

# KAJIAN VALIDITAS ANALISIS LAS DENGAN CARA TIGA PANJANG GELOMBANG

## VALIDITY STUDY ON LAS ANALYSIS WITH THREE POINT OF WAVELENGTH METHOD

**Azidi Irwan**

Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru

### ABSTRAK

Metode tiga panjang gelombang pada spektrofotometri UV-Vis dapat digunakan untuk mengeliminasi gangguan yang hadir sebagai absorpsi latar belakang. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mencari metode penentuan LAS (*Linear Alkyl Benzene Sulfonate*) yang lebih baik dengan tingkat validasi yang tinggi, dan mampu untuk menekan atau mengurangi gangguan pengukuran. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pengukuran pada  $3 \lambda$  : 642-652-662 nm memberikan validasi yang lebih baik dibandingkan dengan pemilihan  $\lambda$  yang lain. Nilai rerata perolehan kembali dan koefisien keragaman (KK) berturut-turut adalah 83,10% dan 0,91%. Hasil ini digunakan untuk mengukur kadar LAS dalam contoh air minum, air sungai, dan contoh dengan zat penginterferensi ion tiosianat dan ion nitrat. Nilai rerata perolehan kembali dan KK dari contoh berturut-turut adalah 98,81% (KK 3,00%); 107,73% (KK 37,44%); 111,04% (7,98%), dan 94,13% (KK 9,07%). Disimpulkan semua pengukuran belum memberikan hasil yang baik karena ketelitian atau KK lebih besar daripada 2%.

**Kata Kunci :** LAS, metode tiga panjang gelombang, ion tiosianat, ion nitrat, ketelitian, perolehan kembali

### ABSTRACT

*The three point of wavelength ( $3\lambda$ ) method in UV-Vis Spectrophotometry can be used to eliminate some impurities that interrupt as background spectra in sample solutions. The aims of this research were to get better determination method with high validity and to eliminate or suppress interferences encountered in determination of linear alkylbenzene sulfonate (LAS). The results of the study showed that determination of LAS at  $\lambda$  642-652-662 nm gave the best validities compared to the others. The mean values of recovery and coefficient of variation (CV) were 83,10% and 0,91% respectively. This point was then applied to estimate the concentrations of LAS in drinking water, river water, and samples with thiocyanate and nitrate interferences. The mean values of recoveries and CV of the samples were 98,81% (CV 3%), 107,73% (CV 37,44%), 111,04% (CV 7,98%) and 94,13% (CV 9,07) respectively. It can be looked that all of determinations have not got good results yet because the precision or CV more than 2%.*

**Keywords :** LAS, three point method, thiocyanate interference, nitrate interference, precision, recovery.



## LATAR BELAKANG

Metode *methylene blue* merupakan metode yang umum digunakan dalam penentuan kadar deterjen. Prinsip metode ini adalah memasang *methylene blue* dengan zat aktif *methylene blue* (*Methylene Blue Active Substances*, MBAS) dalam analit. Kompleks MBAS berwarna biru yang terbentuk ini digunakan untuk penentuan kadar deterjen sebagai MBAS pada panjang gelombang 652 nm. Pada kondisi yang ideal zat aktif *methylene blue* hanya dipresentasikan oleh surfaktan yang terkompleks dengan *methylene blue*. Surfaktan ialah komponen utama ( $\pm 30\%$ ) dari deterjen komersial (Kirk-Othmer, 1983), yang merupakan zat aktif permukaan (*tensides*). Tanpa adanya surfaktan proses pembersihan dari suatu deterjen tidak dapat berlangsung karena surfaktan merupakan zat yang meningkatkan kualitas pembasahan air (*wetting qualities of water*)(Connel, 1995).

Pada prakteknya kompleks MBAS dapat terbentuk oleh zat-zat lain yang juga aktif terhadap *methylene blue*. Akibatnya analisis memiliki kesalahan positif, artinya kadar yang terukur lebih besar daripada kadar sebenarnya dalam contoh. Zat-zat yang dapat mengganggu analisis deterjen tersebut antara lain : sulfonat organik, sulfat, karboksilat, fenol, tiosianat anorganik, sianat, klorida, dan nitrat (Anonymous, 1996). Zat-zat ini dapat memberikan absorpsi latar belakang yang mempengaruhi hasil pengukuran. Jenis absorpsi seperti ini akan

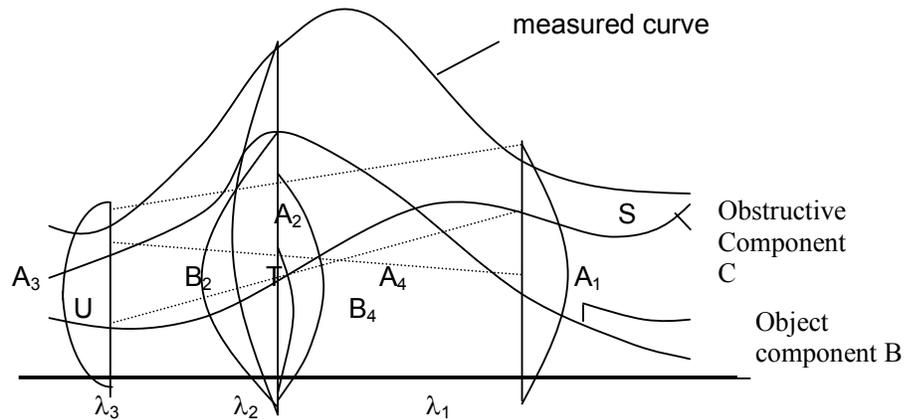
diteliti untuk diminimalkan dengan salah satu cara baru pada spektrofotometer modern, yaitu dengan cara tiga panjang gelombang ( $3\lambda$ ) yang berbeda.

Sebagai standar untuk penentuan deterjen pada metode *methylene blue* digunakan *Linear Alkylbenzene Sulfonate* (LAS) yang merupakan surfaktan umum dalam deterjen dewasa ini.

Permasalahan penelitian ini adalah apakah penentuan deterjen anionik secara kolometrik dengan spektrofotometri UV-Vis dengan cara tiga panjang gelombang memberikan validasi yang memadai dan absorpsi latar belakang yang ditimbulkan oleh pengganggu dapat diatasi.

### Tinjauan Tentang Cara pengamatan tiga panjang gelombang

Cara ini dalam spektrofotometri relatif baru, dapat dipakai untuk analisis kuantitatif komponen di dalam campuran atau dalam matriks sampel yang keruh (*turbid*). Komponen yang akan ditentukan dengan cara ini berada dalam keadaan terganggu absorpsinya oleh komponen pengganggu atau terganggu karena kekeruhan. Prinsip cara pengamatan tiga panjang gelombang adalah dengan memperhitungkan harga beda absorban pada ketiga panjang gelombang terpilih. Gambar 1 berikut ini menunjukkan spektrum kurva terukur dari sampel, standar, dan komponen pengganggunya.



**Gambar 1.** Prinsip Cara Pengamatan Tiga Panjang Gelombang

Dari gambar tersebut dapat ditentukan beda absorban ( $\Delta A$ ) untuk larutan standar dan larutan sampel. Untuk larutan sampel didapatkan harga :

$$\Delta A = A_2 - A_4$$

$$= A_2 - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) A_3 + (\lambda_2 - \lambda_3) A_1}{(\lambda_1 - \lambda_3)}$$

...(1)

Pada dasarnya jumlah keseluruhan absorpsi dalam suatu campuran pada panjang gelombang tertentu akan sebanding dengan jumlah absorpsi dari masing-masing komponen yang berada dalam campuran. Dapat dituliskan sebagai fungsi F yang linear :

$$F = K_1 A_1 + K_2 A_2 + K_3 A_3$$

...(2)

dimana :

F nilainya setara terhadap konsentrasi  $A_1, A_2, A_3$  adalah faktor absorpsi tiap panjang gelombang

$K_1, K_2, K_3$  adalah faktor rentangan gelombang

Berdasarkan persamaan di atas, berarti :

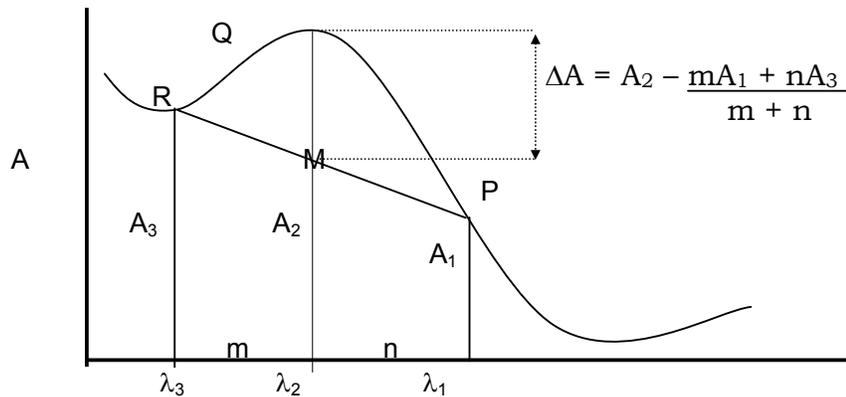
$$\Delta A = \left( - \frac{m}{m+n} \right) A_1 + A_2 + \left( - \frac{n}{m+n} \right) A_3$$

...(3)

dimana :

$$K_1 = - \frac{m}{m+n}; K_2 = 1; \text{ dan } K_3 = - \frac{n}{m+n}$$

Kurva baku setiap komponen akan dapat dinyatakan sebagai garis linear yang merupakan korelasi kadar komponen baku terhadap beda absorpsi ( $\Delta A$ ) hasil pengamatan pada tiga panjang gelombang.



**Gambar 2.** Cara mencari beda absorban ( $\Delta A$ ) pada pengamatan tiga panjang gelombang

### Validasi Metode

Validasi metode merupakan proses yang disusun melalui uji laboratorium di mana karakteristik kinerja metode memenuhi persyaratan untuk aplikasi analisis yang diperlukan. Karakteristik kinerja dinyatakan dalam istilah parameter khusus yang harus dipergunakan. Tipe parameter validasi tersebut adalah : spesifisitas, limit deteksi, limit kuantisasi, *Instrumental Dynamic Range* (IDR), akurasi, presisi, dan kemantapan (USP-XXIII, 1995). Diharuskan sebelum pekerjaan rutin pengujian terhadap sampel di laboratorium analisis, melakukan validasi metode pada kondisi dari sistem laboratorium di mana dikerjakan (Mulja, 1998).

Parameter yang dipilih dalam pekerjaan analisis tidak harus semuanya tergantung dari tujuan dan tingkat validitas yang diinginkan.

### METODE PENELITIAN

Bahan : standar LAS (Hach, Cat. 14271-10) 60 ppm, Loveland, CO – USA,

kloroform, methylene blue, fenolftalein, NaOH 1 N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N dan 6 N, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KSCN, NaNO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, Etanol 95%, serta glass wool semuanya derajat *pro analysis* (p.a) dari Merck-Darmstadt, Germany. Isopropil alkohol 95% dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% derajat p.a dari RDH – Seelze, Germany. Akuades, air minum PDAM, dan air sungai.

Alat : Spectrophotometer UV-Vis Hewlett Packard 8452 A dengan detektor *Photo Diode Array*, kuvet tertutup, corong pisah, labu ukur, pipet volumetrik, pipet ukur dan peralatan gelas lainnya.

### Pembuatan Larutan Baku LAS

Dibuat larutan baku LAS 10 ppm, yaitu dengan mengambil larutan standar LAS 60 ppm sebanyak 16,67 ml dengan pipet ukur dan diencerkan dengan akuades dalam labu ukur 100 ml sampai tanda tera. Larutan ini disimpan dalam lemari es untuk meminimalkan biodegradasi LAS.

## **Penentuan Parameter Validasi**

### ***Penentuan Linearitas***

Dibuat 6 macam konsentrasi larutan standar LAS, yaitu 0,1; 0,5; 0,9; 1,3; 1,7; dan 2,0 ppm, yaitu dengan mengambil 1,0 ; 5,0 ; 9,0; 13,0; 17,0; dan 20,0 ml larutan baku LAS dengan pipet ukur dan dimasukkan ke dalam corong pisah 500 ml. Seri larutan ini kemudian ditambahkan air suling sampai jumlah volume 100 ml.

Selanjutnya untuk penentuan konsentrasi LAS dalam contoh, biasanya volume contoh dipilih berdasarkan perkiraan konsentrasi MBAS. Apabila konsentrasi MBAS diperkirakan lebih dari 2 mg/l, contoh diencerkan kira-kira mengandung 0,04 – 0,2 mg MBAS dengan akuades sampai 100 ml atau suatu volume modifikasi. Contoh dibuat bereaksi basa dengan menambahkan larutan NaOH 1 N tetes demi tetes menggunakan indikator fenolftalein sampai timbul warna merah muda, kemudian warna merah muda dihilangkan dengan menambahkan beberapa tetes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N. Setelah itu ditambahkan 10 ml CHCl<sub>3</sub> dan 25 ml reagen methylene blue, dikocok kuat-kuat selama 30 detik. Sekali-kali tutup corong dibuka untuk mengeluarkan gas. Pengocokan yang berlebihan akan menyebabkan emulsi. Apabila emulsinya stabil, ditambahkan isopropil alkohol (kurang dari 10 ml) pada semua larutan kloroform dengan volume yang sama.

Sebelum lapisan kloroform (CHCl<sub>3</sub>) dialirkan, digoyang pelan-pelan dan didiamkan, lapisan memisah. Lapisan bawah (CHCl<sub>3</sub>) dikeluarkan dan ditampung

dalam corong pemisah II. Corong pemisah I dicuci dengan kloroform sedikit, lapisan kloroform dikeluarkan lagi dan dicampurkan pada corong pemisah II. Ekstraksi diulang sebanyak 2 kali, tiap kali dengan 10 ml CHCl<sub>3</sub>. Jika warna biru pada lapisan air hilang atau menjadi pucat, diulangi dengan contoh yang lebih kecil.

Larutan pencuci ditambahkan ke dalam larutan ekstrak CHCl<sub>3</sub> gabungan (corong pemisah II). Dikocok kuat selama 30 detik. Pada cara kerja ini tidak terjadi emulsi. Kedua lapisan dibiarkan memisah. Lapisan bawah (CHCl<sub>3</sub>) dikeluarkan melalui *Glass Wool*, dan dimasukkan ke dalam labu ukur 50 ml (jaga agar lapisan air tidak terbawa). Ekstraksi diulangi terhadap larutan pencuci dengan kloroform, masing-masing 10 ml sebanyak 2 kali. Corong pemisah dan *Glass Wool* dicuci dengan 5 ml CHCl<sub>3</sub> dan disatukan dengan larutan ekstrak di atas, ditambah kloroform sampai batas.

Serapan dibaca pada pengukuran satu panjang gelombang dan beda absorban untuk pengamatan pada tiga panjang gelombang. Dibandingkan dengan blanko CHCl<sub>3</sub>.

Uji linearitas dilakukan berdasarkan metode Funk dalam Indrayanto (1995).

### ***Penentuan IDR***

Penyiapan larutan untuk penentuan IDR dibuat dengan rentang konsentrasi 25-180% dari konsentrasi yang diperkirakan dalam contoh. Dalam hal ini 0,5-2,0 ppm, sehingga konsentrasi dibuat dalam kisaran

0,125 ppm sampai 3,6 ppm. Konsentrasi seri larutan yang dibuat berturut-turut sebagai berikut : 0,125; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9; 1,0; 1,5; 2,00; 2,5; 3,00; dan 3,6 ppm. Larutan ini dibuat dengan mengambil 1,25; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 9,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; dan 36,0 ml larutan LAS standar 10 ppm kemudian diencerkan menjadi 100 ml dengan akuades. Seri larutan ini kemudian dikerjakan menurut langkah penyiapan larutan contoh dan diukur berdasarkan cara terbaik berdasarkan hasil validasi linearitas.

#### **Penentuan Akurasi dan Presisi**

Penentuan akurasi dan presisi dilakukan dengan metode adisi pada contoh buatan, yaitu dengan penambahan standar LAS 10 ppm ke dalam seri larutan contoh berturut-turut sebanyak 3 ml ke dalam 500 ml; 3 ml, 5 ml, 7,5 ml ke dalam 250 ml; 4 ml, 5 ml, 10 ml dan 20 ml ke dalam 100 ml. Seri larutan yang terjadi adalah : 0,06; 0,12; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 1,00; dan 2,0 ppm. Penyiapan contoh dilakukan seperti pada butir 1.1. Pembacaan absorban dilakukan sebagai berikut : panjang gelombang 642-652-662 nm dan 644-654-662 nm.

Hasil penentuan ini dinyatakan sebagai % recovery (perolehan kembali). Harga perolehan kembali dihitung dari data-data percobaan ini.

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{harga dari pengamatan}}{\text{harga sebenarnya}} \times 100\%$$

Hasil uji akurasi dengan nilai recovery dibandingkan dengan nilai recovery dalam kisaran yang dipersyaratkan untuk bahan

alam (bioanalisis). Berdasarkan Hartmann, *et al* (1994), untuk bioanalisis batas recovery dapat berkisar dari 10 sampai 20%.

Presisi dihitung berdasarkan harga KV (Koefisien Variasi), yaitu :

$$KV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

dimana : KV = Koefisien Variasi

SD = simpangan baku

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

Dari perhitungan ini, untuk analisis bahan alam dan bioanalit presisi cukup memadai dengan harga KV di bawah  $\pm 10\%$  (Buicks, et al., 1990).

#### **Penentuan Kadar LAS dalam Contoh**

Contoh dalam penelitian ini adalah : air minum PDAM, air sungai, contoh dengan interferensi anion  $SCN^-$ , dan contoh dengan interferensi  $NO_3^-$ . Dua contoh yang terakhir digunakan untuk melihat selektifitas metode baru yang dihasilkan, dijelaskan pada butir 1.5 di bawah.

Dalam pengukuran, air minum PDAM dan air sungai diperkaya dengan standar untuk menguji recovery yang diperoleh. Air minum PDAM diperkaya dengan standar LAS dengan 6 seri konsentrasi larutan sebagai berikut : 0,12; 0,24; 0,48; 0,60; 0,84; dan 1,00 ppm. Untuk air sungai dibuat 6 seri larutan dengan konsentrasi standar LAS : 0,58; 1,50; 2,50; 3,50; 4,50; dan 5,00 ppm. Penyiapan contoh dilakukan seperti butir 1.1.

### **Pengamatan Selektifitas**

Untuk melihat apakah cara tiga panjang gelombang dapat membedakan spektrum MBAS antara LAS dengan pengganggu dan untuk melihat kehandalan cara tiga panjang gelombang dalam mengukur LAS dilakukan penambahan zat penginterferensi ke dalam contoh. Dalam hal ini percobaan dilaksanakan seperti cara Weber, et al. (1962) dan Moore & Kobelson (1956) masing-masing secara terpisah dengan konsentrasi 40 ppm anion  $\text{SCN}^-$  dan 10 ppm anion  $\text{NO}_3^-$  dalam larutan contoh. Larutan LAS disiapkan sebanyak lima konsentrasi berikut : 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; dan 2,5 ppm.

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Dari spektrum yang dibuat ditunjukkan adanya serapan maksimum pada daerah UV (190-380 nm), yaitu pada panjang gelombang 224 nm. Spektrum yang hampir sama diperlihatkan oleh Weber, et al. (1962) pada *alkylbenzenesulfonate* yang menunjukkan adanya serapan maksimum pada panjang gelombang 225 nm. Disimpulkan bahwa golongan *alkylbenzenesulfonate* dapat ditentukan kadarnya secara cepat dan dengan presisi yang baik pada panjang gelombang 225 nm terhadap contoh sintetik dengan pelarut air. Akan tetapi metode ini tidak bisa diaplikasikan pada air limbah dikarenakan banyaknya interferensi.

Analisis deterjen dengan metode spektrofotometri pada daerah UV sebenarnya lebih baru dibandingkan dengan

metode-metode kolorimetrik lain seperti metode Methylene blue, Methyl green, Medola blue, Capri blue, Alizarin green, Alizarin blue, Patent blue, Crystal violet, Victoria blue, dan Azo carmin G. Akan tetapi dari seluruh metode tersebut hanya metode methylene blue dan methyl green yang memberikan hasil memuaskan karena pada metode-metode lain tidak terbentuk kompleks. Bahkan sekarang mulai dikembangkan analisis berdasarkan pola pelangi gelembung deterjen dengan menggunakan sakarida untuk stabilitas gelembung, (Syah, 1999).

Pada spektrum basal methylene blue ditunjukkan puncak-puncak spektrum pada panjang gelombang 224 nm, 292 nm, 614 nm, 654 nm, dan 664 nm. Puncak pada panjang gelombang 224 menunjukkan persamaan dengan puncak serapan spektrum basal LAS, tetapi pada daerah *visible* terdapat perbedaan yang besar di mana ada tiga puncak. Puncak pada 654 nm menjadi penting karena menjadi puncak yang tertinggi dan selalu muncul, seperti halnya juga pada spektrum kompleks antara LAS dengan methylene blue (kompleks MBAS) sebagaimana akan ditunjukkan kemudian.

### **Serapan Kompleks MBAS**

Setelah mengamati spektrum basal individu yang berbeda antara spektrum LAS dan spektrum reagen methylene blue, maka dilakukan pengamatan pada kompleks kedua substansi melalui prosedur penyiapan contoh metode

standar. Spektrum basal kompleks MBAS menunjukkan puncak tertinggi terjadi pada panjang gelombang 654 nm, sedangkan panjang gelombang 652 nm berada pada bahu dari kurva. Berdasarkan hal ini maka dalam pengukuran LAS selanjutnya dilakukan pengujian validitas pada kedua panjang gelombang tersebut, yaitu 652 nm dan 654 nm, dibandingkan secara khusus dengan pengukuran pada tiga panjang gelombang dengan pusat kedua panjang gelombang tersebut.

### **Penentuan Validasi**

Sebelum cara tiga panjang gelombang ( $3\lambda$ ) diterapkan pada contoh, terlebih dahulu dilakukan validasi terhadap cara kolorimetrik tersebut dan dibandingkan dengan metode standar, yaitu penentuan pada panjang

gelombang 652 nm. Validasi ini penting dilakukan untuk melihat sejauh mana cara  $3\lambda$  dapat diandalkan untuk analisis kuantitatif *linear alkylbenzene sulfonate* (LAS). Validasi yang dilakukan terdiri dari linearitas, akurasi, presisi, dan (IDR).

Berdasarkan pada hukum Lambert-Beer bahwa hubungan antara absorban dengan konsentrasi larutan berbanding langsung atau linear. Oleh karena itu parameter linearitas dapat digunakan sebagai salah satu alat untuk menguji kehandalan cara  $3\lambda$ . Untuk keperluan ini maka dibandingkan antara metode standar dengan  $\lambda = 652$  nm dengan cara  $3\lambda$  yang diperoleh.

Hasil pengolahan validasi parameter linearitas disajikan pada Tabel 1 berikut

**Tabel 1.** Hasil Validasi pada Pengukuran Beda Absorban Cara Tiga Panjang Gelombang dan Absorban Satu Panjang Gelombang

| Cara Pengukuran | Persamaan Garis Regresi         | Nilai r | Nilai Vx0 (%) | Xp     |
|-----------------|---------------------------------|---------|---------------|--------|
| 642-652-662 (1) | $y = -2,8979E-03 + 4,268E-02x$  | 0,9980  | 4,76          | 0,2689 |
| 642-652-662 (2) | $y = -4,8402E-03 + 4,1361E-02x$ | 0,9945  | 7,86          | 0,4349 |
| 642-652-662 (3) | $y = -1,0297E-02 + 0,0470x$     | 0,9964  | 4,63          | 0,3916 |
| 642-652-662 (4) | $y = -8,9722E-04 + 4,3494E-02x$ | 0,9990  | 3,28          | 0,1872 |
| 642-652-662 (5) | $y = -1,5795E-04 + 4,4246E-02x$ | 0,9991  | 3,11          | 0,1780 |
| 644-654-664 (1) | $y = 3,9080E-02 + 4,6396E-02x$  | 0,7454  | 66,66         | 3,7054 |
| 644-654-664 (2) | $y = 9,7050E-02 + 4,2473E-02x$  | 0,9887  | 11,28         | 0,6104 |
| 644-654-664 (3) | $y = -4,408E-03 + 9,7109E-02x$  | 0,9955  | 5,14          | 0,4310 |
| 644-654-664 (4) | $y = -7,9586E-03 + 0,1017x$     | 0,9987  | 3,82          | 0,2172 |
| 644-654-664 (5) | $y = -1,6860E-03 + 0,103152x$   | 0,9983  | 4,36          | 0,2473 |
| 652 (1)         | $y = -2,6205E-02 + 0,2207x$     | 0,9970  | 5,75          | 0,3226 |
| 652 (2)         | $y = -3,6904E-02 + 0,2132x$     | 0,9932  | 8,75          | 0,4811 |
| 652 (3) *       | $y = -6,6219E-02 + 0,2439x$     | 0,9963  | 4,70          | 0,3966 |
| 652 (4)         | $y = -1,4815E-02 + 0,2220x$     | 0,9987  | 3,76          | 0,2139 |
| 652 (5)         | $y = -1,3069E-02 + 0,2261x$     | 0,9990  | 3,41          | 0,1944 |
| 654 (1)         | $y = 1,5020E-02 + 0,2210x$      | 0,9888  | 11,25         | 0,6088 |
| 654 (2)         | $y = 6,6377E-02 + 0,2085x$      | 0,9922  | 9,34          | 0,5118 |
| 654 (3) *       | $y = -5,8788E-02 + 0,2892x$     | 0,9968  | 4,36          | 0,3700 |
| 654 (4)         | $y = -2,1300E-02 + 0,2762x$     | 0,9988  | 3,57          | 0,2036 |
| 654 (5)         | $y = -1,3573E-02 + 0,2808x$     | 0,9990  | 3,27          | 0,1870 |

Keterangan :

\* = jumlah data n = 5, konsentrasi terkecil = 0,4980 ppm (data yang lain n = 6, konsentrasi terkecil = 0,0996 ppm)

Semua r memenuhi syarat

Nilai  $Vx0 \leq 2\%$  : memenuhi syarat

Nilai  $2\% \leq Vx0 \leq 5\%$  : kurang memenuhi syarat

Nilai  $Vx0 > 5\%$  : tidak memenuhi syarat

Nilai  $Xp < 0,0996$  : baik (untuk analisis kuantitatif)

(0,0996 adalah nilai terkecil dalam seri larutan standar yang dibuat)

Untuk n = 5 : Nilai  $Xp < 0,4980$  : baik (untuk analisis kuantitatif)

Nilai  $Xp \geq 0,0996$  : tidak memenuhi syarat

Linearitas terbaik untuk satu  $\lambda$  adalah panjang gelombang 652 nm dan 654 nm pada ulangan ke-5 (baris-baris yang diarsir). Sedangkan untuk cara  $3\lambda$  linearitas terbaik pada pengukuran 642-652-662, dan untuk

pengukuran 644-654-664 nm pada ulangan ke-4.

Untuk mengetahui seberapa jauh jangkauan dari linearitas standar yang akan dipakai dilakukan uji kelurusan IDR, yaitu menguji kelurusan kurva mulai dari

nilai konsentrasi terendah sampai tertinggi untuk suatu keperluan analisis tertentu, biasanya dari 25% sampai 180% dari kadar

analit. Data yang diperoleh untuk pengujian IDR disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Hasil Validasi IDR pada Pengukuran Beda Absorban Cara Tiga Panjang gelombang dan Absorban Satu Panjang Gelombang

| Cara Pengukuran | Persamaan Garis Regresi      | Nilai r | Nilai Vx0 (%) | Xp     |
|-----------------|------------------------------|---------|---------------|--------|
| 652 nm          | $y = -3,2425E-03 + 0,1990x$  | 0,9957  | 8,08          | 0,4386 |
| 654 nm          | $y = 2,7703E-02 + 0,2221x$   | 0,9952  | 9,24          | 0,5283 |
| 642-652-662 nm  | $y = 2,454E-03 + 3,744E-02x$ | 0,9946  | 9,04          | 0,4899 |
| 644-654-664 nm  | $y = 3,205E-02 + 6,439E-02x$ | 0,9821  | 18,08         | 1,0174 |

Keterangan :

Semua r memenuhi syarat

Nilai  $Vx0 \leq 2\%$  : memenuhi syarat

Nilai  $2\% \leq Vx0 \leq 5\%$  : kurang memenuhi syarat

Nilai  $Vx0 > 5\%$  : tidak memenuhi syarat

Nilai  $Xp < 0,1295$  : baik (untuk analisis kuantitatif)

(0,1295 adalah nilai terkecil dalam seri larutan standar yang dibuat)

Nilai  $Xp \geq 0,1295$  : tidak memenuhi syarat

Dari hasil validasi untuk parameter linearitas dan IDR dapat dilihat data-data yang dihasilkan untuk setiap pengulangan tidak terdapat angka-angka yang dekat. Jadi repeatabilitas metode sangat rendah. Untuk hal ini diperkirakan oleh faktor pelarut yang mudah menguap, kloroform ( $CHCl_3$ ). Dalam pelaksanaan pengukuran telah diupayakan untuk menggunakan kuvet contoh dengan tutup namun hasil yang relatif konsisten sulit diperoleh. Kedua, dari keempat cara pengukuran, linearitas terbaik dihasilkan oleh

cara pengukuran  $3\lambda$  642-652-662 nm disusul pengukuran  $1\lambda$  pada 654 nm, tetapi kelurusan terbaik dihasilkan oleh cara pengukuran  $1\lambda$  652 nm. Namun oleh karena IDR mempunyai range yang besar, diharapkan pada range yang lebih sempit (uji validasi linearitas) semua variabel validasi Funk memenuhi syarat. Meskipun demikian nilai korelasi semua garis regresi kurva standar memenuhi syarat.

Pada penelitian ini ukuran validasi tidak hanya menggunakan nilai r, tetapi

juga nilai  $V_{x0}$  dan  $X_p$ . Dengan uji seperti ini telah diperlihatkan bahwa dalam cakupan nilai  $r$  semua standar yang dibuat memenuhi syarat, tetapi tidak ada satupun ukuran yang lainnya terpenuhi. Jika diperoleh hasil terbaik maksimal hanya dicapai kriteria kurang memenuhi syarat. Jadi menurut peneliti metode pengukuran deterjen dengan  $1\lambda$  masih perlu dipertimbangkan untuk

dilakukan, karena hanya satu kriteria validasi yang terpenuhi, yaitu  $r$ .

### Penetapan Kurva Standar

Data penetapan standar untuk penentuan akurasi dan presisi serta untuk penentuan konsentrasi LAS pada Contoh disajikan pada Tabel 3 berikut :

**Tabel 3.** Penetapan Standar Untuk Penentuan Akurasi dan Presisi dan Untuk Penentuan Konsentrasi LAS pada Contoh.

| Konsentrasi (ppm) | $y = A$                     | $y = \Delta A$                  |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------------|
|                   | 654 nm                      | 642-652-662 nm                  |
| 0,0996            | 0,02132                     | 0,00525                         |
| 0,4980            | 0,11206                     | 0,01975                         |
| 0,8964            | 0,23895                     | 0,03967                         |
| 1,2948            | 0,36148                     | 0,05886                         |
| 1,6932            | 0,45958                     | 0,07441                         |
| 1,9920            | 0,54324                     | 0,08756                         |
| Persamaan Regresi | $y = -1,3573E-02 + 0,2808x$ | $y = -1,5795E-04 + 4,4246E-02x$ |
| $r$               | 0,9990                      | 0,9991                          |
| $V_{x0}$          | 3,27                        | 3,11                            |
| $X_p$             | 0,1870                      | 0,1780                          |

Dari Tabel 3 diperlihatkan bahwa pengukuran dengan cara tiga panjang gelombang memiliki validitas lebih baik daripada pengukuran satu panjang gelombang 654 nm. Pada penelitian ini hasil tersebut di atas digunakan untuk pengukuran contoh air yang terdiri dari air PDAM, air sungai, air yang mengandung interferensi anion  $SCN^-$ , dan air yang mengandung interferensi anion  $NO_3^-$ . Weber (11) telah

menyatakan bahwa anion  $SCN^-$  dan  $NO_3^-$  termasuk pengganggu dari beberapa ion pengganggu lainnya.

### Hasil Pengukuran Contoh

Hasil pengukuran beda absorban terhadap larutan contoh untuk penentuan akurasi dan presisi serta untuk penentuan konsentrasi LAS dalam contoh dapat dilihat pada Tabel 4 sebagai berikut.

**Tabel 4.** Hasil Pengukuran Beda Absorban ( $\Delta A$ ) Dengan Metode Tiga Panjang Gelombang 642-652-662 nm Terhadap Larutan Contoh

| $\Delta A$ pada : 642-652-662 nm |          |            |               |                |
|----------------------------------|----------|------------|---------------|----------------|
| Akuades                          | Air PDAM | Air Sungai | + ion $SCN^-$ | + ion $NO_3^-$ |
| 0,00154                          | 0,00252  | 0,00936    | 0,00163       | 0,00439        |
| 0,00346                          | 0,00793  | 0,02850    | 0,02746       | 0,02485        |
| 0,00490                          | 0,01120  | 0,10321    | 0,04636       | 0,04484        |
| 0,00636                          | 0,02262  | 0,15018    | 0,06907       | 0,06400        |
| 0,01237                          | 0,02748  | 0,18779    | 0,10607       | 0,08210        |
| 0,01618                          | 0,03842  | 0,20740    | 0,10583       | 0,10091        |
| 0,02008                          | 0,04296  |            |               |                |

**Tabel 5.** Penentuan Akurasi dan Presisi dengan Tiga Panjang Gelombang 642-652-662 nm

| No | Konsentrasi           |                          | Recovery (%) |
|----|-----------------------|--------------------------|--------------|
|    | Yang Dibuat (ppm)     | Hasil Perhitungan (ppm)* |              |
| 1  | 0,06012               | 0,01088                  | 18,09 **     |
| 2  | 0,12024               | 0,03038                  | 25,26 **     |
| 3  | 0,20040               | 0,04362                  | 21,77 **     |
| 4  | 0,30060               | 0,09795                  | 32,59 **     |
| 5  | 0,40080               | 0,33088                  | 82,55        |
| 6  | 0,50100               | 0,41902                  | 83,64        |
|    | Rata-rata (%)         |                          | 83,10        |
|    | Standar Deviasi       |                          | 0,76         |
|    | Koefisien Variasi (%) |                          | 0,91         |

**Tabel 6.** Hasil Penentuan Konsentrasi LAS pada Contoh Air Minum PDAM pada Pengukuran dengan Tiga Panjang Gelombang 642-652-662 nm

| No | Konsentrasi           |                          | Recovery (%) |
|----|-----------------------|--------------------------|--------------|
|    | Yang Dibuat (ppm)     | Hasil Perhitungan (ppm)* |              |
| 1  | 0,12024               | 0,04895                  | 40,71 **     |
| 2  | 0,24048               | 0,23242                  | 96,65        |
| 3  | 0,48096               | 0,49053                  | 101,99       |
| 4  | 0,60120               | 0,60048                  | 99,88        |
| 5  | 0,84168               | 0,84762                  | 100,71       |
| 6  | 1,00200               | 0,95023                  | 94,83        |
|    | Rata-Rata (%)         |                          | 98,81        |
|    | Standar Deviasi       |                          | 2,97         |
|    | Koefisien Variasi (%) |                          | 3,00         |

**Tabel 7.** Hasil Penentuan Konsentrasi LAS pada Contoh Air Sungai pada Pengukuran dengan Tiga Panjang Gelombang 642-652-662 nm

| No | Konsentrasi           |                          | Recovery (%) |
|----|-----------------------|--------------------------|--------------|
|    | Yang Dibuat (ppm)     | Hasil Perhitungan (ppm)* |              |
| 1  | 0,58116               | 0,43247                  | 74,41        |
| 2  | 1,50300               | 1,28735                  | 85,65        |
| 3  | 2,50500               | 2,65138                  | 105,84       |
| 4  | 3,50700               | 5,78667                  | 165,00       |
| 5  | 4,50900               | 10,08145                 | 223,59**     |
| 6  | 5,01000               | 10,10857                 | 201,77**     |
|    | Rata-Rata (%)         |                          | 107,73       |
|    | Standar Deviasi       |                          | 40,34        |
|    | Koefisien Variasi (%) |                          | 37,44        |

**Tabel 8.** Hasil Penentuan Konsentrasi LAS pada Contoh Air dengan Interferensi Anion SCN<sup>-</sup> pada Pengukuran dengan Tiga Panjang Gelombang 642-652-662 nm

| No | Konsentrasi           |                          | Recovery (%) |
|----|-----------------------|--------------------------|--------------|
|    | Yang Dibuat (ppm)     | Hasil Perhitungan (ppm)* |              |
| 1  | 0,5000                | 0,58367                  | 116,73       |
| 2  | 1,0000                | 1,01083                  | 101,08       |
| 3  | 1,5000                | 1,52421                  | 101,61       |
| 4  | 2,0000                | 2,36033                  | 118,02       |
| 5  | 2,5000                | 2,94378                  | 117,75       |
|    | Rata-Rata (%)         |                          | 111,04       |
|    | Standar Deviasi       |                          | 8,86         |
|    | Koefisien Variasi (%) |                          | 7,98         |

**Tabel 9.** Hasil Penentuan Konsentrasi LAS pada Contoh Air dengan Interferensi Anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pada Pengukuran dengan Tiga Panjang Gelombang 642-652-662 nm

| No | Konsentrasi           |                          | Recovery (%) |
|----|-----------------------|--------------------------|--------------|
|    | Yang Dibuat (ppm)     | Hasil Perhitungan (ppm)* |              |
| 1  | 0,5000                | 0,46253                  | 92,51        |
| 2  | 1,0000                | 0,91432                  | 91,43        |
| 3  | 1,5000                | 1,34736                  | 89,82        |
| 4  | 2,0000                | 1,75632                  | 87,82        |
| 5  | 2,5000                | 2,72695                  | 109,08       |
|    | Rata-Rata (%)         |                          | 94,13        |
|    | Standar Deviasi       |                          | 8,54         |
|    | Koefisien Variasi (%) |                          | 9,07         |

### **Hasil Penentuan Presisi dan Akurasi**

Kriteria uji presisi ditunjukkan dengan harga KV, di mana umumnya presisi yang baik jika  $KV < 2\%$ . Hasil uji validasi dengan parameter presisi dan akurasi dapat dilihat pada Tabel 5. Terlihat bahwa metode ini memiliki presisi yang cukup baik ( $KV < 10\%$ ) bahkan di bawah  $2\%$ . Artinya konsentrasi hasil perhitungan mengumpul pada daerah nilai yang sempit.

Kriteria uji akurasi dicerminkan oleh % recovery yang dihasilkan. Akurasi yang baik artinya konsentrasi hasil perhitungan dekat dengan konsentrasi LAS sebenarnya pada analit. Pengukuran pada tiga panjang gelombang 642-652-662 nm menunjukkan recovery sebesar 83,10 %. (Keseluruhan data recovery hanya 43,98%). Artinya pada uji dihasilkan hasil akurasi yang sangat rendah.

### **Hasil Penentuan Konsentrasi LAS dalam Contoh**

Hasil penentuan konsentrasi LAS pada contoh air minum PDAM dan air sungai disajikan pada Tabel 6 dan Tabel 7. Recovery pada pengukuran air PDAM dengan tiga panjang gelombang sebesar 98,81%. Penentuan konsentrasi LAS pada contoh air sungai menghasilkan *recovery* yang kurang baik, yaitu 107,73%. Sedangkan presisi tetap baik, yang menunjukkan bahwa prosedur yang dipakai sudah baik. Recovery berkaitan dengan berapa besar LAS dalam bentuk MBAS yang dapat terukur oleh suatu metode

pengukuran. Dalam hal ini berbagai pengaruh dapat terjadi dalam suatu contoh, salah satunya interaksi kimia antara analit dengan zat-zat pengganggu yang mana pada air sungai relatif lebih banyak dan rumit. Sedangkan pada air PDAM terbatas jumlahnya, sehingga efek interferensi relatif kecil.

### **Selektifitas dengan Adanya Interferensi Anion $SCN^-$ dan $NO_3^-$**

Penelitian interferensi anion-anion ini telah lama dilakukan terhadap metode methylene blue (Moore & Kobelson, 1956) namun belum dapat teratasi (Franson, 1985). Hasil penelitian terdahulu menunjukkan bahwa anion  $SCN^-$  dengan konsentrasi 40 ppm dalam larutan analit menghasilkan recovery sebesar 155 %. Sementara anion  $NO_3^-$  dengan konsentrasi 10 ppm menghasilkan recovery 111 %.

Dengan penerapan konsentrasi pengganggu yang sama terhadap contoh deterjen ditunjukkan pengaruh interferensi latar belakang dapat dikurangi. Secara lengkap disajikan dalam Tabel 8 dan Tabel 9.

Recovery LAS pada pengukuran dengan tiga panjang gelombang 642-652-662 nm, dengan interferensi anion  $SCN^-$  turun menjadi 111,04%, dan dengan interferensi  $NO_3^-$  menjadi 94,13%.

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

Dari penelitian ini dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Dari evaluasi validitas yang dilakukan terhadap metode tiga panjang gelombang diperoleh :
  - pada 642-652-662 nm dihasilkan validitas linearitas paling baik, yaitu  $r = 0,9991$ ,  $Vx0 = 3,11\%$  ( $> 2\%$ , kurang baik), dan  $Xp = 0,1780$  tidak memenuhi syarat untuk analisis kuantitatif berdasarkan validasi Funk, ( $> 0,0996$  ppm, konsentrasi minimum). Dari validitas IDR dihasilkan:  $r = 0,9946$ ,  $Vx0 = 9,04$ , dan  $Xp = 0,4899$  (konsentrasi minimum yang dibuat 0,1295 ppm).
  - Dengan hanya mengambil validitas nilai  $r$  untuk analisis kuantitatif diperoleh recovery sebesar 83,10% dan presisi (KV) sangat tinggi sebesar 0,91% ( $< 2\%$ ).
2. Pada sebagian besar contoh gangguan latar belakang mampu diatasi, kecuali pada contoh air sungai diperoleh recovery yang kurang baik, 107,73%. Sementara dengan gangguan anion  $SCN^-$  dan  $NO_3^-$  recovery lebih baik daripada hasil penelitian sebelumnya.

Saran : Perlu dilakukan penelitian dengan interferensi yang lebih banyak.

#### DAFTAR PUSTAKA

Anonymous, 1996. Keputusan Gubernur Kepala Daerah Tingkat I Jawa Timur Nomor 40 dan 41 Tahun 1996 Tentang Baku Cara Pengambilan Contoh Air dan Limbah Cair Di Propinsi Daerah Tingkat I Jawa Timur dan Baku Cara Uji Air Limbah dan Limbah Cair Di Propinsi Daerah Tingkat I Jawa Timur.

Surabaya: Sekretariat Wilayah Daerah Tingkat I. Hal. 51-52.

Buicks AR, Doig MV, Jeal SC, Land GS, McDowall RD, 1990. *Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis*: 8:629-637.

Connel DW, Miller GJ, 1995. Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran, Koestoer (penerjemah). Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press). Hal. 330-336.

Franson MAH, 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16<sup>th</sup> edition. Washington: American Public Health Association. p 577-589.

Hartmann C, Massart DL, McDowall RD, 1994. An analysis of the Washington Conference Report on Bioanalytical Method Validation. *J. of Pharm. & Biomed. Analysis*. :12(11):1337-1343.

Indrayanto G, 1999. Validasi Metode pada Analisis dengan Kromatografi. Dalam Materi Kursus GC (Tim Penyusun : Yuwono M, Mulja M, dan Indrayanto G). Surabaya: Unit Layanan Konsultasi, Pengujian dan Kerjasama Penelitian Fakultas Farmasi Universitas Airlangga. Hal. 55-63.

Kirk-Othmer, 1983. Surfactants and Detergent Systems. In Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>rd</sup> edition, Volume 22. New York: John Wiley & Sons, Inc. pp 332-432

Mulja M, 1998. Persyaratan Umum Laboratorium Kimia Analisis Sesuai dengan US-GLP, UK-Namas dan ISO-Guide 25 dalam makalah pada acara sarsehan dalam rangka memperingati HUT Labor Polri Cabang Surabaya yang ke-41. Surabaya

Moore WA, Kolbeson RA, 1956. Determination of anionic detergents in surface waters and sewage with Methyl Green. *Anal. Chem.* 28:161.

Syah Y, 1999. Pengaruh Sakarida pada Analisis Deterjen Berdasarkan Pola Pelanginya. *Jurnal Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Airlangga*, 4:57-60.

USP-XXIII, 1995. United States Pharmacopial Convention Inc. pp 1982-1984.

Weber WJ, JC Morris, W. Stumm, 1962. Determination of alkylbenzenesulfonate by ultraviolet spectrophotometry. *Anal. Chem.* 34:1844-1845.