorbansi kompleks Cr-DiPC sebagai Cr(VI).

4. Pembuatan kurva kalibrasi

Setelah penentuan absorbansi Cr(VI) dan Cr total dilakukan, maka dapat dibuat kurva kalibrasi hubungan antara absorbansi dari larutan sampel dengan konsentrasi yang berbeda yang telah ditentukan sebelumnya pada panjang gelombang 540 nm. Persamaan regresi linear ($y = ax + b$) dari kurva kalibrasi Cr(VI) dan Cr total yang diperoleh digunakan untuk menentukan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel.

3.4.4. Aplikasi metode untuk penentuan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan dan alami

a) Sampel buatan metode SIA

1. Pembuatan larutan sampel buatan

Pada tahap ini, dilakukan pembuatan larutan sampel campuran dengan menggunakan variasi volume yang dipipet. Sampel buatan tersebut dibuat menjadi tiga variasi, yakni sampel buatan A dibuat dengan cara larutan kerja Cr(III) 0,3 $\mu\text{g/g}$ dipipet dengan menggunakan pipet mikro sebanyak 2 mL dan larutan kerja Cr(VI) 0,3 $\mu\text{g/g}$ dipipet sebanyak 4 mL. Kemudian masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam satu botol sampel. Sedangkan untuk sampel buatan B, larutan kerja Cr(III) 0,3 $\mu\text{g/g}$ dipipet dengan menggunakan pipet mikro sebanyak 2 mL dan larutan kerja Cr(VI) 0,3 $\mu\text{g/g}$ dipipet sebanyak 2 mL. Kemudian masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam satu botol sampel. Dan untuk sampel buatan C dapat dibuat dengan cara larutan kerja Cr(III) 0,3 $\mu\text{g/g}$ dipipet dengan menggunakan pipet mikro sebanyak 4 mL dan larutan kerja Cr(VI) 0,3 $\mu\text{g/g}$ dipipet sebanyak 2 mL. Kemudian masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam satu botol sampel.

2. Pengukuran menggunakan *Automated Pretreatment System* (APS)

Aplikasi metode SIA untuk menentukan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel buatan dilakukan menggunakan cara yang sama pada prosedur 3.4.3.a. dengan parameter optimum yang sudah didapat dari penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010) yaitu pH sampel kromium, konsentrasi $K_2S_2O_8$, volume $K_2S_2O_8$, konsentrasi DiPC, volume DiPC, volume sampel kromium, laju alir produk ke detektor dan waktu delay.

b) Sampel alami metode SIA

Pada tahap ini dilakukan preparasi sampel terlebih dahulu, yaitu sampel air sungai disaring dengan menggunakan kertas saring kemudian ditambahkan dengan HNO_3 pekat beberapa tetes. Setelah itu dikondisikan dengan pH optimum sampel (pH 2) penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010).

Sampel air sungai yang mengandung kromium ditentukan absorbansinya dengan menggunakan metode penambahan baku, dimana larutan sampel dianalisis terlebih dahulu lalu sejumlah analit dari larutan kerja Cr(III) dan Cr(VI) $0,05 \mu g/g$ ditambahkan ke dalam sampel air sungai dengan perbandingan yang digunakan untuk larutan sampel : larutan standar kromium dengan kadar tertentu yang ditambahkan adalah 60:40 atau 6 mL:4 mL. Kemudian dicampur dan dianalisis lagi.

Aplikasi metode SIA untuk menentukan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel air sungai dilakukan menggunakan cara yang sama pada prosedur 3.4.3.a. dengan parameter optimum yang sudah diperoleh dari penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010), yaitu pH sampel kromium, konsentrasi $K_2S_2O_8$, volume $K_2S_2O_8$, konsentrasi DiPC, volume DiPC, volume sampel kromium, laju alir produk ke detektor dan waktu delay. Selisih kedua hasil yang diperoleh dibandingkan dengan kadar yang sebenarnya (hasil yang diharapkan).

c) Sampel buatan metode spektrofotometri

1. Pengoksidasian Cr(III) menjadi Cr(VI)

Pada tahap ini, dibuat sampel buatan A dengan cara larutan standar Cr(III) 5 mg/L dipipet sebanyak 2 mL dan larutan standar

Cr(VI) 5 mg/L dipipet sebanyak 4 mL. Kemudian dimasukkan ke dalam gelas beker 100 mL dan ditambahkan indikator *methyl orange* sebanyak 3 tetes. Larutan tersebut dinetralkan dengan penambahan NH_4OH pekat sebanyak 2 tetes dan ditambahkan larutan H_2SO_4 1:1. Kemudian ditambahkan 1 ml (20 tetes) H_2SO_4 pekat dan diencerkan dengan akuades hingga volume 40 mL. Setelah itu dipanaskan hingga mendidih, bila perlu dimasukkan batu didih untuk mencegah *bumping*. Kemudian ditambahkan 2 tetes reagen pengoksidasi $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,15 M dan dipanaskan selama 2 menit. Lalu ditambahkan 1 ml NaN_3 $7,69 \cdot 10^{-2}$ M ke dalam larutan dan dipanaskan kembali selama 30 detik hingga warna larutan memudar secara keseluruhan. Kemudian larutan didinginkan dan ditambahkan 0,25 ml (5 tetes) H_3PO_4 pekat.

Setelah itu dilakukan pengkondisian larutan dengan menambahkan H_2SO_4 0,2 N hingga pH 1-2 menggunakan pH meter, kemudian diencerkan dengan akuades hingga volume 100 ml dan diaduk dengan pengaduk magnetik hingga homogen. Setelah itu ditambahkan 2 ml reagen pengompleks DiPC 0,02 M, dicampur hingga homogen. Kemudian larutan didiamkan 5-10 menit untuk memberikan waktu pembentukan senyawa kompleks yang stabil yang akan dideteksi dengan melihat warna kompleks yang terbentuk. Selanjutnya larutan kompleks tersebut dimasukkan ke dalam kuvet 1 cm absorbansi dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 540 nm. Absorbansi yang terdeteksi merupakan absorbansi kompleks Cr-DiPC sebagai Cr total.

2. Pengukuran absorbansi Cr(VI)

Pengukuran Absorbansi Cr(VI) dilakukan menggunakan cara yang sama dengan prosedur di atas, tetapi tanpa penambahan reagen pengoksidasi $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,15 M. Kemudian larutan kompleks diukur absorbansinya pada panjang gelombang 540 nm. Absorbansi yang terdeteksi merupakan absorbansi kompleks Cr-DiPC sebagai Cr(VI).

Langkah yang sama seperti pada tahap 1 dan tahap 2 di atas dilakukan untuk variasi volume larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 5 mg/L. Untuk sampel B, larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 5 mg/L masing-masing dipipet sebanyak 2 mL sedangkan sampel C dibuat dengan cara larutan standar Cr(III) 5 mg/L dipipet sebanyak 4 mL dan larutan standar Cr(VI) 5 mg/L dipipet sebanyak 2 mL.

d) Sampel alami metode spektrofotometri

Untuk aplikasi sampel alam yang akan ditentukan konsentrasinya, dapat dianalisis dengan menggunakan spektronik-20 pada panjang gelombang maksimum 540 nm. Sampel air limbah yang mengandung kromium ditentukan absorbansinya dengan menggunakan metode simulasi yaitu *spiked-recovery*, dimana sejumlah analit dari larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 5 mg/L ditambahkan ke dalam sampel air sungai dengan perbandingan yang digunakan untuk larutan sampel air sungai : larutan standar kromium dengan kadar tertentu yang ditambahkan adalah 60:40 atau 6 mL:4 mL. Larutan campuran tersebut dianalisis dengan spektronik-20 dan hasilnya dibandingkan dengan kadar analit yang ditambahkan (kadar yang sebenarnya), sehingga perhitungan persen perolehan kembali (% *recovery*) dinyatakan sebagai rasio antara hasil yang diperoleh dengan hasil yang sebenarnya.

Aplikasi metode spektrofotometri untuk menentukan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel air sungai dilakukan menggunakan cara yang sama pada prosedur 3.4.3.b.

3.5. Analisis Data

3.5.1. Perhitungan persamaan regresi dan koefisien korelasi

Persamaan regresi linear digunakan untuk membuat kurva kalibrasi Cr(VI) dan Cr(III). Secara umum bentuk persamaan regresi linear adalah $y = ax + b$, dimana y adalah absorbansi, dan x adalah konsentrasi kromium yang terukur. Nilai koefisien a dihitung dengan Persamaan (2.7), dan nilai koefisien b dihitung dengan persamaan (2.8).

$$a = \frac{\sum x.y}{\sum x^2} \dots (2.7)$$

$$b = \frac{\sum x.y - \left(\sum x\right)\left(\sum y\right)}{\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2} \dots (2.8)$$

sedangkan koefisien korelasi ditentukan dengan persamaan (2.9).

$$R^2 = \frac{\sum x.y - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{\left[\sum x^2 - (\sum x)^2\right] - \left[\sum y^2 - (\sum y)^2\right]}} \dots (2.9)$$

Persamaan regresi linear larutan standar Cr(VI) dan Cr(III) yang diperoleh digunakan untuk menentukan Cr(VI) dan Cr(III) dalam sampel.

3.5.2. Perhitungan nilai rata-rata dan standard deviation (SD)

a) Perhitungan nilai rata-rata

Perhitungan nilai rata-rata dihitung dengan menggunakan Persamaan (2.10).

$$\bar{X} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)}{n} \dots (2.10)$$

dimana:

$\bar{X}$ = nilai rata-rata

x_n = ulangan ke-n

n = banyaknya ulangan

b) Perhitungan standard deviation (SD)

Untuk mengetahui ketelitian (presisi) dari data-data yang telah diperoleh dapat dihitung menggunakan standard deviation dan relative standard deviation. Perhitungan standard deviation (SD) dihitung dengan menggunakan Persamaan (2.11) dan perhitungan relative standard deviation (RSD) dengan menggunakan Persamaan (2.12).

$$\begin{aligned} SD(\sigma) &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \\ &= \sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_i - \bar{x})^2)}{N-1}} \dots (2.11) \end{aligned}$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100\% \dots (2.12)$$

dengan : nilai $RSD < 2^{(1-0,5 \log c)}$

dimana:

SD = nilai standar deviasi

$\bar{x}$ = nilai rata-rata

x_i = ulangan ke-n

N = banyaknya ulangan

RSD = relatif standar deviasi

c = konsentrasi analit sebagai fraksi desimal

3.5.3. Perhitungan LOD

Perhitungan LOD dihitung dengan menggunakan Persamaan (2.13).

$$S_{LOD} = (a \times LOD) + b \quad \dots (2.13)$$

dengan: $S_{LOD} = S_{reagen} + 3 SD_{reagen}$

Keterangan :

S_{LOD} = absorbansi yang diberikan analit pada limit deteksi

S_{reagen} = nilai rata – rata reagen blank

SD_{reagen} = standart deviasi reagen blank

3.5.4. Perhitungan Akurasi

Ketepatan (akurasi) dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Ketepatan hasil analisis sangat tergantung kepada sebaran galat sistematik di dalam keseluruhan tahapan analisis.

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{(C_F - C_A)}{C^*_A} \times 100 \quad \dots (2.14)$$

dimana:

C_F = konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran

C_A = konsentrasi sampel sebenarnya

C^*_A = konsentrasi analit yang ditambahkan

3.5.5. Uji F (ANOVA Satu Jalur)

Menentukan jumlah kuadrat dari data dengan menggunakan Persamaan (2.15) hingga persamaan (2.17).

- Jumlah kuadrat tengah

$$JKT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 - \frac{T^2}{nk} \quad \dots (2.15)$$

- Jumlah kuadrat kelompok

$$JKK = \frac{\sum_{i=1}^k T_i^2}{n} - \frac{T^2}{nk} \quad \dots (2.16)$$

- Jumlah kuadrat galat

$$JKG = JKT - JKK \quad \dots (2.17)$$

Dimana:

k : banyaknya kelompok

n : jumlah seluruh anggota sampel (pada kelompok)

Sumber Keragaman	Jumlah Kuadrat	Derajat Bebas	Kuadrat Tengah	F hitung
Nilai tengah kolom	JKK	k-1	$s_1^2 = \frac{JKK}{k-1}$	$\frac{S_1^2}{S_2^2}$
Galat	JKG	k(n-1)	$s_2^2 = \frac{JKG}{k(n-1)}$	
Total	JKT	nk-1		

Jika $F_{hitung} \leq F_{tabel}$, maka H_0 diterima

H_0 : tidak ada perbedaan yang signifikan

H_1 : terdapat perbedaan yang signifikan

3.5.6. Uji BNT

Untuk mengetahui pengaruh perlakuan yang berbeda dilakukan dengan uji BNT sesuai dengan Persamaan (2.18).

$$BNT = t_{(\alpha/2, dbgalat)} \sqrt{\frac{2KT_{galat}}{n}} \quad \dots (2.18)$$

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Metode SIA

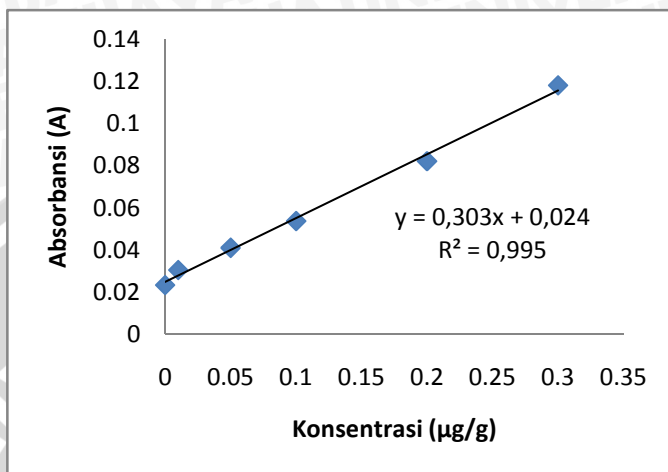
4.1.1. Kurva kalibrasi

Dalam penelitian ini, metode yang diusulkan adalah metode *Sequential Injection Analysis-Lab at Valve* (SIA-LAV). Metode SIA perlu dilakukan evaluasi berkaitan dengan linearitas, akurasi, presisi, *Limit of Detection* (LOD), dan waktu analisis. Penentuan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dievaluasi pada kondisi optimum penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010) berdasarkan parameter fisik maupun kimia dengan membuat kurva kalibrasi hubungan antara konsentrasi sampel kromium dengan absorbansi.

Kurva kalibrasi dibuat untuk mengetahui daerah linearitas pengukuran, yaitu suatu transformasi matematika yang proporsional antara konsentrasi analit pada kisaran tertentu dengan sinyal atau serapan yang diberikan. Kurva kalibrasi juga berfungsi untuk menentukan konsentrasi analit yang terdapat dalam sampel, dengan cara memplotan sinyal/serapan yang diberikan oleh sampel dalam persamaan linear pada kurva kalibrasi.

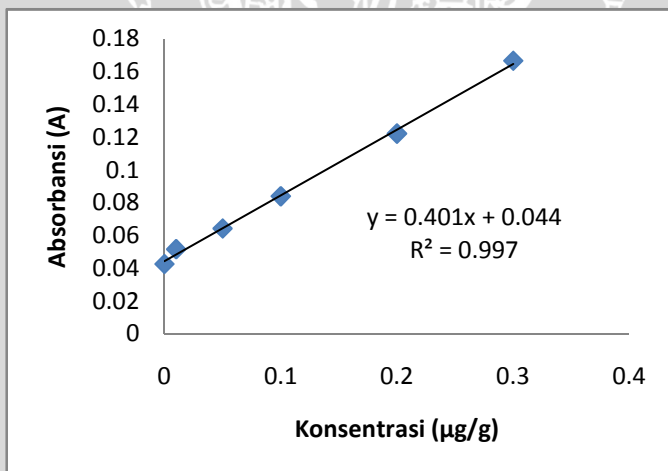
Pada penelitian ini, kurva kalibrasi telah dibuat dan diplot untuk masing-masing spesies kromium. Kurva kalibrasi Cr(VI) dan Cr total (hasil oksidasi dari Cr(III) menjadi Cr(VI)) dibuat dengan variasi konsentrasi 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; dan 0,3 $\mu\text{g/g}$ dengan menggunakan kondisi optimum pengukuran yang telah diperoleh pada penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010). Perhitungan untuk kurva kalibrasi tersebut dapat dilihat pada Lampiran 4.

Dari perhitungan persamaan linear serta koefisien regresi linear dapat dibuat kurva kalibrasi Cr(VI). Sebagai parameter adanya hubungan linear digunakan koefisien korelasi (r) pada analisis regresi linear $y = a + bx$, dimana nilai a menunjukkan kepekaan analisis terutama instrumen yang digunakan. Hasil regresi menunjukkan hubungan antara absorbansi dan konsentrasi yang diberikan oleh persamaan linear $y = 0,303x + 0,024$ dengan koefisien korelasi $R^2 = 0,995$ dapat ditunjukkan dalam Gambar 4.1.



Gambar 4. 1 Kurva kalibrasi metode SIA untuk Cr(VI)

Kurva kalibrasi untuk Cr total ditunjukkan pada Gambar 4.2., persamaan linear yang diperoleh adalah $y = 0,401x + 0,044$ dengan regresi linear $R^2 = 0,997$.



Gambar 4. 2 Kurva kalibrasi metode SIA untuk Cr total

4.1.2 Aplikasi metode SIA-LAV untuk penentuan Cr(III) dan Cr(VI)

a) Sampel buatan

Untuk mengetahui aplikasi dari metode SIA-LAV ini, maka digunakan beberapa sampel buatan yang dibuat dengan variasi volume larutan kerja Cr(III) dan Cr(VI) 0,3 µg/g. Pengukuran dilakukan pada kondisi optimum yang telah diperoleh dari optimasi parameter yang dilakukan pada penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010). Hasil pengukuran spesiasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel tersebut disajikan pada Tabel 4.1 berikut ini :

Tabel 4. 1 Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel buatan menggunakan metode SIA

Sampel Buatan	Konsentrasi (µg/g)	
	Cr(III)	Cr(VI)
Sampel A	0,0929 ± 0,0051	0,1954 ± 0,0110
Sampel B	0,1464 ± 0,0036	0,1436 ± 0,0083
Sampel C	0,1981 ± 0,0099	0,0964 ± 0,0110

Konsentrasi = Konsentrasi rata - rata ± SD

Dari hasil yang diperoleh, dapat dilihat pada Tabel 4.1 bahwa konsentrasi Cr(III) pada sampel A lebih kecil daripada konsentrasi Cr(VI) yaitu berturut-turut 0,0929 µg/g dan 0,1954 µg/g. Hal ini sesuai dengan banyaknya volume larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) yang dipipet. Begitu juga dengan sampel B, konsentrasi larutan Cr(III) dan Cr(VI) yang diperoleh memiliki nilai yang berdekatan yakni 0,1464 µg/g dan 0,1436 µg/g sesuai dengan volume larutan standar yang ditambahkan. Sedangkan untuk sampel C diperoleh konsentrasi Cr(III) yang lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi Cr(VI) yakni 0,1981 µg/g dan konsentrasi Cr(VI) sebesar 0,0964 µg/g, hal ini sesuai dengan penambahan volume larutan standar yang diberikan.

Berdasarkan data hasil penelitian, aplikasi metode SIA-LAV pada sampel buatan yang dibuat dengan variasi volume larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) dapat memberikan respon yang signifikan terhadap serapan kompleks Cr(VI)-DiPC yang terbentuk. Hal ini dapat disebabkan oleh adanya Cr(III) yang teroksidasi secara

sempurna menjadi Cr(VI) yang dapat membentuk kompleks Cr(VI)-DiPC yang stabil.

Pengujian statistik dilakukan dengan uji BNT pada taraf uji 5% yang sesuai dengan perhitungan pada Lampiran 7. Dari hasil yang diperoleh untuk serapan Cr(VI) dan Cr total, dapat disimpulkan bahwa penambahan volume larutan Cr(III) dan Cr(VI) dengan jumlah berbeda pada sampel buatan B dan C berpengaruh terhadap pengukuran serapan Cr(VI). Hasil absorbansi Cr(VI) yang diperoleh pada sampel buatan B dan C lebih kecil dibandingkan dengan sampel buatan A yang disajikan pada Tabel L.6.1., hal ini dapat disebabkan terjadinya dispersi atau pengenceran karena volume larutan kromium yang ditambahkan terlalu besar. Sedangkan pada sampel buatan A, penambahan volume larutan kromium tidak memberikan pengaruh pada pengukuran Cr(VI) dan Cr total karena volume yang ditambahkan sudah sesuai dengan serapan yang terukur sehingga tidak menghasilkan beda nyata.

b) Sampel alami

Aplikasi metode SIA-LAV dilakukan pada beberapa sampel air sungai yang lokasinya berdekatan dengan industri pengolahan kulit di daerah Sudimoro kecamatan Tulangan. Pengukuran dilakukan pada kondisi optimum yang telah diperoleh dari optimasi parameter yang dilakukan pada penelitian sebelumnya (Islamiyah, 2010). Dengan menggunakan metode penambahan baku, dimana sejumlah analit dari larutan kerja Cr(III) dan Cr(VI) 0,05 $\mu\text{g/g}$ ditambahkan ke dalam sampel air sungai yang telah dianalisis sebelumnya dengan perbandingan yang digunakan untuk larutan sampel : larutan standar kromium dengan kadar tertentu yang ditambahkan adalah 60:40 atau 6mL:4mL. Hasil pengukuran spesiasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel tersebut disajikan pada Tabel 4.2 berikut ini :

Tabel 4. 2 Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel alami menggunakan metode SIA

Sampel Alami	Konsentrasi sampel (µg/g)	
	Cr(III)	Cr(VI)
Sungai A	0,0157 ± 0,0014	0,0359 ± 0,0010
Sungai B	0,0227 ± 0,0010	0,0404 ± 0,0041
Sungai C	0,0280 ± 0,0008	0,0446 ± 0,0018

Konsentrasi = Konsentrasi rata - rata ± SD

Pengambilan contoh air sungai dilakukan pada 3 titik, yaitu air sungai A diambil 1 km sebelum lokasi industri, air sungai B diambil di tengah (dekat dengan lokasi industri) dan air sungai C diambil 1 km setelah lokasi industri (dekat dengan pemukiman warga). Lokasi pengambilan contoh air ditetapkan sedemikian rupa sehingga dapat diketahui kualitas air alamiah dan perubahan kualitas air yang diakibatkan oleh kegiatan manusia. Kualitas air alamiah diukur sebelum lokasi industri yang belum mengalami perubahan oleh kegiatan manusia. Sedangkan perubahan kualitas air dapat diketahui setelah melalui suatu daerah permukiman, industri ataupun pertanian.

Konsentrasi Cr(VI) yang terdapat pada air sungai A adalah 0,0359 µg/g dan untuk konsentrasi Cr(III) sebesar 0,0157 µg/g. Konsentrasi yang diperoleh tersebut jika dibandingkan dengan konsentrasi air sungai B dan C adalah yang paling rendah. Hal ini dipengaruhi oleh lokasi pengambilan titik contoh air di daerah sebelum pabrik dan belum banyak terkontaminasi oleh logam berat yang terlarut di dalamnya. Sedangkan untuk air sungai B didapatkan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) berturut-turut adalah 0,0227 µg/g dan 0,0404 µg/g. Konsentrasi yang diperoleh lebih besar dibandingkan dengan sampel air sungai A, hal ini dikarenakan lokasi berdekatan dengan industri pengolahan kulit yang lebih banyak menghasilkan limbah logam berat terutama kromium, sehingga konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) yang ditemukan pada air sungai B juga besar. Untuk sampel air sungai C, konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) yang ditemukan paling besar yakni masing-masing 0,0280 µg/g dan 0,0446 µg/g. Lokasi pengambilan contoh dilakukan di daerah sungai yang telah melalui pemukiman warga sehingga lebih banyak zat-zat pencemar lain ikut terlarut yang dapat mengganggu pengukuran logam tertentu, seperti

kromium. Pada penelitian validasi metode ini tidak dilakukan pemisahan, sehingga adanya kation lain dalam sampel air sungai diasumsikan bahwa tidak berpengaruh terhadap serapan kompleks Cr(VI)-DiPC.

Baku mutu limbah kromium maksimum yang ditetapkan oleh Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup (Kep51/MENLH/10/1995) adalah 1 ppm, sedangkan menurut PP RI nomor 82 tahun 2001 nilai ambang batas kromium pada air minum adalah 0,05 ppm. Untuk itu, dapat dikatakan bahwa keberadaan logam berat Cr(III) dan Cr(VI) dalam air sungai tersebut masih dibawah ambang batas maksimum yang telah ditetapkan.

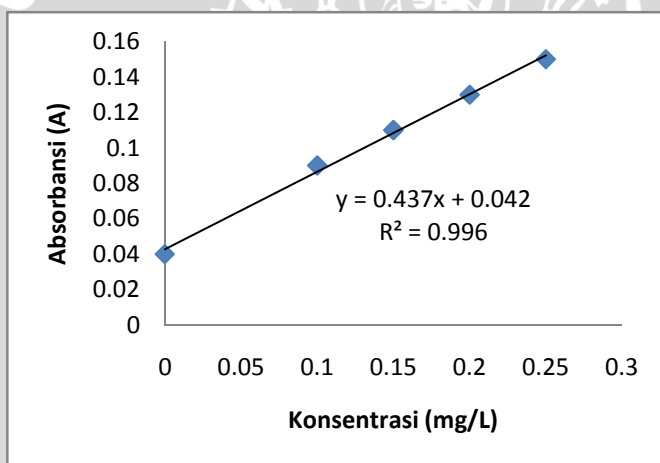
4.2 Metode Spektrofotometri

Metode spektrofotometri merupakan metode penentuan konsentrasi suatu larutan dengan berdasarkan intensitas warna dan instrumen yang digunakan adalah spektronik-20. Menurut Clesceri (1998) senyawa yang bereaksi spesifik dengan Cr(VI) adalah DiPC. Senyawa ini akan bereaksi dengan Cr(VI) yang ada dalam larutan kalium dikromat membentuk warna ungu. Sebelum dilakukan penambahan larutan DiPC, larutan kalium dikromat ditambah dengan 5 tetes asam fosfat pekat dan asam sulfat 0,2 N sampai pH nya mendekati 1.

Fungsi penambahan asam fosfat adalah untuk membentuk larutan buffer sedangkan penambahan asam sulfat 0,2 N akan menyebabkan larutan bersifat asam (pH mendekati 1) dan dengan adanya larutan buffer, meskipun dilakukan pengenceran berulang kali dalam proses pengamatan dengan menggunakan spektrofotometri, tidak akan mempengaruhi pH secara signifikan. Kondisi pH dijaga mendekati 1 karena DiPC bereaksi optimum pada pH asam atau mendekati satu. Kemudian dilakukan pendiaman selama 10 menit untuk pembentukan warna yang sempurna. Nilai absorbansi diukur pada panjang gelombang 540 nm.

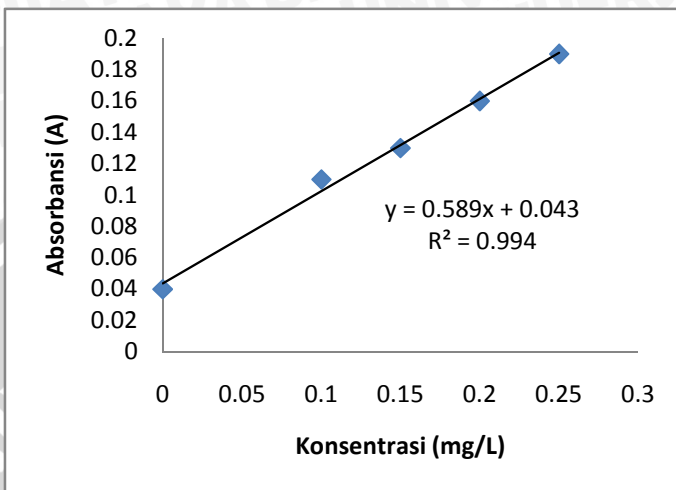
4.2.1 Kurva kalibrasi

Dengan menggunakan metode spektrofotometri ini dapat digunakan untuk analisis kuantitatif dengan cara membuat kurva kalibrasi. Kurva kalibrasi merupakan grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan absorbansi yang membentuk garis linear $y = ax + b$. Pada penelitian ini, kurva kalibrasi telah dibuat dan diplot untuk masing-masing spesies kromium. Pertama, kurva kalibrasi untuk Cr(VI) dan yang kedua, kurva kalibrasi untuk Cr total. Kurva kalibrasi Cr(VI) dan Cr total dibuat dengan variasi konsentrasi 0; 0,1; 0,15; 0,2; dan 0,25 mg/L. Perhitungan untuk kurva kalibrasi tersebut dapat dilihat pada Lampiran 4. Hasil regresi menunjukkan hubungan antara absorbansi dan konsentrasi yang diberikan oleh persamaan linear $y = 0,437x + 0,042$ dengan koefisien korelasi $R^2 = 0,996$ dapat ditunjukkan dalam Gambar 4.3.



Gambar 4. 3 Kurva kalibrasi metode baku spektrofotometri untuk Cr(VI)

Kurva kalibrasi untuk Cr total ditunjukkan pada Gambar 4.4., persamaan linear yang diperoleh adalah $y = 0,589x + 0,043$ dengan regresi linear $R^2 = 0,994$.



Gambar 4. 4 Kurva kalibrasi metode baku spektrofotometri untuk Cr total

4.2.2 Aplikasi metode spektrofotometri untuk penentuan Cr(III) dan Cr(VI)

Untuk mengetahui aplikasi dari metode spektrofotometri, maka digunakan beberapa sampel buatan yang dibuat dengan variasi volume larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 5 mg/L. Hasil pengukuran Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel tersebut disajikan pada Tabel 4.3.

Tabel 4. 3 Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel buatan menggunakan metode baku spektrofotometri

Sampel Buatan	Konsentrasi (mg/L)	
	Cr(III)	Cr(VI)
Sampel A	0,0841 ± 0,0098	0,1938 ± 0,0130
Sampel B	0,1004 ± 0,0098	0,0869 ± 0,0000
Sampel C	0,1946 ± 0,0098	0,0945 ± 0,0130

Konsentrasi = Konsentrasi rata - rata ± SD

Berdasarkan data hasil penelitian, aplikasi metode SIA-LAV pada sampel buatan yang dibuat dengan variasi volume larutan standar

Cr(III) dan Cr(VI) dapat memberikan respon yang signifikan terhadap serapan kompleks Cr(VI)-DiPC yang terbentuk. Hal ini dapat disebabkan oleh adanya Cr(III) yang teroksidasi secara sempurna menjadi Cr(VI) yang dapat membentuk kompleks Cr(VI)-DiPC yang stabil.

Pengujian statistik dilakukan dengan uji BNT pada taraf uji 5% yang sesuai dengan perhitungan pada Lampiran 8. Dari hasil yang diperoleh untuk serapan Cr(VI) dan Cr total, dapat disimpulkan bahwa penambahan volume larutan Cr(III) dan Cr(VI) dengan jumlah berbeda pada sampel buatan B dan C berpengaruh terhadap pengukuran serapan Cr(VI) dan Cr total. Hal ini dapat disebabkan oleh pengaruh penambahan volume larutan kromium yang terlalu sedikit sehingga setelah dilakukan pengenceran, maka serapan yang terukur kecil dan menunjukkan beda nyata. Sedangkan pada sampel buatan A, penambahan volume larutan kromium tidak memberikan pengaruh pada pengukuran Cr(VI) dan Cr total karena volume yang ditambahkan sesuai dengan serapan yang terukur sehingga tidak menghasilkan beda nyata.

Aplikasi metode spektrofotometri juga dilakukan pada beberapa sampel alami, yakni air sungai yang lokasinya berdekatan dengan industri pengolahan kulit. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan metode *spiked-recovery*, dimana sejumlah analit dari larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 5 mg/L ditambahkan ke dalam sampel air sungai dengan perbandingan yang digunakan untuk larutan sampel : larutan standar kromium dengan kadar tertentu yang ditambahkan adalah 60:40 atau 6mL:4mL. Hasil pengukuran spesiasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel tersebut disajikan pada Tabel 4.4.

Tabel 4. 4 Penentuan Cr(III) dan Cr(VI) dalam beberapa sampel alami menggunakan metode baku spektrofotometri

Sampel Alami	Konsentrasi (mg/L)	
	Cr(III)	Cr(VI)
Air sungai A	0,1027 ± 0,0000	0,0840 ± 0,0130
Air sungai B	0,1007 ± 0,0130	0,0916 ± 0,0000
Air sungai C	0,0990 ± 0,0130	0,0991 ± 0,0130

$$\text{Konsentrasi} = \text{Konsentrasi}_{\text{rata - rata}} \pm \text{SD}$$

Tabel 4. 5 Perbandingan aplikasi metode SIA dan metode baku untuk penentuan spesiasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel air

Sampel	Metode SIA		Metode Baku	
	Cr(III) (µg/g)	Cr(VI) (µg/g)	Cr(III) (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)
Sampel buatan A	0,0929 ± 0,0051	0,1954 ± 0,0110	0,0841 ± 0,0098	0,1938 ± 0,0130
Sampel buatan B	0,1464 ± 0,0036	0,1436 ± 0,0083	0,1004 ± 0,0098	0,0869 ± 0,0000
Sampel buatan C	0,1981 ± 0,0099	0,0964 ± 0,0110	0,1946 ± 0,0098	0,0945 ± 0,0130
Air sungai A	0,0157 ± 0,0014	0,0359 ± 0,0010	0,1027 ± 0,0000	0,0840 ± 0,0130
Air sungai B	0,0227 ± 0,0010	0,0404 ± 0,0041	0,1007 ± 0,0130	0,0916 ± 0,0000
Air sungai C	0,0280 ± 0,0008	0,0446 ± 0,0018	0,0990 ± 0,0130	0,0991 ± 0,0130

Sampel	Metode SIA RSD (%)		Metode Baku RSD (%)		Metode SIA Recovery (%)		Metode Baku Recovery (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Sampel buatan A	5,49	5,63	11,65	6,71	92,9	97,7	84,1	96,9
Sampel buatan B	2,46	5,78	9,76	0,00	97,6	95,73	100,4	86,9
Sampel buatan C	4,99	11,41	5,04	13,76	99,05	96,4	97,3	94,5
Air sungai A	8,92	2,78	0,00	15,48	92,4	96,8	102,7	84
Air sungai B	4,41	10,20	12,91	0,00	98	98,4	100,7	91,6
Air sungai C	2,86	4,04	13,13	13,12	100	98,8	99	99,1

4.3 Uji Validasi Metode

Ketepatan yang diusulkan oleh metode SIA dilakukan uji validasi dengan membandingkan hasil yang diperoleh dengan metode baku spektrofotometri. Ketepatan suatu metode analisis merupakan suatu ukuran yang menggambarkan kesesuaian antara data yang dihasilkan dalam analisis dengan metode yang digunakan. Beberapa parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam validasi metode analisis diuraikan secara rinci seperti pada Tabel 4.5.

Pada Tabel 4.5 diperoleh hasil korelasi yang sangat baik antara metode SIA dan metode baku spektrofotometri. Dari kedua metode tersebut didapatkan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan yang hampir sama besar, sehingga dapat dipastikan bahwa proses oksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI) untuk membentuk kompleks Cr(VI)-DiPC yang stabil dapat menghasilkan nilai yang saling mendekati. Dalam melakukan validasi metode, parameter yang harus diuji yakni meliputi *limit of detection* (LOD), akurasi dan presisi.

4.3.1 *Limit of Detection* (LOD)

Limit of Detection adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dengan tingkat kepercayaan yang tinggi. Pada penelitian ini, LOD dihitung berdasarkan sinyal yang diberikan analit pada daerah batas deteksi (S_{LOD}). Penentuan LOD pada metode ini dilakukan dengan mengukur sinyal atau serapan larutan blanko sebanyak 4 kali, serta menentukan *standard deviation* (SD) dan *relative standard deviation* (RSD) dari larutan blanko tersebut.

Perhitungan nilai LOD untuk metode SIA secara rinci dapat dilihat pada Lampiran 5. *Limit of Detection* ($S/N = 3\sigma$, σ merupakan *standard deviation* dari larutan blanko $n=4$), dari hasil perhitungan didapatkan nilai LOD untuk pengukuran Cr(VI) adalah 0,0018 mg/L dengan RSD sebesar 2,88% sedangkan LOD untuk Cr total adalah 0,0023 mg/L dengan RSD sebesar 3,01%. Dari hasil perhitungan metode baku spektrofotometri didapatkan nilai LOD untuk pengukuran Cr(VI) adalah 0,024 mg/L dengan RSD sebesar 13,33% sedangkan LOD untuk Cr total adalah 0,016 mg/L dengan RSD sebesar 13,33%.

Berdasarkan hasil *limit of detection* (LOD) yang diperoleh untuk kedua metode, dapat dilihat bahwa metode SIA memiliki nilai LOD yang lebih rendah dibandingkan dengan metode baku spektrofotometri. Hal ini menunjukkan bahwa metode spesiasi yang dilakukan dengan menggunakan metode SIA cukup baik karena dapat mendeteksi konsentrasi analit yang cukup kecil, yaitu mampu memberikan hasil pengukuran pada kisaran miligram per liter hingga mikrogram per liter. Sedangkan nilai RSD yang rendah menunjukkan tingkat ketelitian metode yang baik.

4.3.2 Ketepatan (*Accuracy*)

Ketepatan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Persen perolehan kembali dilakukan untuk melihat tingkat ketelitian metode, dengan ditentukan nilai perolehan kembali dari masing-masing metode. Perhitungan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan metode simulasi (*spiked-recovery*) dan metode penambahan baku. Perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel *spiked* dengan sejumlah konsentrasi standar yang ditambahkan dan sampel.

Dari Tabel 4.5., pada sampel alami didapatkan konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) yang berbeda jauh antara metode SIA dengan metode baku. Hal ini disebabkan oleh penggunaan teknik penambahan analit yang berbeda untuk kedua metode. Pada metode SIA digunakan metode penambahan baku sehingga dapat ditentukan dengan pasti konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) yang terdapat pada sampel. Sedangkan untuk metode baku digunakan *spiked-recovery*, dimana sejumlah analit yang telah diketahui konsentrasinya ditambahkan ke dalam sampel air sungai yang belum diketahui konsentrasinya. Metode *spiked-recovery* ini digunakan karena pada pengukuran sampel air sungai menggunakan spektrometri-20, serapan Cr(VI) dan Cr total tidak dapat terukur. Hal ini disebabkan oleh konsentrasi logam kromium di dalam sampel terlalu kecil karena mengalami pengenceran terlalu besar yang sesuai dengan prosedur kerja pada metode standar, sehingga untuk alat yang tidak mampu memberikan hasil pengukuran pada kisaran miligram per liter hingga mikrogram per liter perlu dilakukan metode simulasi seperti *spiked-recovery*.

Berdasarkan Tabel 4.4, konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada beberapa sampel alami untuk metode baku terdeteksi pada

konsentrasi sekitar 0,08-0,1 mg/L sedangkan untuk metode SIA pada konsentrasi 0,02-0,04 $\mu\text{g/g}$. Perbedaan konsentrasi yang terdeteksi ini dapat disebabkan oleh perbedaan perlakuan dan alat yang digunakan, sehingga pada pengukuran menggunakan spektrometri-20 terdapat analit yang memiliki konsentrasi rendah yang tidak terdeteksi.

Pada Tabel 4.5, dapat dilihat untuk % *recovery* Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan maupun sampel alami pada metode SIA diperoleh sekitar 92-100% sedangkan untuk metode baku spektrofotometri diperoleh % *recovery* sekitar 84-103%. Menurut Sumardi (2004), nilai perolehan kembali (*recovery*) yang baik adalah 96-105% untuk konsentrasi menengah sedangkan untuk konsentrasi rendah (misalnya dalam analisis lingkungan) nilai % *recovery* yang baik yaitu 90-110%. Berdasarkan % *recovery* yang telah diperoleh, metode SIA dan metode baku memiliki ketepatan yang hampir sama besar. Tetapi untuk hasil % *recovery* yang lebih tepat dan teliti terdapat pada metode SIA.

4.3.3 Ketelitian (*precision*)

Presisi/ketelitian adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara beberapa hasil pengukuran ulang yang diukur dengan cara yang sama. Presisi dapat dinyatakan sebagai repeatability (keterulangan) atau reproducibility (ketertiruan). Nilai presisi diukur sebagai *standard deviation* (SD) dan *relative standard deviation* (RSD), dimana kriteria teliti diberikan jika metode memberikan *relative standard deviation* (RSD) 2% atau kurang. Akan tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium. Dari penelitian (Harmita, 2004) dijumpai bahwa koefisien variasi meningkat dengan menurunnya kadar analit yang dianalisis.

Pada Tabel 4.5, perhitungan kedua metode dalam beberapa sampel buatan dan alami diperoleh nilai RSD lebih dari 5% untuk konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI), hal ini menunjukkan adanya kesalahan acak yang besar dari sekumpulan data yang diperoleh. Hasil perbandingan nilai RSD yang didapatkan tersebut menunjukkan bahwa kedua metode dapat mengukur suatu analit pada konsentrasi rendah sehingga nilai RSD rata-rata yang diperoleh besar atau lebih dari 5%. Menurut Harmita (2004), kriteria teliti diberikan jika metode memberikan nilai RSD maksimal 16% pada kadar satu

per sejuta (ppm), sehingga dapat dilihat pada Tabel 4.5 diperoleh hasil yang lebih teliti untuk metode SIA.

4.3.4 Uji statistik

Perbandingan uji statistik dilakukan antara metode SIA yang diusulkan dengan metode baku spektrofotometri untuk menentukan apakah metode SIA dapat diterima dan memberikan hasil yang dapat diandalkan. Dalam hal ini, hipotesis nol digunakan untuk menyimpulkan bahwa kedua metode sama jika berarti perbedaan adalah nol. Untuk menentukan variansi metode baku lebih besar secara berarti daripada variansi metode usulan, maka dilakukan uji F ($\alpha = 0,05$), dapat disajikan dalam Tabel 4.6.

Tabel 4. 6 Perbandingan uji F antara metode SIA dengan metode baku

Keterangan	Cr(VI)	Cr total
Metode baku (s_1)	0,0596	0,0558
Metode SIA (s_2)	0,0495	0,0032
Uji F (s_1^2 / s_2^2)	1,4490	304,07

Untuk serapan Cr(VI) dari kedua metode pada perhitungan yang disajikan di Lampiran 7 dan 8, diperoleh derajat kebebasan sebesar 8 sehingga nilai F_{tabel} yang diperoleh sebesar 5,143. Dengan menggunakan uji F yang disajikan pada Tabel 4.6., dapat dilihat bahwa nilai $F_{\text{hitung}} < F_{\text{tabel}}$ ($1,449 < 5,143$). Karena hasil uji F yang diperoleh $F_{\text{hitung}} < F_{\text{tabel}}$, maka hipotesis nol (H_0) diterima, sehingga dapat disimpulkan bahwa kedua metode memiliki sebaran normal dan variansi yang sama untuk pengukuran Cr(VI).

Untuk serapan Cr total dari kedua metode pada perhitungan yang disajikan di Lampiran 7 dan 8, diperoleh derajat kebebasan sebesar 8 sehingga nilai F_{tabel} yang diperoleh sebesar 5,143. Dengan menggunakan uji F yang disajikan pada Tabel 4.6., dapat dilihat bahwa nilai $F_{\text{hitung}} > F_{\text{tabel}}$ ($304,07 > 5,143$). Karena hasil uji F yang diperoleh $F_{\text{hitung}} > F_{\text{tabel}}$, maka hipotesis nol (H_0) ditolak. Dapat

disimpulkan bahwa variansi metode baku lebih besar daripada metode SIA pada taraf uji 5%, sehingga metode SIA lebih teliti untuk pengukuran konsentrasi Cr total.

Perhitungan uji statistik yang diperoleh menunjukkan bahwa metode SIA yang diusulkan untuk analisis spesiasi Cr(III) dan Cr(VI) lebih baik dibandingkan dengan metode baku spektrofotometri. Mengingat bahwa teknik SIA sangat ekonomis dalam penggunaan reagen dan sangat otomatis, maka metode ini sangat cocok untuk penentuan spesiasi Cr(III) dan Cr(VI) secara *on-line*.



BAB V PENUTUP

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dapat disimpulkan bahwa :

1. Metode SIA-LAV yang diusulkan untuk menentukan kadar Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel air memberikan hasil dengan ketelitian dan ketepatan yang lebih baik dibandingkan metode baku spektrofotometri, dengan memiliki beberapa keuntungan antara lain dapat menentukan kadar sampel sampai pada konsentrasi yang sangat rendah, dengan jumlah reagen yang dibutuhkan sedikit dan waktu yang relatif singkat yakni sekitar 6 menit.
2. Aplikasi metode SIA-LAV dan metode baku spektrofotometri untuk menentukan kadar Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel alami menunjukkan bahwa sampel yang diuji tidak melampaui ambang batas maksimum yang diperbolehkan pemerintah.

5.2. Saran

Untuk analisis kromium dalam sampel alami perlu dilakukan analisis lebih lanjut dengan menggunakan metode pemisahan kation dan identifikasi terhadap logam pengganggu, mengingat reagen pengompleks DiPC dapat membentuk kompleks dengan kation lain seperti Cd(II), Pb(II), dan Zn(II).

DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, J.E.T., 1998, ***Introduction Of Hydrogen Peroxide as Oxidant in Flow Injection Analysis : Speciation Of Cr(III) and Cr (VI)***, Analytica Chimica Acta Volume 361, 125
- Arakawa, H., R. Ahmad, M. Naoui, dan H. Tajmir-Riahi, 2000, ***A Comparative Study Of Calf Thymus DNA Binding to Cr(III) and Cr(VI) Ions***, J. Biol Chem Vol 275, Issue 14, 10150-10153
- Aulina, N., 2007, ***Metode Standar Adisi Titik-H Untuk Analisis Simultan Cr(VI) dan Mo(VI)***, F-MIPA Institut Pertanian Bogor, Bogor
- Bassett, J., R.C. Denney, G.H. Jeffery, dan J. Mendham, 1994, ***Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik***, Penerbit Buku Kedokteran EGC, Jakarta
- Burakham, R., J. Jakmunee, dan K. Grudpan, 2006, ***Development of Sequential Injection Lab-at-Valve (SI-LAV) Micro-Extraction Instrumentation for the Spectrophotometric Determination of an Anionic Surfactant***, Chiang Mai University, Thailand
- Clesceri, I.S., E.G. Arnold, dan D.E. Andrew, 1998, ***Standard Methods for The Examination of Water And Waste Water***, 20th ed., American Public Health Association, USA
- Ewing, G.M., 1985, ***Instrumental Methods of Chemistry Analysis***, 4th ed., Mc Graw-Hill and Co., New York
- Florence, T.M., 1982, ***The speciation of trace elements in waters***, Talanta, 29, 345–364
- Harmita, 2004, ***Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya***, Departemen Farmasi FMIPA-UI, Majalah Ilmu Kefarmasian, Vol. I, No.3, 117 – 135
- Haryati, I., 2007, ***Validasi Metode Analisis Kadar Uranium Dalam Serbuk U₃O₈***, Hasil-hasil Penelitian EBN-BATAN, Yogyakarta

- Herrmann, 1994, **Theory**, (online), (<http://www.acornusers.org/education/HNCWeb/Theory.html>, diakses tanggal 25 Oktober 2008)
- Huheey, J.E., E.A. Keiter, dan R.L. Keiter, 1993, **Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity**, Fourth Edition, Harper Collins College Publisher
- Islamiyah, M., 2010, **Sequential Injection Analysis (SIA) Untuk Penentuan Kromium(III) dan Kromium(VI) Menggunakan Agen Pengoksidasi Kalium Persulfat ($K_2S_2O_8$)**, Skripsi, F-MIPA Universitas Brawijaya, Malang
- Jakmunee, J., L. Patimapornlert, S. Suteerapataranon, N. Lenghor, dan K. Grudpan, 2005, **Sequential Injection With Lab-at-Valve (LAV) Approach for Potentiometric Determination of Chloride**, Talanta, 65, 789-793.
- Kusnoputranto, H., 1996, **Toksikologi Lingkungan Logam Toksik dan B-3**, Fakultas Kesehatan Masyarakat dan Pusat Penelitian Sumber Daya Manusia dan Lingkungan, UI, Jakarta
- Kustiani, S., 2005, **Pengaruh Asam Humat, Cr(III) dan Cr(VI) terhadap Pertumbuhan Selada (*Lactuca sativa*)**, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Lee, J.D., 1991, **Concise Inorganic Chemistry**, 4th ed., Chapman and Hall Company, London, hal.783-792
- Lenahan, C.E., N.W. Barnett, dan S.W. Lewis, 2002, **Sequential Injection Analysis**, Analyst, 127: 997-1020
- Mahan, M., J. Myers, dan Rollie, 1987, **University Chemistry**, 4th ed., Cummings Publishing Company Inc., New York
- Manahan, S.E., 2000, **Environmental Chemistry**, 7th ed., Lewis Publishers, USA
- Miller, J.C., 1991, **Statistika Untuk Kimia Analitik**, Edisi Kedua, Penerbit ITB, Bandung
- Miyata, S., 1983, **Anion Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds**, Clays and Clay Minerals, 31,4, 305-311

- Palar, H., 1994, **Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat**, Rineka Cipta, Jakarta
- Patnalk, 2003, ***Handbook of Inorganic Chemistry***, New York, McGraw Hill
- Petrucci, R., 1987, **Kimia Terapan**, Erlangga, Jakarta
- Ruzicka, J., dan E.H. Hansen, 1981, ***Flow Injection Analysis, in Chemical Analysis***, Vol.62, John Wiley, New York
- Sabarudin, A., N. Lenghor, Y. Liping, Y. Furusho, dan S. Motomizu, 2006, ***Automated Online Preconcentration System for the Determination of Trace Amounts of Lead Using Pb-Selective Resin and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry***, Spectroscopy Letters, Vol. 39, pp. 669–682
- Samin, 2006, **Jaminan Mutu Metode F-AAS dan UV-VIS Untuk Penentuan Unsur-Unsur Dalam Air Tangki Reaktor**, Seminar Keselamatan Nuklir, Yogyakarta
- Suharjono, T., D.T.H. Sihombing, S. Djojowidagdo, dan T.R. Wiradarya, 2001, **Biosorpsi dan Reduksi Krom Limbah Penyamakan Kulit Dengan Biomassa *Fusarium* sp dan *Aspergillus niger***, Pusat Studi lingkungan Hidup Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, Vol.3, No.2, hal.70-81
- Slamet, D.W., dan Syakur R., 2003, **Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium(VI) Dengan Fotokatalisis TiO_2** , Universitas Indonesia, Depok, Vol. 7, No. 1
- Sudjadi, 1985, **Penentuan Struktur Senyawa Organik**, Ghalia Indonesia, Jakarta
- Sumardi, 2004, **Uji Kinerja (Validasi) Metode Analisis-Petunjuk Umum**, Pusat Penelitian Kimia-LIPI, Bandung
- Sumida, T., A. Sabarudin, M. Oshima, dan S. Motomizu, 2006, ***Speciation of Chromium in Seawater by ICP-AES With Dual Mini-Columns Containing Chelating Resin, Analytical Science***, The Japan Society for Analytical Chemistry, 22, 161-164

- Suzuki, Y., T. Aruga, H. Kuwahara, M. Kitamura, T. Kuwabara, S. Kawakubo, dan M. Iwatsuki, 2004, ***A Simple and Portable Colorimeter Using a Red-Green-Blue Light-Emitting Diode and Its Application to the On-Side Determination of Nitrite and Iron in River-Water***, *Analytical Sciences*, 20, 975-977
- Swietlik, R., 1998, ***Speciation Analysis of Chromium in Waters***, *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 7, No.5, pp: 257-266
- Tahir, I., 2008, **Arti Penting Kalibrasi Pada Proses Pengukuran Analitik Aplikasi Pada Penggunaan pH Meter dan Spektrofotometer UV-Vis**, Laboratorium Kimia Dasar, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta
- Tzanavaras P., A. Economou, C. Zacharis, dan D. Themelis, 2009, ***Sequential Injection Analysis: The second generation of flow injection techniques***, (online), (http://www.scitopics.com/Sequential_Injection_Analysis.html, tanggal 2 Maret 2010)
- Tzou, Y.M., R.H. Loeppert, dan M.K. Wang, 2003, ***Light Catalyzed Chromium (VI) Reduction by Organic Compounds and Soil Minerals***, *J. Environ. Qual.* 32:2076-2084
- Vogel, 1979, **Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro Bagian I**, Alih Bahasa : Pudjaatmaka A.H., edisi ke-5, PT. Kalman Media Pustaka, Jakarta, hal. 274
- Vogel, 1985, **Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik**, edisi 4, Alih Bahasa: Pudjaatmaka A.H., Buku kedokteran EGC, Jakarta
- Widarti, H.R., 1998, **Spesiasi Ion Krom**, MIPA, Vol. 27, No. 2

LAMPIRAN

LAMPIRAN 1. Preparasi Larutan

1.1 Preparasi Larutan Metode SIA

1. Pembuatan larutan stok Cr(III) dan Cr(VI) 500 mg/L

Ditimbang sebanyak 0,385 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan dimasukkan ke dalam gelas kimia, dilarutkan dengan sedikit HNO_3 0,01 M, kemudian dimasukkan labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan pelarut HNO_3 0,01 M hingga tanda batas.

Ditimbang sebanyak 0,141 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan dimasukkan ke dalam gelas kimia, dilarutkan dengan sedikit HNO_3 0,01 M, kemudian dimasukkan labu ukur 100 mL kemudian diencerkan dengan pelarut HNO_3 0,01 M hingga tanda batas.

2. Pembuatan larutan standar kromium

a. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 10 µg/g

Ditimbang sebanyak 1 g larutan stok Cr(III) 500 mg/L kemudian diencerkan dengan pelarut HNO_3 0,01 M hingga berat larutan menjadi 50 g untuk membuat larutan Cr(III) 10 µg/g.

Ditimbang sebanyak 1 g larutan stok Cr(VI) 500 mg/L kemudian diencerkan dengan pelarut HNO_3 0,01 M hingga berat larutan menjadi 50 g untuk membuat larutan Cr(VI) 10 µg/g.

b. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,3 µg/g

Larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 10 µg/g masing-masing diencerkan menjadi larutan standar dengan konsentrasi 0,3 µg/g. Larutan standar Cr (III) dan Cr (VI) 0,3 µg/g dapat dibuat terlebih dahulu dengan menimbang larutan Cr(III) dan Cr(VI) 10 µg/g masing-masing sebanyak 0,6 g ke dalam botol sampel dan ditambahkan larutan pH 2 hingga berat mencapai 20 g.

c. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,05 µg/g

Larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 10 µg/g masing-masing diencerkan menjadi larutan standar dengan konsentrasi 0,05 µg/g. Larutan standar Cr (III) dan Cr (VI) 0,05 µg/g dapat dibuat terlebih

dahulu dengan menimbang larutan Cr(III) dan Cr(VI) 10 µg/g masing-masing sebanyak 0,1 g ke dalam botol sampel dan ditambahkan larutan pH 2 hingga berat mencapai 20 g.

3. Pembuatan larutan standar kromium campuran

a. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; dan 0,6 µg/g

Dibuat larutan masing – masing 0,02 µg/g dalam 20 g, yaitu dengan cara ditimbang larutan Cr(III) dan Cr(VI) 10 µg/g, masing – masing sebanyak 0,04 g kemudian dimasukkan kedalam botol sampel dan ditambahkan larutan pH 2 hingga berat mencapai 20 g. Perlakuan yang sama dilakukan untuk mendapat larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,1; 0,2; 0,4; dan 0,6 µg/g dengan menimbang larutan Cr(III) dan Cr(VI) masing-masing sebanyak 0,2; 0,4; 0,8; dan 1,2 gram.

b. Pembuatan larutan standar campuran Cr(III) dan Cr(VI) 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; dan 0,3 µg/g

Untuk membuat larutan standar campuran Cr(III) dan Cr(VI) masing-masing 0,01 µg/g dalam 20 mL, larutan Cr(III) dan Cr(VI) 0,02 µg/g dipipet (dengan pipet mikro) sebanyak 10 mL dan dimasukkan ke dalam botol sampel sehingga volume total larutan adalah 20 mL dengan konsentrasi masing-masing Cr(III) dan Cr(VI) 0,01 µg/g. Perlakuan yang sama dilakukan untuk mendapat larutan standar campuran Cr(III) dan Cr(VI) 0,05; 0,1; 0,2; dan 0,3 µg/g dari larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,1; 0,2; 0,4; dan 0,6 µg/g dengan dipipet (dengan pipet mikro) masing-masing sebanyak 10 mL sehingga volume total larutan adalah 20 mL.

4. Pembuatan larutan HNO₃ dan larutan pH

a. Pembuatan larutan HNO₃ 1 M

Larutan HNO₃ dibuat melalui pengenceran larutan HNO₃ 65% dengan cara mengambil larutan HNO₃ 65% sebanyak 6,873 mL kemudian diencerkan dengan aquades sampai 100 mL, sehingga larutan hasil pengenceran memiliki konsentrasi 1 M.

b. Pembuatan larutan HNO_3 0,01 M

Larutan HNO_3 0,01 M dibuat melalui pengenceran larutan HNO_3 1 M dengan cara mengambil larutan HNO_3 1 M sebanyak 1 mL kemudian diencerkan dengan aquades sampai 100 mL, sehingga larutan hasil pengenceran memiliki konsentrasi 0,01 M.

c. Pembuatan larutan pH 2

Larutan HNO_3 1 M dipipet sebanyak 2,5 mL dan dilarutkan secara kuantitatif dalam labu ukur 250 mL menggunakan pelarut akuades hingga tanda batas untuk membuat larutan pH 2.

5. Pembuatan larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M dan 1.10^{-3} M

Padatan putih $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ditimbang sebanyak 2,703 g dan dilarutkan dengan sedikit akuades. Dipindahkan dalam labu ukur 100 mL dan ditandabatkan dengan akuades sehingga menghasilkan larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dengan konsentrasi 0,1 M.

Ditimbang sebanyak 0,3 g larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M kemudian diencerkan dengan akuades hingga berat larutan menjadi 30 g untuk membuat larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1.10^{-3} M.

6. Pembuatan larutan DiPC 0,01 M dan 1.10^{-5} M

Ditimbang sebanyak 0,121 gram DiPC dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 25 mL, kemudian dilarutkan dengan sedikit aseton. Larutan DiPC dipindahkan ke dalam labu ukur 50 mL dan ditandabatkan secara kuantitatif dengan aseton sehingga didapatkan larutan DiPC 0,01 M.

Kemudian dilakukan pengenceran sehingga diperoleh larutan DiPC dengan konsentrasi 1.10^{-5} M. Untuk membuat larutan DiPC 1.10^{-5} M maka dipipet 0,1 mL larutan DiPC 0,01 M dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Lalu ditandabatkan secara kuantitatif dengan aseton.

1.2. Preparasi Larutan Metode Spektrofotometri

1. Pembuatan larutan stok Cr(III) dan Cr(VI) 50 mg/L

Ditimbang sebanyak 0,385 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan dimasukkan ke dalam gelas kimia, dilarutkan dengan sedikit akuades, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 1000 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

Ditimbang sebanyak 0,141 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan dimasukkan ke dalam gelas kimia, dilarutkan dengan sedikit akuades, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 1000 mL dan diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

2. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 5 mg/L

Larutan standar Cr(III) 5 mg/L dibuat melalui pengenceran larutan Cr(III) 50 mg/L dengan cara mengambil larutan Cr(III) 50 mg/L sebanyak 10 mL kemudian diencerkan dengan aquades sampai 100 mL, sehingga larutan hasil pengenceran memiliki konsentrasi 5 mg/L.

Larutan standar Cr(VI) 5 mg/L dibuat melalui pengenceran larutan Cr(VI) 50 mg/L dengan cara mengambil larutan Cr(VI) 50 mg/L sebanyak 10 mL kemudian diencerkan dengan aquades sampai 100 mL, sehingga larutan hasil pengenceran memiliki konsentrasi 5 mg/L.

3. Pembuatan larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,15 M

Padatan putih $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ditimbang sebanyak 4,05 g dan dilarutkan dengan sedikit akuades. Dipindahkan dalam labu ukur 100 mL dan ditandabatkan dengan akuades sehingga menghasilkan larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dengan konsentrasi 0,15 M.

4. Pembuatan larutan DiPC 0,02 M

Ditimbang sebanyak 0,242 gram DiPC dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 50 mL, kemudian dilarutkan dengan sedikit aseton. Larutan DiPC dipindahkan ke dalam labu ukur 50 mL dan ditandabatkan secara kuantitatif dengan aseton sehingga didapatkan larutan DiPC 0,02 M.

5. Pembuatan larutan Sodium Azida (NaN_3) $7,69 \cdot 10^{-2}$ M

Ditimbang sebanyak 0,5 gram NaN_3 dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 100 mL, kemudian dilarutkan dengan sedikit akuades. Dipindahkan dalam labu ukur 100 mL dan ditandabatkan dengan akuades sehingga menghasilkan larutan NaN_3 dengan konsentrasi $7,69 \cdot 10^{-2}$ M.

6. Pembuatan larutan H_2SO_4 0,2 N

Larutan H_2SO_4 0,2 N dibuat melalui pengenceran larutan H_2SO_4 0,2 N dengan cara mengambil larutan H_2SO_4 pekat (36 N) sebanyak 0,55 mL kemudian diencerkan dengan aquades sampai 100 mL, sehingga larutan hasil pengenceran memiliki konsentrasi 0,2 N.



LAMPIRAN 2. Perhitungan Pembuatan Larutan

2.1. Perhitungan Pembuatan Larutan Metode SIA

1. Perhitungan pembuatan larutan stok kromium

a. Pembuatan larutan stok Cr(III) 500 mg/L

Untuk membuat larutan stok Cr(III) 500 mg/L dalam 100 mL maka:

$$\begin{aligned}\text{massa Cr}^{3+} &= 500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L} \\ &= 50 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\text{mol Cr}^{3+} = \text{mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\begin{aligned}\text{mol Cr}^{3+} &= \frac{\text{massa Cr}^{3+}}{\text{BM Cr}^{3+}} \\ &= \frac{50 \text{ mg}}{51,9961 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} \\ &= 0,9616 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Sehingga massa $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ yang harus ditimbang :

$$\begin{aligned}\text{massa Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} &= \text{mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \times \text{BM Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \\ &= 0,9616 \text{ mmol} \times 400 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \\ &= 384,64 \text{ mg} \\ &= 0,385 \text{ g}\end{aligned}$$

b. Pembuatan larutan stok Cr(VI) 500 mg/L

Untuk membuat larutan stok Cr(VI) 500 mg/L dalam 100 mL maka:

$$\begin{aligned}\text{massa Cr}^{6+} &= 500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L} \\ &= 50 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$2 \times \text{mol Cr}^{6+} = \text{mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$\begin{aligned}2 \times \text{mol Cr}^{6+} &= \frac{\text{massa Cr}^{6+}}{2 \times \text{BM Cr}^{6+}} \\ &= \frac{50 \text{ mg}}{2 \times 51,9961 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} \\ &= 0,4808 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Sehingga massa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang harus ditimbang :

$$\begin{aligned}\text{massa K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &= \text{mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \text{BM K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \\ &= 0,4808 \text{ mmol} \times 294,19 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \\ &= 141,4465 \text{ mg} \\ &= 0,141 \text{ g}\end{aligned}$$

2. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 10 µg/g

Untuk membuat larutan Cr(III) dan Cr(VI) 10 µg/g dari larutan stok 500 mg/L, yang harus ditimbang adalah:

$$\text{Massa Cr(III)} = \frac{[\text{Cr(III)}]_{(2)} \times \text{massa Cr(III)}_{(2)}}{[\text{Cr(III)}]_{(1)}}$$

$$\text{Massa Cr(III) (500 mg/L)} = \frac{10 \mu\text{g/g} \times 50 \text{ g}}{500 \text{ mg/L}} = 1 \text{ g}$$

$$\text{Massa Cr(VI)} = \frac{[\text{Cr(VI)}]_{(2)} \times \text{massa Cr(VI)}_{(2)}}{[\text{Cr(VI)}]_{(1)}}$$

$$\text{Massa Cr(VI) (500 mg/L)} = \frac{10 \mu\text{g/g} \times 50 \text{ g}}{500 \text{ mg/L}} = 1 \text{ g}$$

3. Pembuatan larutan standar kromium

a. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,3 µg/g

Untuk membuat larutan Cr(III) dan Cr(VI) 0,3 µg/g dari larutan standar 10 µg/g, yang harus ditimbang adalah:

$$\text{Massa Cr(III)} = \frac{[\text{Cr(III)}]_{(2)} \times \text{massa Cr(III)}_{(2)}}{[\text{Cr(III)}]_{(1)}}$$

$$\text{Massa Cr(III) (10 µg/g)} = \frac{0,3 \mu\text{g/g} \times 20 \text{ g}}{10 \mu\text{g/g}} = 0,6 \text{ g}$$

$$\text{Massa Cr(VI)} = \frac{[\text{Cr(VI)}]_{(2)} \times \text{massa Cr(VI)}_{(2)}}{[\text{Cr(VI)}]_{(1)}}$$

$$\text{Massa Cr(VI) (10 µg/g)} = \frac{0,3 \mu\text{g/g} \times 20 \text{ g}}{10 \mu\text{g/g}} = 0,6 \text{ g}$$

b. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,05 µg/g

Untuk membuat larutan Cr(III) dan Cr(VI) 0,05 µg/g dari larutan standar 10 µg/g, yang harus ditimbang adalah:

$$\text{Massa Cr(III)} = \frac{[\text{Cr(III)}]_{(2)} \times \text{massa Cr(III)}_{(2)}}{[\text{Cr(III)}]_{(1)}}$$

$$\text{Massa Cr(III) (10 µg/g)} = \frac{0,05 \mu\text{g/g} \times 20 \text{ g}}{10 \mu\text{g/g}} = 0,1 \text{ g}$$

$$\text{Massa Cr(VI)} = \frac{[\text{Cr(VI)}]_{(2)} \times \text{massa Cr(VI)}_{(2)}}{[\text{Cr(VI)}]_{(1)}}$$

$$\text{Massa Cr(VI) (10 µg/g)} = \frac{0,05 \mu\text{g/g} \times 20 \text{ g}}{10 \mu\text{g/g}} = 0,1 \text{ g}$$

c. Pembuatan larutan standar campuran Cr(III) dan Cr(VI) 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; dan 0,2 µg/g untuk kurva kalibrasi

Untuk membuat larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 0,02 µg/g dalam 20 g, maka dibuat terlebih dahulu larutan Cr(III) 0,02 µg/g dan larutan Cr(VI) 0,02 µg/g dari larutan standar 10 µg/g, yang harus ditimbang adalah:

$$\text{Massa Cr(III)} = \frac{[\text{larutan Cr(III)}]_{(2)} \times \text{massa larutan Cr (III)}_{(2)}}{[\text{larutan Cr (III)}]_{(1)}}$$

$$\text{Massa Cr(III) (10 µg/g)} = \frac{0,02 \text{ µg/g} \times 20 \text{ g}}{10 \text{ µg/g}} = 0,04 \text{ g}$$

$$\text{Massa Cr(VI)} = \frac{[\text{larutan Cr (VI)}]_{(2)} \times \text{massa larutan Cr (VI)}_{(2)}}{[\text{larutan Cr (VI)}]_{(1)}}$$

$$\text{Massa Cr(VI) (10 µg/g)} = \frac{0,02 \text{ µg/g} \times 20 \text{ g}}{10 \text{ µg/g}} = 0,04 \text{ g}$$

Tabel L.2. 1. Perhitungan pembuatan larutan Cr(III) dan Cr(VI)

Larutan Cr(III) (1)		Larutan Cr(III) (2)	
[Cr(III)] (µg/g)	Massa Cr(III) (g)	[Cr(III)] (µg/g)	Massa Cr(III) (g)
10	0,04	0,02	20
10	0,2	0,1	20
10	0,4	0,2	20
10	0,8	0,4	20
10	1,2	0,6	20

Larutan Cr(VI) (1)		Larutan Cr(VI) (2)	
[Cr(VI)] (µg/g)	Massa Cr(VI) (g)	[Cr(VI)] (µg/g)	Massa Cr(VI) (g)
10	0,04	0,02	20
10	0,2	0,1	20
10	0,4	0,2	20
10	0,8	0,4	20
10	1,2	0,6	20

Untuk membuat larutan standar campuran Cr(III) dan Cr(VI) masing-masing 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; dan 0,2 µg/g dalam 20 mL.

Masing -masing larutan Cr(III) dan Cr(VI) (yang konsentrasinya 2X larutan yang diinginkan) dipipet sebanyak 10 mL dan dimasukkan kedalam botol sampel sehingga volume total larutan adalah 20 mL. Contoh perhitungan untuk larutan campuran Cr(III) dan Cr(VI) 0,01 µg/g:

$$\begin{aligned} \text{Cr(III)} &\longrightarrow M_1V_1 = M_2V_2 \\ 0,02 \text{ µg/g} \times 10 \text{ mL} &= M_2 \times 20 \text{ mL} \\ M_2 &= 0,01 \text{ µg/g} \\ \text{Cr(VI)} &\longrightarrow M_1V_1 = M_2V_2 \\ 0,02 \text{ µg/g} \times 10 \text{ mL} &= M_2 \times 20 \text{ mL} \\ M_2 &= 0,01 \text{ µg/g} \end{aligned}$$

Tabel L.2. 2. Pembuatan larutan campuran Cr(III) dan Cr(VI)

konsentrasi awal (µg/g)		volume awal (mL)		konsentrasi akhir Cr(III)- Cr(VI) (µg/g)	volume akhir Cr(III)- Cr(VI) (mL)
[Cr(III)]	[Cr(VI)]	volume Cr(III)	volume Cr(VI)		
0,02	0,02	10	10	0,01	20
0,1	0,1	10	10	0,05	20
0,2	0,2	10	10	0,1	20
0,4	0,4	10	10	0,2	20
0,6	0,6	10	10	0,3	20

4. Perhitungan konsentrasi HNO₃ 1 M dan 0,01 M

HNO₃ = 65 % ; d = 1,41 ; BM = 63 g/mol

$$\frac{0,65 \times 1,41 \text{ g/mL} \times 1000 \text{ mL}}{63 \text{ g/mol}}$$

$$M \text{ HNO}_3 = \frac{63 \text{ g/mol}}{14,55} = 14,55 \text{ M}$$

Untuk membuat larutan HNO₃ 1 M sebanyak 100 mL dari larutan HNO₃ 65% (14,55 M), maka volume larutan HNO₃ 65% yang harus diambil adalah :

$$\text{Volume} = \frac{100 \text{ mL} \times 1 \text{ M}}{14,55 \text{ M}} = 6,873 \text{ mL}$$

Untuk membuat larutan HNO_3 0,01 M sebanyak 100 mL dari larutan HNO_3 1 M, maka volume larutan HNO_3 1 M yang harus diambil adalah :

$$\text{Volume} = \frac{100 \text{ mL} \times 0,01 \text{ M}}{1 \text{ M}} = 1 \text{ mL}$$

5. Pembuatan Larutan pH 2

Larutan pH 2 :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$2 = -\log[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

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

$$V_1 \times 1 \text{ M} = 250 \text{ mL} \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$V_1 = 2,5 \text{ mL}$$

6. Pembuatan Larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M dan $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Untuk membuat 100 mL larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M, maka padatan putih $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 99% yang harus ditimbang adalah :

$$M = \frac{\text{massa} / \text{BM}}{v}$$

$$0,1 \text{ M} = \frac{\text{massa} / 270,33 \text{ g/mol}}{0,1 \text{ L}}$$

$$0,1 \text{ M} \times 0,1 \text{ L} = \frac{\text{massa}}{270,33 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa} = 0,01 \text{ mol} \times 270,33 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa} = 2,703 \text{ g}$$

Untuk membuat larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10^{-3} M dalam 30 g, maka massa larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M yang harus ditimbang adalah :

$$\text{Massa K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \frac{[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_{(2)} \times \text{massa K}_2\text{S}_2\text{O}_8_{(2)}}{[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_{(1)}}$$

$$\text{Massa K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \frac{1.10^{-3} \text{ M} \times 30 \text{ g}}{0,1 \text{ M}} = 0,3 \text{ g}$$

7. Pembuatan Larutan DiPC 10^{-2} M dan 10^{-5} M

Untuk membuat larutan DiPC 10^{-2} M sebanyak 50 mL, maka berat padatan DiPC yang harus ditimbang adalah :

$$M = \frac{\text{massa} / \text{BM}}{v}$$

$$0,01 \text{ M} = \frac{\text{massa} / 242 \text{ g/mol}}{0,05 \text{ L}}$$

$$0,01 \text{ M} \times 0,05 \text{ L} = \frac{\text{massa}}{242 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa} = 5.10^{-4} \text{ mol} \times 242 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa} = 0,121 \text{ g}$$

sebanyak 0,121 gram padatan DiPC ditimbang dan diencerkan dengan aseton dalam labu ukur 50 mL sampai dengan tanda batas.

Untuk membuat larutan DiPC 10^{-5} M sebanyak 100 mL, maka volume larutan DiPC 10^{-2} M yang harus dipipet adalah :

$$\text{Volume DiPC } 10^{-2} \text{ M} = \frac{[\text{larutan DiPC}]_{(2)} \times \text{massa larutan DiPC}_{(2)}}{[\text{larutan DiPC}]_{(1)}}$$

$$\text{Volume DiPC } 10^{-2} \text{ M} = \frac{1.10^{-5} \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{10^{-2} \text{ M}} = 0,1 \text{ mL}$$

2.2. Perhitungan Pembuatan Larutan Metode Spektrofotometri

1. Perhitungan pembuatan larutan stok kromium

a. Pembuatan larutan stok Cr(III) 50 mg/L

Untuk membuat larutan stok Cr(III) 50 mg/L dalam 1000 mL maka:

$$\begin{aligned}\text{massa Cr}^{3+} &= 50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \text{ L} \\ &= 50 \text{ mg} \\ \text{mol Cr}^{3+} &= \text{mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \\ \text{mol Cr}^{3+} &= \frac{\text{massa Cr}^{3+}}{\text{BM Cr}^{3+}} \\ &= \frac{50 \text{ mg}}{51,9961 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} \\ &= 0,9616 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Sehingga massa $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ yang harus ditimbang :

$$\begin{aligned}\text{massa Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} &= \text{mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \times \text{BM Cr(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \\ &= 0,9616 \text{ mmol} \times 400 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \\ &= 384,64 \text{ mg} \\ &= 0,385 \text{ g}\end{aligned}$$

b. Pembuatan larutan stok Cr(VI) 50 mg/L

Untuk membuat larutan stok Cr(VI) 50 mg/L dalam 1000 mL maka:

$$\begin{aligned}
 \text{massa Cr}^{6+} &= 50 \text{ mg/L} \times 1 \text{ L} \\
 &= 50 \text{ mg} \\
 2 \times \text{mol Cr}^{6+} &= \text{mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \\
 2 \times \text{mol Cr}^{6+} &= \frac{\text{massa Cr}^{6+}}{2 \times \text{BM Cr}^{6+}} \\
 &= \frac{50 \text{ mg}}{2 \times 51,9961 \text{ mg/mmol}} \\
 &= 0,4808 \text{ mmol}
 \end{aligned}$$

Sehingga massa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang harus ditimbang :

$$\begin{aligned}
 \text{massa K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &= \text{mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \text{BM K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \\
 &= 0,4808 \text{ mmol} \times 294,19 \text{ mg/mmol} \\
 &= 141,4465 \text{ mg} \\
 &= 0,141 \text{ g}
 \end{aligned}$$

2. Pembuatan larutan standar Cr(III) dan Cr(VI) 5 mg/L

Untuk membuat larutan Cr(III) dan Cr(VI) 5 mg/L dalam 100 mL dari larutan stok 50 mg/L, volume yang harus dipipet adalah:

$$\text{Volume Cr(III)} = \frac{[\text{Cr(III)}]_{(2)} \times \text{volume Cr(III)}_{(2)}}{[\text{Cr(III)}]_{(1)}}$$

$$\text{Volume Cr(III) (50 mg/L)} = \frac{5 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}}{50 \text{ mg/L}} = 10 \text{ mL}$$

$$\text{Volume Cr(VI)} = \frac{[\text{Cr(VI)}]_{(2)} \times \text{volume Cr(VI)}_{(2)}}{[\text{Cr(VI)}]_{(1)}}$$

$$\text{Volume Cr(VI) (50 mg/L)} = \frac{5\text{mg/L} \times 100\text{mL}}{50 \text{ mg/L}} = 10 \text{ mL}$$

3. Pembuatan Larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,15 M

Untuk membuat 100 mL larutan $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,15 M, maka padatan putih $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 99% yang harus ditimbang adalah :

$$M = \frac{\text{massa} / \text{BM}}{v}$$

$$0,15 \text{ M} = \frac{\text{massa} / 270,33 \text{ g/mol}}{0,1\text{L}}$$

$$0,15 \text{ M} \times 0,1 \text{ L} = \frac{\text{massa}}{270,33\text{g/mol}}$$

$$\text{Massa} = 0,015 \text{ mol} \times 270,33 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa} = 4,05 \text{ g}$$

4. Pembuatan Larutan DiPC 0,02 M

Untuk membuat larutan DiPC 0,02 M sebanyak 50 mL, maka berat padatan DiPC yang harus ditimbang adalah :

$$M = \frac{\text{massa} / \text{BM}}{v}$$

$$0,02 \text{ M} = \frac{\text{massa} / 242 \text{ g/mol}}{0,05\text{L}}$$

$$0,02 \text{ M} \times 0,05 \text{ L} = \frac{\text{massa}}{242 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa} = 0,001 \text{ mol} \times 242 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa} = 0,242 \text{ g}$$

5. Pembuatan Larutan Sodium Azida (NaN_3) $7,69 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Untuk membuat 100 mL larutan NaN_3 $7,69 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, maka padatan putih NaN_3 yang harus ditimbang adalah :

$$7,69.10^{-2} \text{ M} = \frac{\text{massa} / \text{BM}}{v}$$

$$7,69.10^{-2} \text{ M} = \frac{\text{massa} / 65,01 \text{ g/mol}}{0,1 \text{ L}}$$

$$7,69.10^{-2} \text{ M} \times 0,1 \text{ L} = \frac{\text{massa}}{65,01 \text{ g/mol}}$$

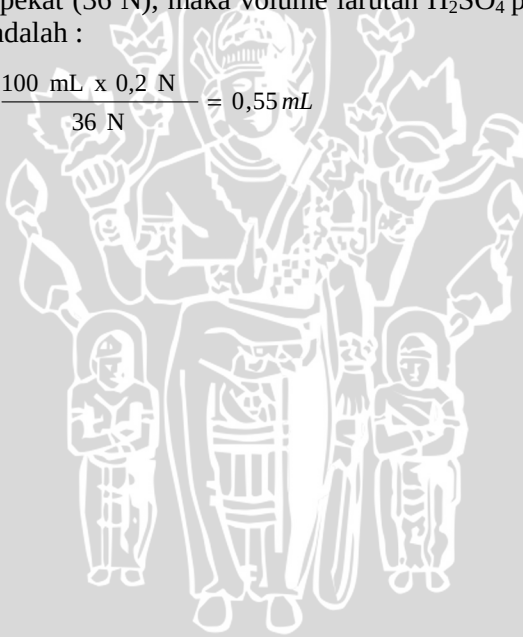
$$\text{Massa} = 7,69.10^{-3} \text{ mol} \times 65,01 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa} = 0,5 \text{ g}$$

6. Pembuatan Larutan H_2SO_4 0,2 N

Untuk membuat larutan H_2SO_4 0,2 N sebanyak 100 mL dari larutan H_2SO_4 pekat (36 N), maka volume larutan H_2SO_4 pekat yang harus diambil adalah :

$$\text{Volume} = \frac{100 \text{ mL} \times 0,2 \text{ N}}{36 \text{ N}} = 0,55 \text{ mL}$$



LAMPIRAN 3. Skema Kerja

Tabel L.3. 1. Skema Kerja Metode SIA

NO.	Sequence and Description	SP Valve	SP Position	SL Position	Flow Rate ($\mu\text{l s}^{-1}$)	Volume (μl)
1.	Pencucian					
	a. Aspirate of aquadest	IN	Aspirate	-	200	2000
	b. Washing the <i>line</i> and detector with aquadest	OUT	Dispense	1,3,4,6,8	50	400
2.	Penentuan Cr (VI)					
	a. Aspiration of mixing sample solution (Cr^{3+} and Cr^{6+} stock 0,05 ppm pH 2)	OUT	Aspirate	3	30	100
	b. Aspiration of aquadest	OUT	Aspirate	-	30	100
	c. Aspiration of 1,5-diphenylcarbazine 10^{-5} M	OUT	Aspirate	4	30	100
	d. Dispensing solution to lab on valve	OUT	Dispense	1	30	300
	e. Delay time “ 45s”	OUT	-		-	300
3.	Pembacaan Absorbansi					
	a. Aspiration of sample solution to holding coil	OUT	Position	-	30	300
	b. Position of Syring pump	IN	Aspirate	-	50	1200
	c. Dispensing solution to detector	OUT	Dispense	8	30	1500
4.	Penentuan Cr (III)					

a.	Aspiration of mixing sample solution (Cr^{3+} and Cr^{6+} stock 0,05 ppm pH 2)	OUT	Aspirate	3	30	100
b.	Aspiration of oxidator ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 10^{-3} M	OUT	Aspirate	6	30	100
c.	Aspiration of 1,5-diphenylcarbazide 10^{-5} M	OUT	Aspirate	4	30	100
d.	Dispensing solution to lab on valve	OUT	Dispense	1	30	300
e.	Delay time "45 s"	OUT	-	-	-	300
f.	Detection of Absorbantion repeat the procedure 3.	-	-	8	-	300



LAMPIRAN 4. Penentuan Kurva Baku Larutan Kromium

4.1 Penentuan Kurva Baku Metode SIA

4.1.1 Perhitungan Persamaan Regresi Linear dan Koefisien Korelasi Kurva Baku Cr(VI)

Tabel L.4. 1. Data perhitungan regresi linear dan koefisien korelasi metode SIA untuk kurva baku Cr(VI)

No.	konsentrasi (X)	absorbansi (Y)	X ²	Y ²	X.Y
1	0	0,0234	0	0,000548	0
2	0,01	0,0305	0,0001	0,00093	0,000305
3	0,05	0,0411	0,0025	0,001689	0,002055
4	0,1	0,0538	0,01	0,002894	0,00538
5	0,2	0,0822	0,04	0,006757	0,01644
6	0,3	0,1182	0,09	0,0081	0,03546
Σ			0,1426	0,020918	0,05964

Berdasarkan data dalam Tabel 4.1.1 diperoleh persamaan regresi ($y = ax + b$) dengan perhitungan sebagai berikut:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} = 0,303$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = 0,024$$

$$R^2 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2] - [n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}} = 0,995$$

Persamaan regresi linear : $y = 0,303 x + 0,024$

4.1.2 Perhitungan Persamaan Regresi Linear dan Koefisien Korelasi Kurva Baku Cr total

Tabel L.4. 2. Data perhitungan regresi linear dan koefisien korelasi metode SIA untuk kurva baku Cr total

No.	konsentrasi (X)	absorbansi (Y)	X ²	Y ²	X.Y
1	0	0,0426	0	0,001815	0
2	0,01	0,0516	0,0001	0,002663	0,000516
3	0,05	0,0642	0,0025	0,004125	0,00321
4	0,1	0,0839	0,01	0,007039	0,00839
5	0,2	0,1221	0,04	0,014908	0,02442
6	0,3	0,1665	0,09	0,027722	0,04995
Σ			0,1426	0,058272	0,086486

Berdasarkan data dalam Tabel 4.1.2 diperoleh persamaan regresi ($y = ax + b$) dengan perhitungan sebagai berikut:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} = 0,401$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = 0,044$$

$$R^2 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2] [n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}} = 0,997$$

Persamaan regresi linear : $y = 0,401 x + 0,044$

4.2. Penentuan Kurva Baku Metode Spektrofotometri

4.2.1 Perhitungan Persamaan Regresi Linear dan Koefisien Korelasi Kurva Baku Cr(VI)

Tabel L.4. 3. Data perhitungan regresi linear dan koefisien korelasi metode baku untuk kurva baku Cr(VI)

No.	konsentrasi (X)	absorbansi (Y)	X ²	Y ²	X.Y
1	0	0,04	0	0,0016	0
2	0,1	0,09	0,01	0,0081	0,009
3	0,15	0,11	0,0225	0,0121	0,0165
4	0,2	0,13	0,04	0,0169	0,026
5	0,25	0,15	0,0625	0,0225	0,0375
Σ			0,135	0,0612	0,089

Berdasarkan data dalam Tabel 4.2.1 diperoleh persamaan regresi ($y = ax+b$) dengan perhitungan sebagai berikut:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} = 0,437$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = 0,042$$

$$R^2 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2] - [n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}} = 0,996$$

Persamaan regresi linear : $y = 0,437 x + 0,042$

4.2.2 Perhitungan Persamaan Regresi Linear dan Koefisien Korelasi Kurva Baku Cr total

Tabel L.4. 4. Data perhitungan regresi linear dan koefisien korelasi metode baku untuk kurva baku Cr total

No.	konsentrasi (X)	absorbansi (Y)	X ²	Y ²	X.Y
1	0	0,04	0	0,0016	0
2	0,1	0,11	0,01	0,0121	0,011
3	0,15	0,13	0,0225	0,0169	0,0195
4	0,2	0,16	0,04	0,0256	0,032
5	0,25	0,19	0,0625	0,0361	0,0475
Σ			0,135	0,0923	0,11

Berdasarkan data dalam Tabel 4.2.1 diperoleh persamaan regresi ($y = ax+b$) dengan perhitungan sebagai berikut:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} = 0,589$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = 0,043$$

$$R^2 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2] - [n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}} = 0,994$$

Persamaan regresi linear : $y = 0,589 x + 0,043$

LAMPIRAN 5. Perhitungan Standar Deviasi dan Limit of Detection (LOD)

5.1. Perhitungan *Limit Of Detection* (LOD) pengukuran Cr(VI) metode SIA

Tabel L.5. 1. Pengukuran blank sampel Cr(VI) metode SIA

Reagen	Absorbansi	$(x_i - \bar{x})^2$
blank 1	0,0219	0,00000049
blank 2	0,0223	0,00000009
blank 3	0,0228	0,00000004
blank 4	0,0234	0,00000064
Σ	0,0904	0,00000126

Berdasarkan data dalam Tabel 5.1 diperoleh nilai rata-rata absorbansi untuk larutan blanko dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)}{n} = 0,0226$$

standar deviasi blanko dan relatif standar deviasinya dapat diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\begin{aligned}
 Sd &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \\
 &= \sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_i - \bar{x})^2)}{N-1}} = 0,00065 \\
 RSD &= \frac{Sd}{\bar{x}} \times 100\% = 2,88\%
 \end{aligned}$$

Limit deteksi dari larutan Cr(VI) dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\begin{aligned}
 (S_A)_{LOD} &= S_{reag} + z\sigma_{reag} \\
 (S_{Cr(VI)})_{LOD} &= 0,0226 + (3 \times 0,00065) \\
 &= 0,02455
 \end{aligned}$$

Persamaan kurva baku Cr(VI) yang diperoleh yaitu :

$$\begin{aligned}
 y &= 0,303x + 0,024 \\
 (S_{Cr(VI)})_{LOD} &= 0,303x + 0,024
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,02455 &= 0,303x + 0,024 \\ x &= \frac{0,02455 - 0,024}{0,303} \\ &= 0,0018 \end{aligned}$$

Maka nilai *Limit of Detection* untuk larutan Cr(VI) yaitu 0,0018 mg/L.

5.2. Perhitungan *Limit Of Detection* (LOD) pengukuran Cr total metode SIA

Tabel L.5. 2. Pengukuran blank sampel Cr total metode SIA

Reagen	Absorbansi	$(x_i - \bar{x})^2$
blank 1	0,0397	0,00000225
blank 2	0,0408	0,0000016
blank 3	0,0417	0,0000025
blank 4	0,0426	0,00000196
Σ	0,1648	0,00000462

Berdasarkan data dalam Tabel 5.2 diperoleh nilai rata-rata absorbansi untuk larutan blanko dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)}{n} = 0,0412$$

standar deviasi blanko dan relatif standar deviasinya dapat diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\begin{aligned} Sd &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \\ &= \sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_i - \bar{x})^2)}{N-1}} = 0,00124 \end{aligned}$$

$$RSD = \frac{Sd}{\bar{x}} \times 100\% = 3,01\%$$

Limit deteksi dari larutan Cr total dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$(S_A)_{LOD} = S_{reag} + z\sigma_{reag}$$

$$\begin{aligned} (S_{Cr \text{ total}})LOD &= 0,0412 + (3 \times 0,00124) \\ &= 0,04492 \end{aligned}$$

Persamaan kurva baku Cr total yang diperoleh yaitu :

$$\begin{aligned} y &= 0,401x + 0,044 \\ (S_{Cr \text{ total}})LOD &= 0,401x + 0,044 \\ 0,04492 &= 0,401x + 0,044 \\ x &= \frac{0,04492 - 0,044}{0,401} \\ &= 0,0023 \end{aligned}$$

Maka nilai *Limit of Detection* untuk larutan Cr total yaitu 0,0023 mg/L.

5.3. Perhitungan *Limit Of Detection* (LOD) pengukuran Cr(VI) metode baku spektrofotometri

Tabel L.5. 3. Pengukuran blank sampel Cr(VI) metode baku

Reagen	Absorbansi	$(x_i - \bar{x})^2$
blank 1	0,04	0,00000625
blank 2	0,03	0,00005625
blank 3	0,04	0,00000625
blank 4	0,04	0,00000625
Σ	0,15	0,0000075

Berdasarkan data dalam Tabel 5.1 diperoleh nilai rata-rata absorbansi untuk larutan blanko dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)}{n} = 0,0375$$

standar deviasi blanko dan relatif standar deviasinya dapat diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\begin{aligned} Sd &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \\ &= \sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_i - \bar{x})^2)}{N-1}} = 0,005 \end{aligned}$$

$$RSD = \frac{Sd}{\bar{X}} \times 100\% = 2,88\%$$

Limit deteksi dari larutan Cr(VI) dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$(S_A)_{LOD} = S_{reag} + z\sigma_{reag}$$

$$(S_{Cr(VI)})_{LOD} = 0,0375 + (3 \times 0,005) \\ = 0,0525$$

Persamaan kurva baku Cr(VI) yang diperoleh yaitu :

$$y = 0,437x + 0,042$$

$$(S_{Cr(VI)})_{LOD} = 0,437x + 0,042$$

$$0,0525 = 0,437x + 0,042$$

$$x = \frac{0,0525 - 0,042}{0,437}$$

$$= 0,024$$

Maka nilai *Limit of Detection* untuk larutan Cr(VI) yaitu 0,024 mg/L.

5.2. Perhitungan *Limit Of Detection* (LOD) pengukuran Cr total metode baku spektrofotometri

Tabel L.5. 4. Pengukuran blank sampel Cr total metode baku

Reagen	Absorbansi	$(x_i - \bar{x})^2$
blank 1	0,04	0,00000625
blank 2	0,04	0,00000625
blank 3	0,03	0,00005625
blank 4	0,04	0,00000625
Σ	0,15	0,0000075

Berdasarkan data dalam Tabel 5.2 diperoleh nilai rata-rata absorbansi untuk larutan blanko dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)}{n} = 0,0375$$

standar deviasi blanko dan relatif standar deviasinya dapat diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut :

$$Sd = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

$$= \sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_i - \bar{x})^2)}{N - 1}} = 0,005$$

$$RSD = \frac{Sd}{\bar{X}} \times 100\% = 3,01\%$$

Limit deteksi dari larutan Cr total dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\begin{aligned}(S_A)_{LOD} &= S_{reag} + z\sigma_{reag} \\ (S_{Cr\ total})_{LOD} &= 0,0375 + (3 \times 0,005) \\ &= 0,0525\end{aligned}$$

Persamaan kurva baku Cr total yang diperoleh yaitu :

$$\begin{aligned}y &= 0,589x + 0,043 \\ (S_{Cr\ total})_{LOD} &= 0,589x + 0,043 \\ 0,0525 &= 0,589x + 0,043 \\ x &= \frac{0,0525 - 0,043}{0,589} \\ &= 0,016\end{aligned}$$

Maka nilai *Limit of Detection* untuk larutan Cr total yaitu 0,016 mg/L.

LAMPIRAN 6. Data Hasil Pengukuran dan Perhitungan

6.1. Data Hasil Pengukuran

Tabel L.6. 1. Data hasil pengukuran sampel buatan dan sampel alami metode SIA

Sampel buatan	Cr(VI)			Cr total			rata-rata	
	Abs I	Abs II	Abs III	Abs I	Abs II	Abs III	Cr (VI)	Cr total
Sampel A	0,0864	0,0837	0,0795	0,1617	0,1595	0,1576	0,0832±0,0035	0,1596±0,0021
Sampel B	0,0701	0,0673	0,0651	0,1587	0,1608	0,1614	0,0675±0,0025	0,1603±0,0014
Sampel C	0,0535	0,0507	0,0554	0,1625	0,1607	0,1631	0,0532±0,0024	0,1621±0,0012

Sampel alami	Cr(VI)			Cr total			rata-rata	
	Abs I	Abs II	Abs III	Abs I	Abs II	Abs III	Cr (VI)	Cr total
Air sungai A	0,0352	0,0349	0,0346	0,0652	0,0641	0,0648	0,0349±0,0003	0,0647±0,0006
Air sungai B	0,0358	0,0362	0,0366	0,0693	0,0697	0,0689	0,0362±0,0004	0,0693±0,0004
Air sungai C	0,037	0,0374	0,0381	0,0728	0,0734	0,0731	0,0375±0,0006	0,0731±0,0003

Absorbansi = Absorbansi_{rata - rata} ± SD

Tabel L.6. 2. Data hasil pengukuran sampel buatan dan sampel alami metode spektrofotometri

Sampel buatan	Cr(VI)			Cr total			rata-rata	
	Abs I	Abs II	Abs III	Abs I	Abs II	Abs III	Cr (VI)	Cr total
Sampel A	0,13	0,13	0,12	0,21	0,21	0,2	0,1267±0,0058	0,2067±0,0058
Sampel B	0,08	0,08	0,08	0,16	0,15	0,15	0,08±0,0000	0,1533±0,0058
Sampel C	0,09	0,08	0,08	0,22	0,21	0,21	0,0833±0,0058	0,2133±0,0058

Sampel Alami	Cr(VI)			Cr total			rata-rata	
	Abs I	Abs II	Abs III	Abs I	Abs II	Abs III	Cr (VI)	Cr total
Air sungai A	0,13	0,12	0,13	0,22	0,22	0,22	0,1267±0,0058	0,22±0,0000
Air sungai B	0,13	0,13	0,13	0,23	0,22	0,22	0,13±0,0000	0,2233±0,0058
Air sungai C	0,14	0,13	0,13	0,23	0,23	0,22	0,1333±0,0058	0,2267±0,0058

Absorbansi = Absorbansi_{rata - rata} ± SD

6.2 Penentuan Konsentrasi Kromium dalam Sampel dan Perhitungan %RSD

6.2.1 Sampel buatan dan alami metode SIA

Tabel L.6. 3. Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan metode SIA

Sampel Buatan	Konsentrasi (µg/g)		RSD (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Sampel A	0,0929 ± 0,0051	0,1954±0,011	5,49	5,63
Sampel B	0,1464 ± 0,0036	0,1436±0,0083	2,46	5,78
Sampel C	0,1981 ± 0,0099	0,0964±0,011	4,99	11,41

Konsentrasi = Konsentrasi_{rata - rata} ± SD

Contoh perhitungan % RSD sampel buatan A untuk serapan Cr(VI):

$$Sd = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 =$$

$$\sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_i - \bar{x})^2)}{N-1}} = 0,011$$

$$RSD = \frac{Sd}{X} \times 100\% = \frac{0,011}{0,1954} \times 100\% = 5,63\%$$

Tabel L.6. 4. Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel alami metode SIA

Sampel Alami	Konsentrasi sampel (µg/g)		RSD (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Sungai A	0,0157 ± 0,0014	0,0359±0,001	8,92	2,78
Sungai B	0,0227 ± 0,001	0,0404±0,0041	4,41	10,2
Sungai C	0,028 ± 0,0008	0,0446±0,0018	2,86	4,04

Konsentrasi = Konsentrasi_{rata - rata} ± SD

Tabel L.6. 5. Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) metode SIA dalam sampel alami yang di-spike

Sampel	Konsentrasi Spike (µg/g)		Konsentrasi rata-rata Sampel + Spike (µg/g)		RSD (%)	RSD (%)
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)		
Air sungai A	0,025	0,025	0,0388±0,0006	0,0604±0,0015	1,55	2,48
Air sungai B	0,025	0,025	0,0472±0,001	0,0647±0,0012	2,12	1,85
Air sungai C	0,025	0,025	0,053±0,0008	0,0689±0,0006	1,51	0,87

Konsentrasi = Konsentrasi rata - rata ± SD

6.2.2 Sampel buatan dan alami metode baku spektrofotometri

Tabel L.6. 6. Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel buatan metode baku

Sampel Buatan	Konsentrasi (mg/L)		RSD (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Sampel A	0,0841 ± 0,0098	0,1938±0,013	11,65	6,71
Sampel B	0,1004 ± 0,0098	0,0869±0,000	9,76	0,00
Sampel C	0,1946 ± 0,0098	0,0945±0,013	5,04	13,76

Konsentrasi = Konsentrasi rata - rata ± SD

Contoh perhitungan % RSD sampel buatan A untuk serapan Cr(VI):

$$Sd = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 =$$

$$\sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_i - \bar{x})^2)}{N-1}} = 0,013$$

$$RSD = \frac{Sd}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0,013}{0,1938} \times 100\% = 6,71\%$$

Tabel L.6. 7. Konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) dalam sampel alami metode baku

Sampel Alami	Konsentrasi (mg/L)		RSD (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Air sungai A	0,1027 ± 0,000	0,084±0,013	0,00	15,48
Air sungai B	0,1007 ± 0,013	0,0916±0,000	12,91	0,00
Air sungai C	0,099 ± 0,013	0,0991±0,013	13,13	13,12

Konsentrasi = Konsentrasi_{rata-rata} ± SD

6.3. Perhitungan %Recovery

6.3.1 Perhitungan %Recovery Metode SIA

Tabel L.6. 8. Perolehan % recovery konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel buatan metode SIA

Sampel Buatan	C.teoritis (µg/g)		C.percobaan (µg/g)		Recovery (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Sampel A	0,1	0,2	0,0929	0,1954	92,9	97,7
Sampel B	0,15	0,15	0,1464	0,1436	97,6	95,73
Sampel C	0,2	0,1	0,1981	0,0964	99,05	96,4

Contoh perhitungan % recovery sampel buatan A untuk serapan Cr(VI):

$$Konsentrasiteoritis = \frac{\text{volumelar.Cr(VI)}}{\text{volumetotal}} \times \text{konsentrasilar.s tan dar}$$

$$Konsentrasiteoritis = \frac{4\text{mL}}{6\text{mL}} \times 0,3\mu\text{g} / \text{g} = 0,2\mu\text{g} / \text{g}$$

Persamaan kurva baku Cr(VI) : $y = 0,303x + 0,024$

$$y = 0,303x + 0,024$$

$$0,0832 = 0,303x + 0,024$$

$$x = \frac{0,0832 - 0,024}{0,303} = 0,1954\mu\text{g} / \text{g}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ recovery} &= \frac{\text{konsentrasipercobaan}}{\text{konsentrasiteoritis}} \times 100\% \\ &= \frac{0,1954\mu\text{g} / \text{g}}{0,2\mu\text{g} / \text{g}} \times 100\% = 97,7\% \end{aligned}$$

Contoh perhitungan konsentrasi percobaan sampel buatan A untuk serapan Cr total:

Persamaan kurva baku Cr total : $y = 0,401x + 0,044$

$$y = 0,401x + 0,044$$

$$0,1596 = 0,401x + 0,044$$

$$x = \frac{0,1596 - 0,044}{0,401} = 0,2883 \mu\text{g} / \text{g}$$

Contoh perhitungan % recovery sampel buatan A untuk serapan Cr(III):

$$\text{Konsentrasiteoritis} = \frac{\text{volumelar.Cr(III)}}{\text{volumetotal}} \times \text{konsentrasilar.s tan dar}$$

$$\text{Konsentrasiteoritis} = \frac{2\text{mL}}{6\text{mL}} \times 0,3 \mu\text{g} / \text{g} = 0,1 \mu\text{g} / \text{g}$$

$$\text{KonsentrasiCr(III)} = \text{konsentrasiCrtotal} - \text{konsentrasiCr(VI)}$$

$$= 0,2883 \mu\text{g} / \text{g} - 0,1954 \mu\text{g} / \text{g} = 0,0929 \mu\text{g} / \text{g}$$

$$\% \text{recovery} = \frac{\text{konsentrasipercobaan}}{\text{konsentrasiteoritis}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,0929 \mu\text{g} / \text{g}}{0,1 \mu\text{g} / \text{g}} \times 100\% = 92,9\%$$

Tabel L.6. 9. Perolehan % recovery konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel alami metode SIA

Sampel Alami	C.analit (μg/g)		C.percobaan (μg/g)		Recovery (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Sungai A	0,025	0,025	0,0157	0,0359	92,4	98
Sungai B	0,025	0,025	0,0227	0,0404	98	98,4
Sungai C	0,025	0,025	0,028	0,0446	100	98,8

Contoh perhitungan % recovery sampel alami A untuk serapan Cr(VI) dengan menggunakan metode *standard addition*, analit yang ditambahkan adalah 2mL larutan Cr(III) + 2mL larutan Cr(VI) 0,05 μg/g:

$$\text{Konsentrasianalit} = \frac{\text{volumelar.Cr(VI)}}{\text{volumetotal}} \times \text{konsentrasilar.s tan dar}$$

$$\text{Konsentrasianalit} = \frac{2\text{mL}}{4\text{mL}} \times 0,05 \mu\text{g} / \text{g} = 0,025 \mu\text{g} / \text{g}$$

Persamaan kurva baku Cr(VI) : $y = 0,303x + 0,024$

Konsentrasi sampel sebenarnya =

$$y = 0,303x + 0,024$$

$$0,0349 = 0,303x + 0,024$$

$$x = \frac{0,0349 - 0,024}{0,303} = 0,0359 \mu\text{g} / \text{g}$$

Konsentrasi total sampel =

$$y = 0,303x + 0,024$$

$$0,0423 = 0,303x + 0,024$$

$$x = \frac{0,0423 - 0,024}{0,303} = 0,0604 \mu\text{g} / \text{g}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ recovery} &= \frac{(\text{konsentrasitotal} - \text{konsentrasisampel})}{\text{konsentrasianalit}} \times 100\% \\ &= \frac{0,0604 \mu\text{g} / \text{g} - 0,0359 \mu\text{g} / \text{g}}{0,025 \mu\text{g} / \text{g}} \times 100\% = 98\% \end{aligned}$$

Contoh perhitungan konsentrasi percobaan sampel alami A untuk serapan Cr total:

Persamaan kurva baku Cr total : $y = 0,401x + 0,044$

Konsentrasi sampel sebenarnya =

$$y = 0,401x + 0,044$$

$$0,0647 = 0,401x + 0,044$$

$$x = \frac{0,0647 - 0,044}{0,401} = 0,0516 \mu\text{g} / \text{g}$$

Konsentrasi total sampel =

$$y = 0,401x + 0,044$$

$$0,0838 = 0,401x + 0,044$$

$$x = \frac{0,0838 - 0,044}{0,401} = 0,0992 \mu\text{g} / \text{g}$$

Contoh perhitungan % recovery sampel alami A untuk serapan Cr(III):

$$\text{Konsentrasianalit} = \frac{\text{volumelar.Cr(III)}}{\text{volumetotal}} \times \text{konsentrasilar.s tan dar}$$

$$\text{Konsentrasianalit} = \frac{2\text{mL}}{4\text{mL}} \times 0,05\mu\text{g} / \text{g} = 0,025\mu\text{g} / \text{g}$$

Konsentrasi sampel sebenarnya =

$$\begin{aligned} \text{KonsentrasiCr(III)} &= \text{konsentrasiCrtotal} - \text{konsentrasiCr(VI)} \\ &= 0,0516\mu\text{g} / \text{g} - 0,0359\mu\text{g} / \text{g} = 0,0157\mu\text{g} / \text{g} \end{aligned}$$

Konsentrasi total sampel =

$$\begin{aligned} \text{KonsentrasiCr(III)} &= \text{konsentrasiCrtotal} - \text{konsentrasiCr(VI)} \\ &= 0,0992\mu\text{g} / \text{g} - 0,0604\mu\text{g} / \text{g} = 0,0388\mu\text{g} / \text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ recovery} &= \frac{(\text{konsentrasitotal} - \text{konsentrasisampel})}{\text{konsentrasianalit}} \times 100\% \\ &= \frac{0,0388\mu\text{g} / \text{g} - 0,0157\mu\text{g} / \text{g}}{0,025\mu\text{g} / \text{g}} \times 100\% = 92,4\% \end{aligned}$$

6.3.2 Perhitungan % recovery metode baku spektrofotometri

Tabel L.6. 10. Perolehan % recovery konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel buatan metode baku

Sampel Buatan	C.teoritis (mg/L)		C.percobaan (mg/L)		Recovery (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Sampel A	0,1	0,2	0,0841	0,1938	84,1	96,9
Sampel B	0,1	0,1	0,1004	0,0869	100,4	86,9
Sampel C	0,2	0,1	0,1946	0,0945	97,3	94,5

Contoh perhitungan % recovery sampel buatan A untuk serapan Cr(VI):

$$Konsentrasiteoritis = \frac{\text{volumelar.Cr(VI)}}{\text{volumepengenceran}} \times \text{konsentrasilar.s tan dar}$$

$$Konsentrasiteoritis = \frac{4\text{mL}}{100\text{mL}} \times 5\text{mg} / \text{L} = 0,2\text{mg} / \text{L}$$

Persamaan kurva baku Cr(VI) : $y = 0,437x + 0,042$

$$y = 0,437x + 0,042$$

$$0,1267 = 0,437x + 0,042$$

$$x = \frac{0,1267 - 0,042}{0,437} = 0,1938 \text{ mg} / \text{L}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ recovery} &= \frac{\text{konsentrasipercobaan}}{\text{konsentrasiteoritis}} \times 100\% \\ &= \frac{0,1938\text{mg} / \text{L}}{0,2\text{mg} / \text{L}} \times 100\% = 96,9\% \end{aligned}$$

Contoh perhitungan konsentrasi percobaan sampel buatan A untuk serapan Cr total:

Persamaan kurva baku Cr total : $y = 0,589x + 0,043$

$$y = 0,589x + 0,043$$

$$0,2067 = 0,589x + 0,043$$

$$x = \frac{0,2067 - 0,043}{0,589} = 0,2779 \text{ mg / L}$$

Contoh perhitungan % recovery sampel buatan A untuk serapan Cr(III):

$$\text{Konsentrasiteoritis} = \frac{\text{volumelar.Cr(III)}}{\text{volumepengenceran}} \times \text{konsentrasilar.s tan dar}$$

$$\text{Konsentrasiteoritis} = \frac{2\text{mL}}{100\text{mL}} \times 5\text{mg / L} = 0,1\text{mg / L}$$

$$\text{KonsentrasiCr(III)} = \text{konsentrasiCrtotal} - \text{konsentrasiCr(VI)}$$

$$= 0,2779\text{mg / L} - 0,1938\text{mg / L} = 0,0841\text{mg / L}$$

$$\begin{aligned} \% \text{recovery} &= \frac{\text{konsentrasipercobaan}}{\text{konsentrasiteoritis}} \times 100\% \\ &= \frac{0,0841\text{mg / L}}{0,1\text{mg / L}} \times 100\% = 84,1\% \end{aligned}$$

Tabel L.6. 11. Perolehan % recovery konsentrasi Cr(III) dan Cr(VI) pada sampel alami

Sampel Alami	C.analit (mg/L)		C.percobaan (mg/L)		Recovery (%)	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Sungai A	0,1	0,1	0,1027	0,084	102,7	84
Sungai B	0,1	0,1	0,1007	0,0916	100,7	91,6
Sungai C	0,1	0,1	0,099	0,0991	99	99,1

Contoh perhitungan % recovery sampel alami A untuk serapan Cr(VI) dengan menggunakan metode *spiked-recovery*, analit yang ditambahkan adalah 2mL larutan Cr(III) + 2mL larutan Cr(VI) 5 mg/L:

$$\text{Konsentrasianalit} = \frac{\text{volumelar.Cr(VI)}}{\text{volumepengenceran}} \times \text{konsentrasilar.s tan dar}$$

$$\text{Konsentrasianalit} = \frac{2mL}{100mL} \times 5mg / L = 0,1mg / L$$

Persamaan kurva baku Cr(VI) : $y = 0,437x + 0,042$

Konsentrasi analit yang ditambahkan (spiked) =

$$\begin{aligned} y &= 0,437x + 0,042 \\ 0,09 &= 0,437x + 0,042 \\ x &= \frac{0,09 - 0,042}{0,437} = 0,1098 \text{ mg} / L \end{aligned}$$

Konsentrasi total sampel =

$$\begin{aligned} y &= 0,437x + 0,042 \\ 0,1267 &= 0,437x + 0,042 \\ x &= \frac{0,1267 - 0,042}{0,437} = 0,1938 \text{ mg} / L \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ recovery} &= \frac{(\text{konsentrasitotal} - \text{konsentrasispiked})}{\text{konsentrasianalit}} \times 100\% \\ &= \frac{0,1938 \text{ mg} / L - 0,1098 \text{ mg} / L}{0,1 \text{ mg} / L} \times 100\% = 84\% \end{aligned}$$

Contoh perhitungan konsentrasi percobaan sampel alami A untuk serapan Cr total:

Persamaan kurva baku Cr total : $y = 0,589x + 0,043$

Konsentrasi analit yang ditambahkan (spiked) =

$$\begin{aligned} y &= 0,589x + 0,043 \\ 0,11 &= 0,589x + 0,043 \\ x &= \frac{0,11 - 0,043}{0,589} = 0,1138 \text{ mg} / L \end{aligned}$$

Konsentrasi total sampel =

$$\begin{aligned} y &= 0,589x + 0,043 \\ 0,22 &= 0,589x + 0,043 \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,22 - 0,043}{0,589} = 0,3005 \text{ mg / L}$$

Contoh perhitungan % recovery sampel alami A untuk serapan Cr(III):

$$\text{Konsentrasianalit} = \frac{\text{volumelar.Cr(III)}}{\text{volumepengenceran}} \times \text{konsentrasilar.s tan dar}$$

$$\text{Konsentrasianalit} = \frac{2\text{mL}}{100\text{mL}} \times 5\text{mg / L} = 0,1\text{mg / L}$$

Konsentrasi analit yang ditambahkan (spiked) =

$$\begin{aligned} \text{KonsentrasiCr(III)} &= \text{konsentrasiCrtotal} - \text{konsentrasiCr(VI)} \\ &= 0,1138\text{mg / L} - 0,1098\text{mg / L} = 0,004\text{mg / L} \end{aligned}$$

Konsentrasi total sampel =

$$\begin{aligned} \text{KonsentrasiCr(III)} &= \text{konsentrasiCrtotal} - \text{konsentrasiCr(VI)} \\ &= 0,3005\text{mg / L} - 0,1938\text{mg / L} = 0,1067\text{mg / L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ recovery} &= \frac{(\text{konsentrasitotal} - \text{konsentrasispiked})}{\text{konsentrasianalit}} \times 100\% \\ &= \frac{0,1067\text{mg / L} - 0,004\text{mg / L}}{0,1\text{mg / L}} \times 100\% = 102,7\% \end{aligned}$$

LAMPIRAN 7. Uji Statistik Sampel Buatan Metode SIA

Sampel buatan dibuat dengan variasi volume larutan Cr(III) dan Cr(VI) 0,3 ppm yang dipipet. Untuk melihat ada tidaknya perbedaan secara berarti antara hasil percobaan dan nilai yang diacu, maka dilakukan uji statistik menggunakan uji F agar dapat diketahui pengaruh variasi volume terhadap serapan kompleks Cr(VI)-DiPC.

7.1 Pengaruh pada serapan kompleks Cr(VI)-DiPC

a. Menentukan JKT

Tabel L.7. 1. Data serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode SIA

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total
	1	2	3	
Sampel A	0,0864	0,0837	0,0795	0,2496
Sampel B	0,0701	0,0673	0,0651	0,2025
Sampel C	0,0535	0,0507	0,0554	0,1596
Total				0,6117

Tabel L.7. 2. Data kuadrat serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode SIA

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total
	1	2	3	
Sampel A	0,007465	0,00701	0,00632	0,020795
Sampel B	0,004914	0,004529	0,004238	0,013681
Sampel C	0,002862	0,00257	0,003069	0,008501
Total				0,042977

$$JKT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 - \frac{T^2}{nk} = 0,042977 - \frac{(0,6117)^2}{3 \times 3} = 0,001402$$

- b. Menentukan JKK

Tabel L.7. 3. Data kuadrat total serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode SIA

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total	Total Kuadrat
	1	2	3		
Sampel A	0,0864	0,0837	0,0795	0,2496	0,0623
Sampel B	0,0701	0,0673	0,0651	0,2025	0,041006
Sampel C	0,0535	0,0507	0,0554	0,1596	0,025472
Total				0,6117	0,128778

$$JKK = \frac{\sum_{i=1}^k T_i^2}{n} - \frac{T^2}{nk} = \frac{0,128778}{3} - \frac{(0,6117)^2}{3 \times 3} = 0,001351$$

- c. Menentukan JKG

$$JKG = JKT - JKK = 0,001402 - 0,001351 = 5,1 \cdot 10^{-5}$$

- d. Menentukan s_1^2

$$s_1^2 = \frac{JKK}{k-1} = \frac{0,001351}{3-1} = 6,755 \cdot 10^{-4}$$

- e. Menentukan s_2^2

$$s_2^2 = \frac{JKG}{k(n-1)} = \frac{5,1 \cdot 10^{-5}}{3(3-1)} = 8,5 \cdot 10^{-6}$$

- f. Menghitung nilai F

$$F_{hitung} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{6,755 \cdot 10^{-4}}{8,5 \cdot 10^{-6}} = 79,471$$

Tabel L.7. 4. Data analisis ragam satu arah untuk pengukuran Cr(VI) metode SIA

Sumber Keragaman	Jumlah Kuadrat	Derajat Bebas	Kuadrat Tengah	F hitung	F _{0.05(2,6)}
Nilai tengah kolom	1,35.10 ⁻³	2	6,755.10 ⁻⁴	79,471	5,143
Galat	5,1.10 ⁻⁵	6	8,5.10 ⁻⁶		
Total	1,4.10 ⁻³	8			

Jika $F_{hitung} \leq F_{tabel}$, maka H_0 diterima

H_0 : tidak ada perbedaan yang signifikan

H_1 : terdapat perbedaan yang signifikan

Dari perhitungan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

$F_{hitung} > F_{tabel}$, maka H_0 ditolak.

Jadi, dengan adanya variasi penambahan larutan Cr(III) dan Cr(VI) yang berbeda akan mempengaruhi serapan kompleks Cr(VI)-DiPC yang terbentuk, yang dideteksi sebagai kromium(VI).

Uji BNT

Untuk menentukan besar perbedaan antar perlakuan yang dapat mempengaruhi nilai serapan kompleks Cr(VI)-DiPC maka dilakukan uji BNT dengan perhitungan data yang disajikan pada Tabel L.7.5., dimana beda taraf nyata uji 5% ditandai dengan (*).

$$BNT_{(0,05)} = t(\alpha/2, dbgalat) \sqrt{\frac{2KT_{galat}}{n}}$$

$$BNT = 2,45 \sqrt{\frac{2(8,5.10^{-6})}{3}}$$

$$BNT = 0,001389$$

Tabel L.7. 5. Data uji BNT untuk pengukuran Cr(VI) metode SIA

Sampel Buatan	Sampel Buatan	Sampel A	Sampel B	Sampel C
	Abs Rata - rata	0,0832	0,0675	0,0532
Sampel A	0,0832	0	0,0157*	0,03*
Sampel B	0,0675		0	0,0143*
Sampel C	0,0532			0

7.2 Pengaruh pada serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total

a. Menentukan JKT

Tabel L.7. 6. Data serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode SIA

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total
	1	2	3	
Sampel A	0,1617	0,1595	0,1576	0,4788
Sampel B	0,1587	0,1608	0,1614	0,4809
Sampel C	0,1625	0,1607	0,1631	0,4863
Total				1,446

Tabel L.7. 7. Data kuadrat serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode SIA

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total
	1	2	3	
Sampel A	0,026147	0,02544	0,024838	0,076425
Sampel B	0,025186	0,025857	0,02605	0,077093
Sampel C	0,026406	0,025824	0,026602	0,078832
Total				0,23235

$$JKT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 - \frac{T^2}{nk} = 0,23235 - \frac{(1,446)^2}{3 \times 3} = 2,6 \cdot 10^{-5}$$

b. Menentukan JKK

Tabel L.7. 8. Data kuadrat total serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode SIA

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total	Total Kuadrat
	1	2	3		
Sampel A	0,1617	0,1595	0,1576	0,4788	0,229249
Sampel B	0,1587	0,1608	0,1614	0,4809	0,231265
Sampel C	0,1625	0,1607	0,1631	0,4863	0,236488
Total				1,446	0,697002

$$JKK = \frac{\sum_{i=1}^k T_i^2}{n} - \frac{T^2}{nk} = \frac{0,697002}{3} - \frac{(1,446)^2}{3 \times 3} = 1 \cdot 10^{-5}$$

c. Menentukan JKG

$$\begin{aligned} JKG &= JKT - JKK \\ &= 2,6 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5} \\ &= 1,6 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

d. Menentukan s_1^2

$$s_1^2 = \frac{JKK}{k-1} = \frac{1 \cdot 10^{-5}}{3-1} = 5 \cdot 10^{-6}$$

e. Menentukan s_2^2

$$s_2^2 = \frac{JKG}{k(n-1)} = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{3(3-1)} = 2,67 \cdot 10^{-6}$$

f. Menghitung nilai F

$$F_{hitung} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{2,67 \cdot 10^{-6}} = 1,873$$

Tabel L.7. 9. Data analisis ragam satu arah untuk pengukuran Cr total metode SIA

Sumber Keragaman	Jumlah Kuadrat	Derajat Bebas	Kuadrat Tengah	F hitung	F _{0,05} (2,6)
Nilai tengah kolom	1.10 ⁻⁵	2	5.10 ⁻⁶	1,873	5,143
Galat	1,6.10 ⁻⁵	6	2,67.10 ⁻⁶		
Total	2,6.10 ⁻⁵	8			

Jika $F_{hitung} \leq F_{tabel}$, maka H_0 diterima

H_0 : tidak ada perbedaan yang signifikan

H_1 : terdapat perbedaan yang signifikan

Dari perhitungan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

$F_{hitung} < F_{tabel}$, maka H_0 diterima.

Jadi, dengan adanya variasi penambahan larutan Cr(III) dan Cr(VI) yang berbeda tidak akan mempengaruhi serapan kompleks Cr(VI)-DiPC yang terbentuk (hasil oksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI)), yang dideteksi sebagai Cr total.

Uji BNT

Untuk menentukan besar perbedaan antar perlakuan yang dapat mempengaruhi nilai serapan kompleks Cr(VI)-DiPC maka dilakukan uji BNT dengan perhitungan data yang disajikan pada Tabel L.7.10., dimana beda taraf nyata uji 5% ditandai dengan (*).

$$BNT_{(0,05)} = t(\alpha/2, dbgalat) \sqrt{\frac{2KT_{galat}}{n}}$$

$$BNT = 2,45 \sqrt{\frac{2(2,67.10^{-6})}{3}}$$

$$BNT = 0,003269$$

Tabel L.7. 10. Data uji BNT untuk pengukuran Cr total metode SIA

Sampel Buatan	Sampel Buatan	Sampel A	Sampel B	Sampel C
	Abs Rata - rata	0,1596	0,1603	0,1621
Sampel A	0,1596	0	0,0007	0,0025
Sampel B	0,1603		0	0,0018
Sampel C	0,1621			0



LAMPIRAN 8. Uji Statistik Sampel Buatan Metode Baku Spektrofotometri

Sampel buatan dibuat dengan variasi volume larutan Cr(III) dan Cr(VI) 5 ppm yang dipipet. Untuk melihat ada tidaknya perbedaan secara berarti antara hasil percobaan dan nilai yang diacu, maka dilakukan uji statistik menggunakan uji F agar dapat diketahui pengaruh variasi volume terhadap serapan kompleks Cr(VI)-DiPC.

8.1 Pengaruh pada serapan kompleks Cr(VI)-DiPC

a. Menentukan JKT

Tabel L.8. 1. Data serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode baku

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total
	1	2	3	
Sampel A	0,13	0,13	0,12	0,38
Sampel B	0,08	0,08	0,08	0,24
Sampel C	0,09	0,08	0,08	0,25
Total				0,87

Tabel L.8. 2. Data kuadrat serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode baku

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total
	1	2	3	
Sampel A	0,0169	0,0169	0,0144	0,0482
Sampel B	0,0064	0,0064	0,0064	0,0192
Sampel C	0,0081	0,0064	0,0064	0,0209
Total				0,0883

$$JKT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 - \frac{T^2}{nk} = 0,0883 - \frac{(0,87)^2}{3 \times 3} = 0,0042$$

b. Menentukan JKK

Tabel L.8. 3. Data kuadrat total serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr(VI) metode baku

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total	Total Kuadrat
	1	2	3		
Sampel A	0,13	0,13	0,12	0,38	0,1444
Sampel B	0,08	0,08	0,08	0,24	0,0576
Sampel C	0,09	0,08	0,08	0,25	0,0625
Total				0,88	0,2645

$$JKK = \frac{\sum_{i=1}^k T_i^2}{n} - \frac{T^2}{nk} = \frac{0,2645}{3} - \frac{(0,88)^2}{3 \times 3} = 0,004067$$

c. Menentukan JKG

$$JKG = JKT - JKK = 0,0042 - 0,004067 = 1,33 \cdot 10^{-4}$$

d. Menentukan s_1^2

$$s_1^2 = \frac{JKK}{k-1} = \frac{0,004067}{3-1} = 2,034 \cdot 10^{-3}$$

e. Menentukan s_2^2

$$s_2^2 = \frac{JKG}{k(n-1)} = \frac{1,33 \cdot 10^{-4}}{3(3-1)} = 2,217 \cdot 10^{-5}$$

f. Menghitung nilai F

$$F_{hitung} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{2,034 \cdot 10^{-3}}{2,217 \cdot 10^{-5}} = 91,75$$

Tabel L.8. 4. Data analisis ragam satu arah untuk pengukuran Cr(VI) metode baku

Sumber Keragaman	Jumlah Kuadrat	Derajat Bebas	Kuadrat Tengah	F hitung	F _{0.05} (2,6)
Nilai tengah kolom	4,067.10 ⁻³	2	2,034.10 ⁻³	91,75	5,143
Galat	1,33.10 ⁻⁴	6	2,217.10 ⁻⁵		
Total	4,2.10 ⁻³	8			

Jika $F_{hitung} \leq F_{tabel}$, maka H_0 diterima

H_0 : tidak ada perbedaan yang signifikan

H_1 : terdapat perbedaan yang signifikan

Dari perhitungan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

$F_{hitung} > F_{tabel}$, maka H_0 ditolak.

Jadi, dengan adanya variasi penambahan larutan Cr(III) dan Cr(VI) yang berbeda akan mempengaruhi serapan kompleks Cr(VI)-DiPC yang terbentuk, yang dideteksi sebagai kromium(VI).

Uji BNT

Untuk menentukan besar perbedaan antar perlakuan yang dapat mempengaruhi nilai serapan kompleks Cr(VI)-DiPC maka dilakukan uji BNT dengan perhitungan data yang disajikan pada Tabel L.8.5., dimana beda taraf nyata uji 5% ditandai dengan (*).

$$BNT_{(0,05)} = t(\alpha/2, dbgalat) \sqrt{\frac{2KT_{galat}}{n}}$$

$$BNT = 2,45 \sqrt{\frac{2,217.10^{-5}}{3}}$$

$$BNT = 0,0067$$

Tabel L.8. 5. Data uji BNT untuk pengukuran Cr(VI) metode baku

Sampel Buatan	Sampel Buatan	Sampel A	Sampel B	Sampel C
	Abs rata- rata	0,1267	0,08	0,0833
Sampel A	0,1267	0	0,0467*	0,0434*
Sampel B	0,08		0	0,0033
Sampel C	0,0833			0

8.2 Pengaruh pada serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total

a. Menentukan JKT

Tabel L.8. 6. Data serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode baku

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total
	1	2	3	
Sampel A	0,21	0,21	0,2	0,62
Sampel B	0,16	0,15	0,15	0,46
Sampel C	0,22	0,21	0,21	0,64
Total				1,72

Tabel L.8. 7. Data kuadrat serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode baku

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total
	1	2	3	
Sampel A	0,0441	0,0441	0,04	0,1282
Sampel B	0,0256	0,0225	0,0225	0,0706
Sampel C	0,0484	0,0441	0,0441	0,1366
Total				0,3354

$$JKT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 - \frac{T^2}{nk} = 0,3354 - \frac{(1,72)^2}{3 \times 3} = 6,7 \cdot 10^{-3}$$

- b. Menentukan JKK

Tabel L.8. 8. Data kuadrat total serapan kompleks Cr(VI)-DiPC sebagai serapan Cr total metode baku

Sampel Buatan	Serapan Cr (VI)			Total	Total Kuadrat
	1	2	3		
Sampel A	0,21	0,21	0,2	0,62	0,3844
Sampel B	0,16	0,15	0,15	0,46	0,2116
Sampel C	0,22	0,21	0,21	0,64	0,4096
Total				1,72	1,0056

$$JKK = \frac{\sum_{i=1}^k T_i^2}{n} - \frac{T^2}{nk} = \frac{1,0056}{3} - \frac{(1,72)^2}{3 \times 3} = 6,5 \cdot 10^{-3}$$

- c. Menentukan JKG

$$\begin{aligned} JKG &= JKT - JKK \\ &= 6,7 \cdot 10^{-3} - 6,5 \cdot 10^{-3} \\ &= 0,2 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

- d. Menentukan s_1^2

$$s_1^2 = \frac{JKK}{k-1} = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{3-1} = 3,25 \cdot 10^{-3}$$

- e. Menentukan s_2^2

$$s_2^2 = \frac{JKG}{k(n-1)} = \frac{0,2 \cdot 10^{-3}}{3(3-1)} = 3,33 \cdot 10^{-5}$$

- f. Menghitung nilai F

$$F_{hitung} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{3,25 \cdot 10^{-3}}{3,33 \cdot 10^{-5}} = 97,59$$

Tabel L.8. 9. Data analisis ragam satu arah untuk pengukuran Cr total metode baku

Sumber Keragaman	Jumlah Kuadrat	Derajat Bebas	Kuadrat Tengah	F hitung	F _{0.05} (2,6)
Nilai tengah kolom	6,5.10 ⁻³	2	3,25.10 ⁻³	97,59	5,143
Galat	0,2.10 ⁻³	6	3,33.10 ⁻⁵		
Total	6,7.10 ⁻³	8			

Jika $F_{hitung} \leq F_{tabel}$, maka H_0 diterima

H_0 : tidak ada perbedaan yang signifikan

H_1 : terdapat perbedaan yang signifikan

Dari perhitungan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

$F_{hitung} > F_{tabel}$, maka H_0 ditolak.

Jadi, dengan adanya variasi penambahan larutan Cr(III) dan Cr(VI) yang berbeda akan mempengaruhi serapan kompleks Cr(VI)-DiPC yang terbentuk, yang dideteksi sebagai kromium(VI).

Uji BNT

Untuk menentukan besar perbedaan antar perlakuan yang dapat mempengaruhi nilai serapan kompleks Cr(VI)-DiPC maka dilakukan uji BNT dengan perhitungan data yang disajikan pada Tabel L.8.10., dimana beda taraf nyata uji 5% ditandai dengan (*).

$$BNT_{(0,05)} = t(\alpha/2, dbgalat) \sqrt{\frac{2KT_{galat}}{n}}$$

$$BNT = 2,45 \sqrt{\frac{2(3,33.10^{-5})}{3}}$$

$$BNT = 0,011544$$

Tabel L.8. 10. Data uji BNT untuk pengukuran Cr total metode baku

Sampel Buatan	Sampel Buatan	Sampel A	Sampel B	Sampel C
	Abs Rata - rata	0,2067	0,1533	0,2133
Sampel A	0,2067	0	0,0534*	0,0066
Sampel B	0,1533		0	0,06*
Sampel C	0,2133			0



LAMPIRAN 9. Gambar Alat Penelitian



Gambar L.9. 1. Rangkaian alat APS



Gambar L.9. 2. Alat RGB kolorimeter

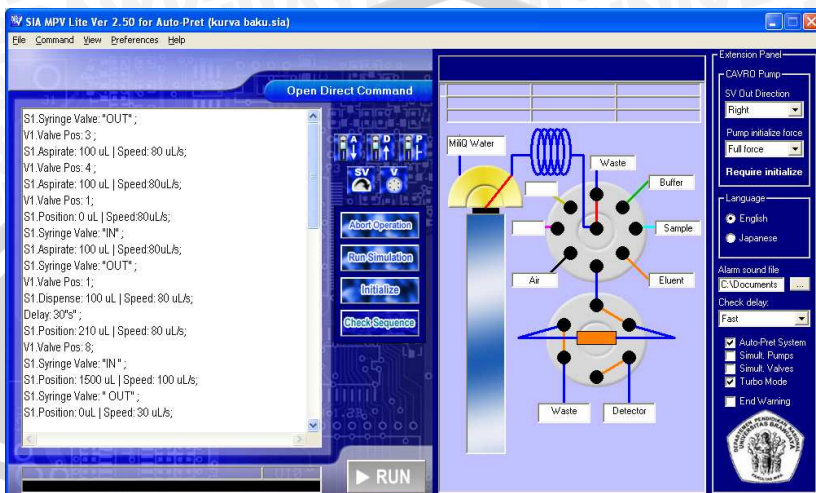


Gambar L.9. 3. Valve Mixing



Gambar L.9. 4. Switching Valve

LAMPIRAN 10. Tampilan Program



Gambar L.10.1 Tampilan program pengukuran sampel



Gambar L.10.2 Tampilan program pencucian detektor