

PERBANDINGAN ANALISIS UNSUR Cu, Cr DAN Fe DALAM CUPLIKAN BIOTA MENGUNAKAN METODE AANC DAN SSA

Supriyanto C., Samin, Sunardi

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan - BATAN Yogyakarta
Jl. Babarsari P.O. Box 8, Yogyakarta
Email: sunardip3tm@batan.go.id

ABSTRAK

PERBANDINGAN ANALISIS UNSUR Cu, Cr DAN Fe DALAM CUPLIKAN BIOTA MENGGUNAKAN METODE AANC DAN SSA. Telah dilakukan pengendalian mutu metode Analisis Aktivasi Neutron Cepat (AANC) dan Spektroskopi Serapan Atom (SSA) melalui uji banding analisis unsur Cu, Cr dan Fe dalam cuplikan biota untuk mengetahui bahwa metode masih memenuhi syarat peruntukannya. Uji banding meliputi optimasi alat, homogenitas, validasi metode, pengukuran ketidakpastian, uji t dan uji F . Hasil uji banding kemudian diaplikasikan untuk analisis cuplikan biota. Dari uji banding diperoleh nilai validitas metode AANC dan SSA berkisar antara 92,69 % sampai 98,12 %. Hasil uji t menunjukkan tidak ada perbedaan yang signifikan pada rerata kadar unsur hasil uji. Demikian pula hasil uji F menunjukkan bahwa di antara metode AANC dan SSA tidak ada perbedaan kecermatan.

Kata kunci: uji banding, AANC, AAS, biota

ABSTRACT

THE COMPARISON OF Cu, Cr AND Fe ELEMENTS ANALYSIS IN BIOTA SAMPLES USING FNAA AND AAS METHOD. Quality control of Fast Neutron Activation Analysis (FNAA) and Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) method by comparison test of Cu, Cr, and Fe elements in biota samples has been carried out. The comparison test covered instruments optimizing, homogeneity, method validation, uncertainty measurement, t test and F test for both methods. The results of comparison test were then applied to analyze the biota samples. From the comparison test it was obtained that the validity of both FNAA and AAS methods were between 92.69 % and 98.12 %. The t test result showed that there was no any differences in the average of elements concentration. The F test for both methods also showed that there was no any differences in the accuracy.

Keywords: comparison test, FNAA, AAS, biota samples

1. PENDAHULUAN

Suatu laboratorium analisis perlu melakukan penelitian dan pengujian terhadap metode analisis suatu bahan untuk memperoleh data yang memenuhi persyaratan BSN-101-1991. Hal ini diperlukan agar dapat menunjang pengakuan keberadaan laboratorium pengujian dan laboratorium kalibrasi dalam rangka memberikan pelayanan kepada masyarakat yang memerlukan jasa

pengujian menggunakan metode tersebut (1). Metode pengujian yang ada harus selalu dikembangkan dan ditingkatkan mutunya, baik dalam hal jenis metode pengujian maupun jenis parameternya sesuai dengan perkembangan ilmu dan teknologi.

Laboratorium juga disyaratkan untuk berpartisipasi secara teratur dalam program uji profisiensi untuk menunjukkan kemampuan teknisnya, sehingga memudahkan kerjasama antar laboratorium

dalam tukar menukar informasi, pengalaman dan harmonisasi standar serta prosedurnya (2). Hasil uji profisiensi ini sangat penting dalam penilaian unjuk kerja secara keseluruhan suatu laboratorium dan merupakan bahan pertimbangan bagi komite akreditasi nasional dalam pemberian dan pemeliharaan status akreditasi (2).

Penerapan BSN-101-1991 bagi laboratorium bertujuan untuk mencapai konsistensi mutu secara terencana, terkendali dan efisien, sehingga menjamin peningkatan mutu kegiatan operasional laboratorium secara berkesinambungan dan akan memberikan kepercayaan terhadap kemampuan laboratorium dalam menghasilkan data uji yang diinginkan secara konsisten. Dalam penelitian ini dilakukan uji banding metode Analisis Aktivasi Neutron Cepat (AANC) dan Spektroskopi Serapan Atom (SSA) untuk analisis unsur Cu, Cr dan Fe, sehingga menghasilkan hasil uji yang valid atau absah.

Untuk memenuhi jaminan mutu metode pengujian dalam laboratorium di Indonesia dipersyaratkan untuk mengikuti suatu standar, yaitu ISO/IEC 17025-2005 yang berlaku secara nasional dan internasional. Standar ISO/IEC 17025-2005 memberikan persyaratan umum kompetensi laboraorium pengujian dan laboratorium kalibrasi. Standar tersebut secara rinci menjelaskan tata cara dan persyaratan yang harus dipenuhi oleh laboratorium dalam meningkatkan mutu metode pengujian untuk mendapatkan hasil uji yang dapat dipercaya, sehingga metode pengujian harus mempunyai sistem mutu yang sesuai

dengan jenis kegiatan yang dilakukan (3).

Penelitian ini bertujuan menerapkan prosedur mutu dalam membandingkan hasil uji unsur Cu, Cr dan Fe dengan metode AANC dan SSA, sehingga akan diperoleh data yang dapat dipercaya dan valid menggunakan kedua metode tersebut. Penerapan mutu meliputi optimasi alat, uji homogenitas, akurasi, presisi, batas deteksi, pengukuran ketidakpastian, uji t , dan uji F untuk kedua metode. Dengan data hasil uji kedua metode, diharapkan diperoleh konfirmasi bahwa metode AANC dan SSA dapat memenuhi persyaratan tujuan penggunaannya, yaitu melalui unjuk kerjanya dan perolehan hasil uji yang absah.

2. TATA KERJA

2.1. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah sumber radioaktif standar Co-60, Cs-137 dan Eu-152 untuk kalibrasi energi dan efisiensi detektor, *Standard Reference Material Bovine Liver* (SRM 1557b), standar *Cu foil (activation foil)*, serta cuplikan biota (ikan mujaer) yang diambil dari beberapa lokasi sungai Code dan Gajahwong, Yogyakarta.

2.2. Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat generator neutron SAMES J-25 untuk aktivasi cuplikan, perangkat spektrometri gamma (accuspec) dengan detektor HPGe, seperangkat alat spektrometer serapan atom tipe AA300P buatan Techtron Australia, alat pengambil cuplikan, gayung, nampan, sendok, alat preparasi cuplikan, saringan, alat

penggerus, vial polietilen, neraca mekanik, stopwatch, dan teflon bom digester.

2.3. Preparasi Cuplikan

Cuplikan ikan mujaer dikeringkan menggunakan sinar matahari, setelah kering digerus hingga lolos melewati saringan 100 mesh, kemudian dihomogenkan. Pengujian metode AANC dilakukan dengan menimbang cuplikan ikan mujaer dan SRM *Bovine Liver* 1577b dengan berat tertentu, masing-masing dimasukkan ke dalam wadah polietilen dan diberi label untuk dilakukan aktivasi neutron cepat dan pencacahan. Pengujian metode SSA dilakukan dengan menimbang cuplikan ikan mujaer dan SRM *Bovine Liver* 1577b dengan berat tertentu, dimasukkan ke dalam teflon bom digester kemudian ditambahkan 1 ml HNO₃ pekat dan ditutup rapat. Digester dimasukkan ke dalam tungku pemanas dan dipanaskan pada suhu 150 °C selama 4 jam. Hasil pelarutan setelah dingin dituang ke dalam gelas piala, dipanaskan di atas kompor listrik secara berulang dengan penambahan akuabides. Hasil pelarutan setelah dingin dituang ke dalam labu takar dan ditambah akuabides sampai tanda batas.

2.4. Pengujian Akurasi dan Presisi

Presisi menunjukkan kesesuaian hasil analisis dari beberapa pengulangan pengukuran dengan cara yang sama, dinyatakan dalam bentuk nilai *relative standard deviation* (RSD) (4). Nilai akurasi adalah kedekatan sebuah hasil analisis rata-rata dengan nilai sebenarnya (*true value*) atau besarnya penyimpangan data hasil uji

dengan nilai sesungguhnya. Adapun persamaan presisi dan akurasi dinyatakan pada persamaan [1] dan [2].

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

dengan

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{|x - \bar{x}|^2}{(n - 1)}} \quad [1]$$

Huruf s adalah simpangan, x adalah hasil uji, \bar{x} adalah hasil uji rerata, dan n adalah jumlah pengulangan.

$$Akurasi = \frac{W_{terukur}}{W_{sebenarnya}} \times 100\% \quad [2]$$

Untuk menentukan akurasi pada metode AANC (5) dilakukan uji dengan persamaan [3].

$$|N_s - N_a| \leq 1,95 \times \sqrt{U_s^2 + U_a^2} \quad [3]$$

Uji presisi ditentukan dengan rumus [4]

$$\left[\sqrt{\left(\frac{U_s}{N_s}\right)^2 + \left(\frac{U_a}{N_a}\right)^2} \times 100 \right] \leq \left[\sqrt{\left(\frac{U_s}{N_s}\right)^2 + (\sigma_H)^2} \times 100 \right] \quad [4]$$

U_s, U_a adalah ketidakpastian dari nilai sertifikat dan hasil perhitungan. N_s, N_a adalah nilai rerata dari sertifikat dan hasil perhitungan, sedang σ_H adalah tetapan Horwitz yang besarnya $0,02 \times X^{0,8496}$.

2.5. Batas Deteksi Unsur

Pada metode SSA batas deteksi (LOD) unsur ditentukan berdasarkan perhitungan secara statistik dari kurva kalibrasi masing-masing unsur. Berdasarkan kurva kalibrasi standar unsur diperoleh persamaan garis linear [5].

$$y = ax + b \quad [5]$$

Dari persamaan garis linear [5], dihitung besar serapan yang diperoleh dari persamaan garis linear (\hat{y}), harga standar deviasi penyimpangan ($S_{y/x}$), besar serapan pada limit deteksi ($Y_{l,d}$), dan kadar pada limit deteksi ($X_{l,d}$). Batas kuantitas (LOQ) unsur ditentukan sama seperti pada penentuan batas deteksi, tetapi digunakan harga $Y_{l,d}$ (4) yang dinyatakan pada persamaan [6].

$$Y_{l,d} = a + 10S_{y/x} \quad [6]$$

Pada metode AANC, nilai batas deteksi (m_L) dapat dihitung (6) dengan persamaan [7].

$$m_L = m_s (\mu g) \frac{(2,71 + 4,65\sqrt{B}) 10^6}{W(mg) \cdot 10^3 \cdot a_s} (ppm) \quad [7]$$

dengan m_s adalah berat unsur dalam cuplikan standar, W adalah berat cuplikan (mg), B adalah jumlah cacah latar (*background*), dan a_s adalah jumlah cacah standar

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Optimasi Alat

Optimasi bertujuan mencari kondisi optimum suatu alat untuk menghasilkan respon terbaik. Optimasi SSA dilakukan dengan memvariasikan nilai parameter dari

alat tersebut. Kondisi optimum analisis masing-masing unsur diperoleh dengan mengukur serapan maksimum masing-masing unsur pada setiap perubahan parameter panjang gelombang, arus lampu, lebar celah, laju alir cuplikan, laju alir asetilen, dan tinggi pembakar, seperti disajikan pada Tabel 1.

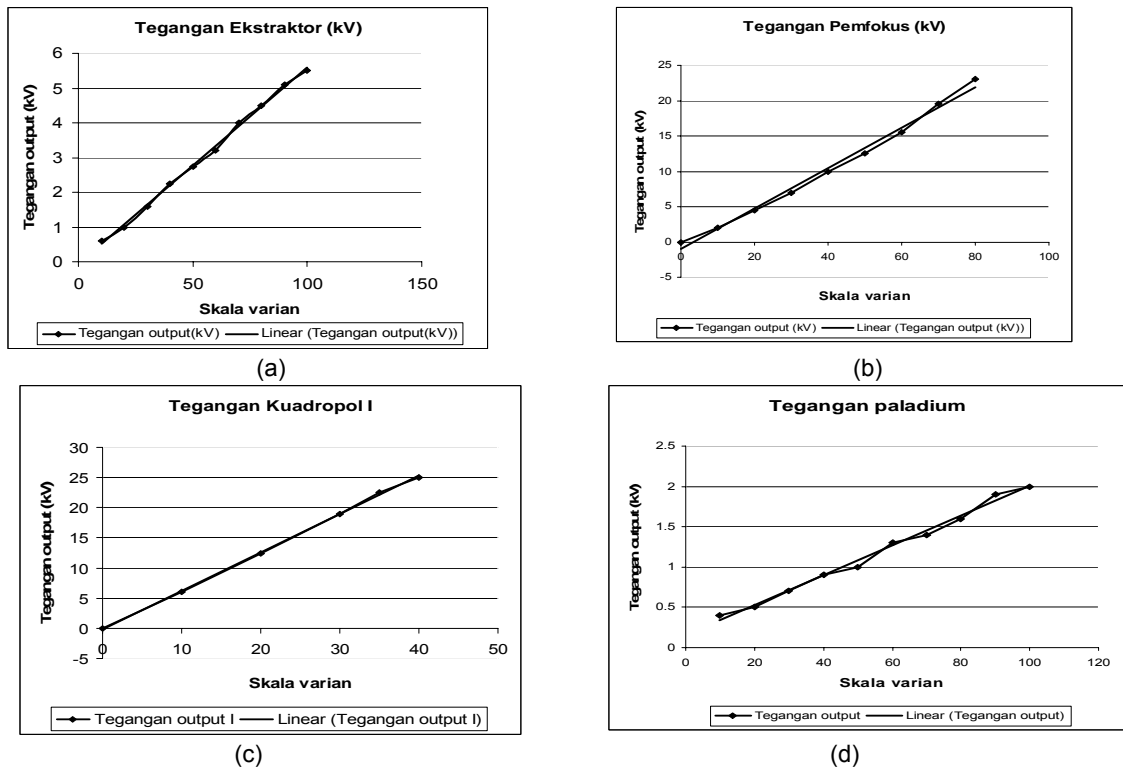
Tabel 1. Kondisi operasi alat SSA varian 300-P untuk analisis unsur Cu, Cr dan Fe (7)

No.	Parameter	Cr	Cu	Fe
1.	Panjang gelombang (nm)	357,9	324,8	217,0
2.	Arus lampu, (mA)	10	5	1,0
3.	Lebar celah, (nm)	0,2	0,5	5
4.	Laju alir asetilen, (L/menit)	2,7	2,5	4,5
5.	Laju air udara, (L/menit)	13,5	13,5	13,5
6.	Laju air contoh, (mL/menit)	4,5	4,5	1,70
7.	Tinggi pembakar, (mm)	15	12	14

Pada metode AANC untuk menentukan operasi generator neutron pada kondisi optimum maka perlu dilakukan verifikasi terhadap parameter operasi alat tersebut dengan melihat perubahan pada arus target. Parameter operasi generator neutron pada kondisi optimum dengan arus ion 800 μ A yang sesuai kondisi panel kontrol ditampilkan pada Tabel 2 dan Gambar 1.

Tabel 2. Kondisi kerja optimum generator neutron (8)

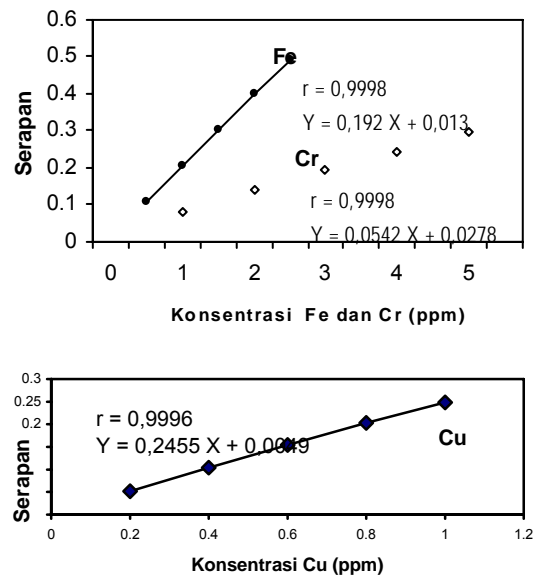
No	Parameter operasi	Range panel (%)	Hasil optimasi
1	Tegangan paladium gas	45 – 65	1,2 volt
2	Frekuensi sumber ion	70 -80	135 – 160 MHz
3	Tegangan pemokus	55- 70	14 - 17 kV
4	Tegangan ekstraktor	50 - 65	4 – 6,5 kV
5	Tegangan lensa kuadropol 1	30 - 40	11,5 - 15 kV
6	Tegangan lensa Kuadropol 2	35 - 50	11,5 – 15 kV
7	Tegangan pemercepat		100 – 115 kV
8	Tingkat kehampaan		$\leq 1.10^{-5}$ mbar



Gambar 1. Verifikasi parameter operasi generator neutron

3.2. Kurva Kalibrasi

Dalam pengujian menggunakan SSA, kurva kalibrasi standar sangat penting karena merupakan jantung analisis kuantitatif. Jika kurva standar yang diperoleh kurang linear maka pembuatan kurva standar harus diulangi untuk memperoleh data hasil uji yang akurat. Larutan standar yang dibuat akan dikatakan baik ditinjau dari faktor korelasi antara sumbu y (absorbansi) dengan sumbu x (konsentrasi). Kurva kalibrasi standar Cu, Cr dan Fe diperoleh dari hasil pengukuran serapan larutan standar masing-masing unsur pada kondisi optimum analisis. Variasi konsentrasi unsur Cu 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 dan 1,0 ppm, unsur Cr : 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 dan 5,0 ppm, unsur Fe: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 dan 2,5 ppm seperti disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Kurva kalibrasi standar Fe, Cr dan Cu pada metode SSA

Berdasarkan Gambar 2, kurva kalibrasi standar unsur Fe, Cr, dan Cu dapat

digunakan karena nilai R^2 mendekati 1. Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi larutan standar yang dibuat mendekati konsentrasi standar yang diinginkan.

3.3. Validasi Metode SSA

Setelah diketahui kondisi optimum alat uji, maka alat uji dianggap mempunyai unjuk kerja yang layak digunakan untuk pengujian selanjutnya. Validasi metode SSA dilakukan dengan menganalisis SRM *Bovine Liver 1577b*. Hasil analisis yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan data sertifikat SRM dan dihitung akurasi dan presisi menggunakan persamaan [1] dan [2], seperti disajikan pada Tabel 3.

Penentuan batas deteksi (LOD) unsur ditentukan berdasarkan perhitungan secara statistik dari kurva kalibrasi yang diperoleh untuk masing-masing unsur. Berdasarkan kurva kalibrasi standar unsur diperoleh persamaan garis linear $y = ax + b$. Dari persamaan garis linear, dihitung besar serapan yang diperoleh dari persamaan garis linear (\hat{y}), harga standar deviasi

penyimpangan ($S_{y/x}$), besar serapan pada limit deteksi ($Y_{l.d}$), dan kadar pada limit deteksi ($X_{l.d}$). Batas kuantitas (LOQ) didefinisikan sebagai konsentrasi terendah dari analit yang dapat ditentukan dengan tingkat presisi dan akurasi yang dapat diterima, di bawah kondisi pengujian yang disepakati. Batas kuantitas unsur ditentukan sama seperti pada penentuan batas deteksi dengan perbedaan pada $Y_{l.d}$ seperti pada persamaan [6]. Tabel 4 adalah contoh perhitungan batas deteksi dan batas kuantitas unsur Cr.

Persamaan garis linear yang diperoleh adalah $Y = 0,0542 X + 0,0278$ dengan harga regresi $r = 0,99982$. Harga standar deviasi penyimpangan ($S_{y/x}$), dihitung dengan formula :

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{(n-2)}} = \sqrt{\frac{1,08 \cdot 10^{-6}}{3}} = 1,897 \cdot 10^{-3}$$

$$Y_{l.d} = a + 3S_{y/x} = 0,059891$$

$$X_{l.d} = \frac{Y_{l.d} - b}{a} = (0,059891 - 0,0278) / 0,0542 = 0,592$$

Tabel 3. Nilai validitas metode SSA

No	Unsur	Akurasi (%)	Presisi (%)	Limit deteksi		Linearitas	Sensitivitas (nm)
				LOD	LOQ		
1	Cu	98,19	1,69	0,02	0,10	0,9996	324,8
2	Cr	100,36	0,74	0,59	0,84	0,9998	357,9
3	Fe	104,17	1,96	0,04	0,10	0,9998	217,0

Tabel 4. Contoh hasil perhitungan batas deteksi dan batas kuantitas unsur Cr

X (ppm)	Y (serapan)	\hat{Y}	(Y- \hat{Y})
1,0	0,08	0,082	$4,0 \times 10^{-6}$
2,0	0,138	0,1362	$3,24 \times 10^{-6}$
3,0	0,192	0,1904	$2,56 \times 10^{-6}$
4,0	0,244	0,2446	$3,60 \times 10^{-7}$
5,0	0,298	0,2998	$6,40 \times 10^{-7}$
		Σ	$1,08 \times 10^{-5}$

Berdasarkan hasil perhitungan, diperoleh harga $X_{l,d}$ yang menunjukkan batas deteksi unsur Cr 0,592 ppm, sedangkan batas kuantitas Cr dihitung dengan menentukan harga Y_{id} , kemudian dihitung harga X_{id} yang menunjukkan harga batas kuantitas unsur Cr sebesar 0,840 ppm. Batas deteksi dan batas kuantitas unsur yang lain dihitung dengan cara yang sama, dan hasil perhitungannya disajikan pada Tabel 3.

Dari hasil uji akurasi dan presisi dapat dilihat bahwa validasi yang dilakukan terhadap metode uji SSA memberikan hasil yang sangat baik dengan akurasi di atas 98% dan presisi kurang dari 5%.

3.4. Validiasi Metode AANC

Pada metode AANC, penentuan akurasi dan presisi unsur Cu, Cr dan Fe dilakukan dengan membandingkan hasil uji dengan sertifikat yang tertera pada SRM. Nilai akurasi dan presisi ditentukan dengan persamaan [3] dan [4], dan jika memenuhi persamaan tersebut maka akurasi dan presisi dikatakan baik atau lolos uji, sedangkan penentuan batas deteksi unsur dihitung berdasarkan rumus [7]. Dari validasi yang telah dilakukan diperoleh nilai validitas metode AANC, disajikan dalam

Tabel 5.

Hasil uji akurasi dan presisi menunjukkan bahwa validasi yang dilakukan terhadap metode uji AANC adalah baik. Dan dapat dikatakan bahwa hasil uji valid dan sah, sehingga dapat digunakan untuk aplikasi pengujian-berikutnya.

3.5. Aplikasi Metode Uji

Metode uji yang telah divalidasi, kemudian diaplikasikan untuk pengujian unsur Cu, Cr dan Fe pada sampel ikan mujaer. Untuk metode AANC, kadar unsur dalam sampel ditentukan dengan persamaan [8], sedangkan untuk metode SSA ditentukan dengan persamaan [9]

$$C = \frac{mN_A}{BA} \frac{\phi\sigma Y}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_a}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_c}) \quad [8]$$

$$\text{Kadar} = \frac{C \text{ regresi} \times P \times V}{\text{Berat sampel}} \quad [9]$$

$C \text{ regresi}$ adalah konsentrasi unsur berdasarkan kurva kalibrasi, P adalah faktor pengenceran, dan V adalah volume pelarutan. Dengan menggunakan persamaan [8] dan [9] diperoleh hasil uji yang disajikan pada Tabel 6.

Tabel 5. Nilai validitas metode AANC

No	Unsur	Akurasi (%)	Presisi (%)	Limit deteksi		Daerah kerja (keV)
				LOD	LOQ	
1	Cu	98,07	2,28	1,05	3,4	1345
2	Cr	95,88	1,13	3,39	7,71	320 1434
3	Fe	95,64	1,67	1,67	3,34	846

3.6. Uji Banding Metode SSA dan AANC

Setiap metode uji mempunyai karakter yang berbeda dalam pengujian. Perbedaan inilah yang kemudian akan dibandingkan. Uji komparasional menggunakan perbedaan parameter 2 variasi disebut uji komparasional bivariat (10). Uji banding bukanlah untuk mencari metode yang baik atau buruk, tetapi data uji banding diharapkan dapat digunakan para pelaku dan pengguna jasa analisis sebagai referensi pilihan untuk mengoptimalkan tujuan yang akan dicapai.

3.6.1. Uji Homogenitas

Hasil uji kadar cemaran logam Cu, Cr dan Fe pada ikan mujaer yang telah dilakukan dengan menggunakan metode AANC dan metode SSA ternyata berbeda

hasilnya (Tabel 6), karena itu perlu diketahui tingkat kehomogenan hasil uji dengan dua metode yang berbeda. Kehomogenan hasil uji dibuktikan dengan uji homogenitas, dengan persamaan [8]. Dengan menggunakan tingkat kepercayaan 95% atau $\alpha = 5\%$ diperoleh F_s tabel sebesar 3,02 (10). Hasil perhitungan F_s hitung dibandingkan dengan F_s tabel. Jika F_s hitung $< F_s$ tabel, dapat dikatakan hasil pengujian dengan kedua metode tersebut homogen, tetapi jika hasil F_s hitung $> F_s$ tabel maka pengujian dengan kedua metode tersebut tidak bisa dikatakan homogen atau seragam.

Dengan data pada Tabel 6 dilakukan uji homogenitas terhadap hasil analisis cuplikan ikan mujaer untuk unsur Cu, Cr dan Fe. Data pada Tabel 6 diubah menjadi Tabel 7.

Tabel 6. Hasil uji kadar logam Cu, Cr dan Fe dalam ikan mujaer

Kadar unsur Cu ($\mu\text{g/g}$)		Kadar unsur Cr ($\mu\text{g/g}$)		Kadar unsur Fe ($\mu\text{g/g}$)	
AANC	AAS	AANC	AAS	AANC	AAS
35,07 \pm 2,24	36,23 \pm 2,23	8,65 \pm 0,56	9,27 \pm 0,68	17,17 \pm 0,98	16,64 \pm 0,97
35,86 \pm 2,34	34,40 \pm 2,34	8,97 \pm 0,57	9,51 \pm 0,71	17,66 \pm 0,99	16,35 \pm 0,96
34,62 \pm 2,18	36,21 \pm 2,39	9,86 \pm 0,61	8,65 \pm 0,55	17,30 \pm 0,98	17,59 \pm 0,98
37,08 \pm 2,34	35,57 \pm 2,11	8,95 \pm 0,58	8,53 \pm 0,54	16,67 \pm 0,97	17,43 \pm 0,98
36,66 \pm 2,53	35,50 \pm 2,11	10,23 \pm 0,73	8,78 \pm 0,59	16,74 \pm 0,98	17,11 \pm 0,94
34,71 \pm 2,34	36,18 \pm 2,34	9,33 \pm 0,68	8,95 \pm 0,59	17,11 \pm 0,93	17,02 \pm 0,91

Tabel 7. Data untuk uji homogenitas unsur Cu

No	Data analisis		Untuk menghitung MSB			Untuk menghitung MSW		
	AANC	AAS	A	B	C	D	E	F
1	35,07	36,23	71,30	0,272	0,074	-1,16	1,175	1,381
2	35,86	34,40	70,26	-0,768	0,590	1,46	1,475	2,175
3	34,62	36,21	70,83	-0,198	0,039	-1,59	1,575	2,481
4	37,08	35,57	72,65	1,622	2,631	1,51	1,525	2,326
5	36,66	35,50	72,16	1,132	1,281	1,16	1,175	1,381
6	34,71	36,18	70,89	-0,138	0,019	-1,47	1,455	2,117
Banyaknya grup (n) = 6								
Jumlah (Σ)			426,17		5,306	-0,09		11,861
Rata-rata			71,028			-0,015		

Keterangan: MSB : mean square between

MSW : mean square within

$$A = (A_i + B_i)$$

$$D = (A_i - B_i)$$

$$B = (A_i + B_i) - X_{ab}$$

$$E = (A_i - B_i) - X_{ab}$$

$$C = [(A_i + B_i) - X_{ab}]^2$$

$$F = C = [(A_i + B_i) - X_{ab}]^2$$

Contoh perhitungan unsur pada cuplikan Cu

$$MSB = \frac{\sum [(Ai + Bi) - \bar{X}_{ab}]^2}{2(n-1)} = \frac{5,306}{10} = 0,53$$

$$MSW = \frac{\sum [(Ai - Bi) - \bar{X}_{ab}]^2}{2n} = \frac{11,861}{12} = 0,988$$

Besarnya nilai F_s hitung diperoleh dari hasil pembagian MSB dengan MSW, diperoleh nilai 0,536; dengan tingkat kepercayaan 95% atau α 5 % diperoleh nilai F_s tabel sebesar 3,02. Dengan cara yang sama, hasil analisis unsur Fe dan Cr dapat dihitung, dan hasilnya ditampilkan pada Tabel 8.

Data yang disajikan pada Tabel 8 menunjukkan F_s hitung < F_s tabel, dapat dikatakan bahwa pengujian unsur Cu, Cr dan Fe dengan metode AANC dan SSA adalah homogen. Nilai F_s hitung adalah 0,536, sedangkan nilai F_s tabel dengan tingkat kepercayaan 95 % atau alpha 5 % adalah 3,02. Karena F_s hitung < F_s tabel maka hal ini berarti hasil uji unsur Cu tersebut homogen.

Dengan cara yang sama, diperoleh F_s hitung untuk unsur Fe sebesar 1,13, lebih kecil dari F_s tabel, sehingga dapat dikatakan contoh uji unsur Fe homogen. Demikian juga untuk unsur Cr, F_s hitung lebih kecil dari F_s tabel, sehingga contoh uji unsur Cr juga homogen.

Tabel 8. Hasil uji homogenitas pengujian unsur Cu, Cr dan Fe

No	Unsur	Hasil uji homogenitas		Keterangan (95%)
		F_s hitung	F_s tabel	
1	Cu	0,536	3,02	F_s hitung < F_s tabel
2	Cr	0,71	3,02	F_s hitung < F_s tabel
3	Fe	1,13	3,02	F_s hitung < F_s tabel

3.6.2. Uji Banding Performa Validasi

Performa validasi memuaskan atau tidak, ditentukan dengan nilai Z-score. Nilai Z-score dihitung berdasarkan persamaan [10].

$$Z - score = \frac{xi - X}{s} \quad [10]$$

dengan xi adalah nilai hasil analisis, X adalah nilai acuan atau standar. Nilai simpangan (s) merupakan simpangan baku menurut Horwitz, diperoleh melalui persamaan [11].

$$s = 0,02 \times X^{0,8495} \quad [11]$$

Pada prinsipnya, nilai Z-score hampir sama dengan distribusi normal baku, hanya simpangan bakunya ditentukan menurut simpangan baku Horwitz. Dari validasi yang telah dilakukan, diperoleh data Z-score metode AANC serta SSA yang disajikan pada Tabel 9.

Tabel 9. Nilai Z-score metode AANC dan SSA

Unsur	Z- score	
	AANC	SSA
Cu	0,82	-1,53
Cr	-0,28	0,03
Fe	0,816	0,032

Keterangan (2):
 $-2 \leq x \leq 2$ = memuaskan
 $+2 < x < +3$ dan $-2 < x < -3$ = diperingatkan
 $-3 \leq x \leq 3$ = outlier

Dari hasil perhitungan Z-score, secara umum hasil masih memuaskan, karena masih dalam rentang $-2 \leq x \leq 2$.

3.6.3. Uji t

Uji *t* adalah salah satu uji statistik yang digunakan untuk menguji kebenaran atau kepalsuan hipotesis nihil yang menyatakan bahwa di antara dua buah rerata (*mean*) sampel yang diambil secara random dari populasi yang sama, tidak ada perbedaan yang signifikan (1). Uji *t* dilakukan pada data Tabel 7 dengan tujuan menentukan adanya perbedaan rerata kadar logam antara hasil analisis metode AANC dan SSA. Data pada Tabel 7 dihitung untuk memperoleh simpangan mutlak serta simpangan kuadrat dari rerata hasil uji, seperti diperlihatkan pada Tabel 10.

Dari data pada Tabel 10 dihitung nilai *t* menggunakan persamaan [12].

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad [12]$$

Dengan menggunakan tingkat signifikansi 5% diperoleh nilai *t tabel* sebesar 2,28 (12), sedang nilai *t* hasil perhitungan untuk unsur Cu, Cr, dan Fe

disajikan dalam Tabel 11.

Dari hasil uji *t*, ternyata pada pengujian unsur Cu, Cr dan Fe diperoleh nilai *t hitung* < *t tabel*, sehingga hasil rerata kadar unsur yang diuji dengan metode AANC dan SSA, tidak ada perbedaan signifikan.

3.6.4. Uji F

Uji *F* digunakan sebagai kriteria untuk menguji hipotesis (11), bahwa varians dari 2 populasi sama, $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$, dan rerata yang berasal dari kedua populasi adalah sama, $\mu_1 = \mu_2$. Dalam hal ini uji *F* ditentukan dengan tujuan menentukan kecermatan metode yang dipakai, yaitu besar atau kecilnya variansi hasil pengukuran yang dilakukan berulang. Nilai *F_o hitung* ditentukan dengan persamaan [13].

$$F_0 = \frac{S_{AAS}^2}{S_{AANC}^2} \quad [13]$$

Dengan taraf signifikansi 5 %, diperoleh *F_o tabel* sebesar 5,05 (12). Hasil uji *F* disajikan dalam Tabel 12.

Tabel 10. Simpangan mutlak, simpangan kuadrat dan simpangan relatif pengujian dengan metode AANC dan SSA

No	Unsur	Rata-rata uji, (ppm)		Simpangan mutlak		Simpangan kuadrat		Simpangan relatif (%)	
		AANC	SSA	AANC	SSA	AANC	SSA	AANC	SSA
1	Cu	36,19	36,23	0,71	0,87	0,50	0,76	9,97	2,41
2	Cr	9,33	8,95	0,68	0,42	0,46	0,18	7,24	4,71
3	Fe	17,11	17,02	0,42	0,52	0,18	0,27	4,52	7,44

Tabel 11. Hasil Uji *t* unsur Cu, Cr dan Fe dalam ikan dengan metode AANC dan SSA pada signifikansi 5%

No	Unsur	Hasil Uji <i>t</i>		Keterangan
		<i>t hitung</i>	<i>t tabel</i>	
1	Cu	0,049	2,28	<i>t hitung</i> < <i>t tabel</i>
2	Cr	0,82	2,28	<i>t hitung</i> < <i>t tabel</i>
3	Fe	0,01	2,28	<i>t hitung</i> < <i>t tabel</i>

Tabel 12. Hasil uji F pengujian unsur Cu, Cr dan Fe dalam ikan dengan metode AANC dan SSA

No	Unsur	Hasil uji F		Keterangan (95%)
		F_0 hitung	F_0 tabel	
1	Cu	1,52	5,05	F_0 hitung < F_0 tabel
2	Cr	0,39	5,05	F_0 hitung < F_0 tabel
3	Fe	1,53	5,05	F_0 hitung < F_0 tabel

Berdasarkan hasil yang diperoleh pada Tabel 12 dapat dikatakan bahwa tidak ada perbedaan kecermatan dalam pengujian unsur Cu, Cr dan Fe dalam ikan mujaer dengan metode AANC maupun SSA, karena F_0 hitung < F_0 Tabel, sehingga memenuhi persyaratan bahwa data diterima.

4. KESIMPULAN

Dari hasil uji banding metode AANC dan SSA yang mencakup validitas kedua metode, uji t maupun uji F dapat dinyatakan bahwa tidak ada perbedaan rerata hasil uji, juga tidak ada perbedaan kecermatan antara kedua metode tersebut. Aplikasi metode AANC dan SSA untuk uji cuplikan biota, memberikan hasil uji yang tidak jauh berbeda. Hal ini menunjukkan hasil uji yang baik dan ada kesebandingan antara kedua metode tersebut.

Berdasarkan data persyaratan jaminan mutu maka dapat disimpulkan bahwa metode AANC dan SSA cukup valid digunakan untuk analisis unsur Cu, Cr dan Fe dalam cuplikan biota, karena nilai simpangan kurang dari 5 % sesuai yang dipersyaratkan oleh Komisi Nasional Akreditasi Pranata Penelitian dan Pengembangan (KNAPPP).

5. DAFTAR PUSTAKA

1. SNI 19-17025-2000: Persyaratan umum

- kompetensi laboratorium pengujian dan laboratorium kalibrasi. Jakarta: Badan Standarisasi Nasional. 2000.
2. Komite Akreditasi Nasional. Residu logam dalam ikan, program uji profisiensi KAN X/2007. Jakarta: Komite Akreditasi Nasional; 2007.
3. ISO/IEC 17025-2005: Persyaratan umum kompetensi laboratorium pengujian dan laboratorium kalibrasi. Jakarta: Komite Akreditasi Nasional. 2005.
4. Sumardi. Validasi metode analisis, bahan kuliah pelatihan asesor laboratorium. Jakarta: Badan Standarisasi Nasional; 2001.
5. Sutisna. Standardisasi k0-AANI. Dalam: Modul pelatihan validasi metode k0. Jakarta: Pusat Pendidikan dan Latihan BATAN; 2007.
6. Kamioki H. Bahan kuliah BATAN-JAERI joint training course on application of nuclear technique in industry and environment available for the safety of nuclear facility. Jakarta: Pusat Pendidikan dan Latihan BATAN; 2004.
7. Sunardi. Validasi metode analisis aktivasi neutron cepat (AANC) untuk pengujian sampel sedimen. Presentasi Ilmiah Peneliti Madya. Yogyakarta: Pusat Teknologi Akselerator dan Proses

- Bahan BATAN; 2008.
8. Nargolwalla SS, et al. Activation analysis with neutron generators. New York: John Wiley and Sons; 1973.
 9. Sudjono A. Pengantar statistik pendidikan. Ed 1. Jakarta: CV Rajawali; 1987.
 10. Kantasubrata J. Dasar ketidakpastian pengukuran. Jakarta: Pusat Penelitian Kimia-LIPI; 2003.
 11. Sukardjo. Analisis varians dalam bidang kimia analisis. Ceramah analisis variansi untuk kimia analisis bagi peneliti bidang kimia. Yogyakarta: BATAN; 1989.