

Penggunaan Kombinasi Metode Spektrofotometri Ultraviolet-Visible Dan Analisis Multivariat Untuk Analisis Kandungan Unsur Tanah Jarang Kelompok Sedang

Diana Hendrati*, Abdul Mutalib, Megasari Pratiwi, Retna Putri Fauzia

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jln. Raya Bandung-Sumedang km. 21, Jatinangor

*Penulis korespondensi: diana.hendrati@unpad.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v5.n1.12821>

Abstrak: Unsur tanah jarang (UTJ) merupakan bahan yang strategis dan memiliki penggunaan yang luas terutama pada bidang industri teknologi. UTJ yang terdiri dari 17 unsur ini memiliki kemiripan sifat sehingga sangat sulit dipisahkan menggunakan metode pemisahan kimia biasa. Akan tetapi pemakaian unsur tanah jarang saat ini menunjukkan kecenderungan yang terus meningkat. Maka dari itu diperlukan suatu metode alternatif yang efisien untuk menentukan kandungan UTJ tanpa melakukan pemisahan terlebih dahulu, seperti kombinasi metode spektrofotometri UV-VIS dan analisis multivariat. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menganalisis kandungan UTJ kelompok sedang tanpa pemisahan kimia dengan menggunakan kombinasi metode spektrofotometri UV-VIS dan analisis multivariat. Sebanyak 33 larutan training set Gd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III) dan Dy(III) disiapkan dan kemudian dianalisis absorbansinya menggunakan metode spektrofotometri UV-VIS. Data yang diperoleh diolah secara multivariat menggunakan metode Principal Component Analysis (PCA), Principal Component Regression (PCR), dan Partial Least Square (PLS). Model yang didapat dari metode PCR divalidasi dengan test data. Dari penelitian ini diperoleh hasil nilai akurasi pengolahan data dengan metode PLS lebih baik daripada PCR, dan nilai presisi PLS lebih besar daripada PCR. Nilai % error yang didapat dari pengolahan data dengan PLS untuk unsur Eu sebesar 0,733%, unsur Gd sebesar 35,363%, unsur Sm sebesar 1,854% dan unsur Tb sebesar 5,442%.

Kata kunci: unsur tanah jarang, analisis multivariat, spektrofotometri UV-Vis

Abstract: Rare earth elements (REEs) is a strategic material and has wide applications, especially in the technology industry. REEs consisting of 17 elements having similar properties so it is very difficult to separate using ordinary chemical separation methods. However, the use of REEs currently showing increasing trend. Therefore we need an alternative method that is efficient to analysis the composition of REEs such as a combination of spectrophotometry UV-VIS method and multivariate analysis. The purpose of this study was to analyze the composition of rare REEs group without chemical separation by using a combination of spectrophotometry UV-VIS method and multivariate analysis. A total of 33 training solution sets Gd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III) and Dy(III) was prepared and then analyzed its absorbance using spectrophotometry UV-VIS. The data obtained were processed multivariat using Principal Component Analysis (PCA), Principal Component Regression (PCR), and Partial Least Square (PLS). Model was derived from the validated PCR method with test data. This research was expected concentration of REEs group predictions were using a combination of spectrophotometry UV-VIS method and multivariate analysis has a prediction error was relatively small. From this experiment, the accuracy of data processing with PLS method is better than the PCR and PLS precision better than the PCR. Error value from validation test data using by PLS are 0.733% for Eu, 35.363% for Gd, 1.854% for Sm and 5.442% for Tb.

Keywords: rare earth element, multivariate analysis, spectrophotometry UV-Vis

PENDAHULUAN

Unsur tanah jarang merupakan bahan dasar yang sangat strategis terutama pada bidang industri. Unsur tanah jarang merupakan bahan yang sukar diperoleh dan mempunyai kegunaan yang sangat luas. Pemakaian unsur tanah jarang baik secara individual maupun dalam bentuk campurannya, saat ini menunjukkan kecenderungan yang sangat meningkat. Hal ini disebabkan karena unsur tanah jarang memiliki kekuatan mekanis yang cukup baik dan titik

leleh yang relatif tinggi, sehingga banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang teknologi (Wasito & Biyantono, 2009).

Kandungan pimozide dalam obat dianalisis menggunakan metode spektrofotometri UV-VIS secara univariat maupun secara multivariat (PCR dan PLS) dan diperoleh hasil analisis menggunakan analisis secara multivariat yang lebih baik dibandingkan analisis menggunakan analisis secara univariat. Pada analisis multivariat, nilai eror dan

simpangan baku yang dihasilkan jauh lebih baik dibandingkan analisis secara univariat (Al Alamein *et al.* 2015)

Analisis kandungan unsur tanah jarang menggunakan kombinasi metode spektrofotometri UV-VIS sebelumnya telah dilakukan. Unsur tanah jarang neodimium, praseodimium, dan serium dianalisis dalam asam nitrat. Setelah dianalisis menggunakan metode spektrofotometri UV-VIS dan metode analisis multivariat (PLS, MCR, dan MCR-ALS) dihasilkan model kuantitatif yang dapat dipercaya untuk analisis unsur neodimium dan praseodimium. Sementara untuk unsur serium hanya dihasilkan model yang bersifat semi-kuantitatif (Rodionova *et al.* 2015)

Penelitian ini dilakukan untuk memantau hasil pemisahan selektif unsur tanah jarang kelompok sedang menggunakan metode pengendapan yang telah dilakukan (Kusuma 2015), tetapi lebih berfokus pada analisis kandungan unsur tanah jarang kelompok sedang yang mencakup europium, gadolinium, samarium, dan terbium. Dysprosium termasuk ke dalam golongan unsur tanah jarang kelompok berat namun selalu terbawa dengan unsur tanah jarang kelompok sedang maka dari itu keberadaannya pun perlu dipertimbangkan. Unsur tanah jarang kelompok sedang memiliki banyak peranan pada industri di Indonesia, diantaranya gadolinium yang digunakan sebagai contrast agent pada senyawa pengontras magnetic resonance imaging (MRI).

Analisis menggunakan metode spektrofotometri UV-VIS dilakukan pada rentang panjang gelombang 200-600 nm. Unsur tanah jarang kelompok sedang menghasilkan absorbansi tertinggi pada rentang panjang gelombang 200-600 nm. Analisis menggunakan metode spektrofotometri UV-VIS membutuhkan instrumental dan biaya untuk pemeliharaan yang kecil, serta zat yang sudah dianalisis masih dapat dipergunakan kembali mengingat unsur tanah jarang memiliki harga pasaran yang cukup tinggi sehingga penggunaannya untuk analisis perlu dipertimbangkan. Analisis multivariat yang digunakan pada penelitian ini adalah Principal Component Analysis (PCA), Principal Component Regression (PCR), dan Partial Least Square (PLS).

BAHAN DAN METODE

Pembuatan Larutan Europium(III) 1583 mg/L; 250 mL

Sebanyak 0,4584 g europium(III) oksida dimasukkan ke dalam gelas kimia, lalu dilarutkan dalam asam klorida 65% hingga larut. Larutan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL dan ditambahkan akuabides hingga tanda batas.

Pembuatan Larutan Gadolinium(III) 47512 mg/L; 50 mL

Sebanyak 0,2738 g gadolinium(III) oksida dimasukkan ke dalam gelas kimia, lalu dilarutkan dalam asam klorida 65% hingga larut. Larutan

dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL dan ditambahkan akuabides hingga tanda batas.

Pembuatan Larutan Samarium(III) 3086 mg/L; 250 mL

Sebanyak 0,8947 g samarium(III) oksida dimasukkan ke dalam gelas kimia, lalu dilarutkan dalam asam klorida 65% hingga larut. Larutan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL dan ditambahkan akuabides hingga tanda batas.

Persiapan larutan Terbium (III) 3877 mg/L; 250 mL

Sebanyak 0,1138 g terbium(III) klorida dimasukkan ke dalam gelas kimia, lalu dilarutkan dalam asam klorida 65% hingga larut. Larutan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL dan ditambahkan akuabides hingga tanda batas.

Persiapan larutan Dysprosium(III) 10614 mg/L; 250 mL

Sebanyak 0,3045 g dysprosium(III) oksida dimasukkan ke dalam gelas kimia, lalu dilarutkan dalam asam klorida 65%. Larutan dimasukkan ke dalam labu ukur 250mL dan ditambahkan akuabides hingga tanda batas.

Pembuatan 33 training set

Set yang dibuat berjumlah 33 variasi, dibuat pada masing-masing labu ukur 50 mL sesuai dengan konsentrasi pada Tabel 1. Larutan dipipet sesuai volume pada Tabel 1 dan diencerkan dengan akuabides hingga tanda batas.

Analisis larutan stok dengan spektrofotometer UV-VIS

Larutan stok yang terdiri dari gadolinium(III), samarium(III), europium(III), terbium(III). Masing-masing diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang sinar UV-VIS ($\lambda = 200-600$ nm) dengan interval panjang gelombang 10 nm.

Analisis campuran larutan variasi konsentrasi dengan spektrofotometer UV-VIS

Campuran larutan variasi konsentrasi gadolinium(III), samarium(III), europium(III), terbium(III) dan dysprosium(III) masing-masing diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang sinar tampak ($\lambda = 200-600$ nm) dengan interval panjang gelombang 10 nm.

Tahap Pengolahan Data Dengan Analisis Multivariat

Spektrum yang dihasilkan menunjukkan spektrum yang saling tumpang tindih, sehingga untuk memprediksi konsentrasi masing-masing unsur tanah jarang dalam campuran harus diolah dengan pengolahan data secara analisis multivariat. Data analisis berupa absorbansi pada panjang gelombang

200-600 nm dengan berbagai variasi konsentrasi dibentuk dalam sebuah matriks data. Matriks data diuji normalitasnya dengan uji normalitas kemudian diolah dengan metode pengolahan data secara analisis multivariat yaitu PCA (principle component analysis), PCR (principle component regresion) dan PLSR (partial least square regression) menggunakan software XL-STAT.

Tabel 1. Variasi konsentrasi larutan Training set (mg/L)

Sampel	Eu	Gd	Sm	Tb	Dy
1	25	200	170	30	215
2	25	560	263	44	323
3	25	920	356	58	431
4	25	1280	449	72	539
5	25	1640	542	86	647
6	25	2000	635	100	755
7	25	200	263	30	323
8	47	560	356	44	431
9	47	920	449	58	539
10	47	1280	542	72	647
11	47	1640	635	86	755
12	47	2000	170	100	215
13	47	200	356	30	431
14	47	560	449	44	539
15	69	920	542	58	647
16	69	1280	635	72	755
17	69	1640	170	86	215
18	69	2000	263	100	323
19	69	200	449	30	539
20	69	560	542	44	647
21	69	920	635	58	755
22	91	1280	170	72	215
23	91	1640	263	86	323
24	91	2000	356	100	431
25	91	200	542	30	647
26	91	560	635	44	755
27	113	1640	356	86	431
28	113	2000	449	100	539
29	113	200	635	30	755
30	113	560	170	44	215
31	113	920	263	58	323
32	135	2000	542	100	647
33	135	200	170	30	215

Penggunaan model matematika untuk validasi data menggunakan 2 sampel yang berbeda

Sebanyak 2 sampel test set variasi konsentrasi diukur absorbansinya dengan menggunakan instrumen spektrofotometer ultraviolet-visible pada panjang gelombang 200-600 nm dengan rentang 10 nm. Data absorbansi masing-masing test set kemudian dimasukkan ke dalam model matematika sehingga diketahui konsentrasi masing-masing unsur tanah jarang dalam campuran. Hasil prediksi test kemudian dianalisis akurasi dan presisi. Kemudian nilai sebenarnya dan nilai prediksi dibandingkan menggunakan uji-t.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Persiapan dan pengukuran larutan training set menggunakan metode spektrofotometri UV-VIS

Pengukuran larutan training set dilakukan pada panjang gelombang 200-600 nm dengan interval 10 nm dan diukur masing-masing sebanyak tiga kali. Blanko yang digunakan adalah larutan asam nitrat sesuai dengan konsentrasi yang terkandung pada masing-masing larutan training set. Nilai absorbansi yang diperoleh dari pengukuran diubah ke dalam bentuk matriks data yang dibangun dalam blok berukuran 33x41 (33 larutan training set dan 41 macam panjang gelombang) yang kemudian akan dianalisis secara multivariat menggunakan metode Principal Component Analysis (PCA), Principal Component Regression (PCR), dan Partial Least Square (PLS).

Analisis faktor menggunakan metode Principal Component Analysis (PCA).

PCA bertujuan menyederhanakan variabel yang diamati dengan cara mereduksi dimensinya tanpa mengubah informasi yang ada di dalamnya.

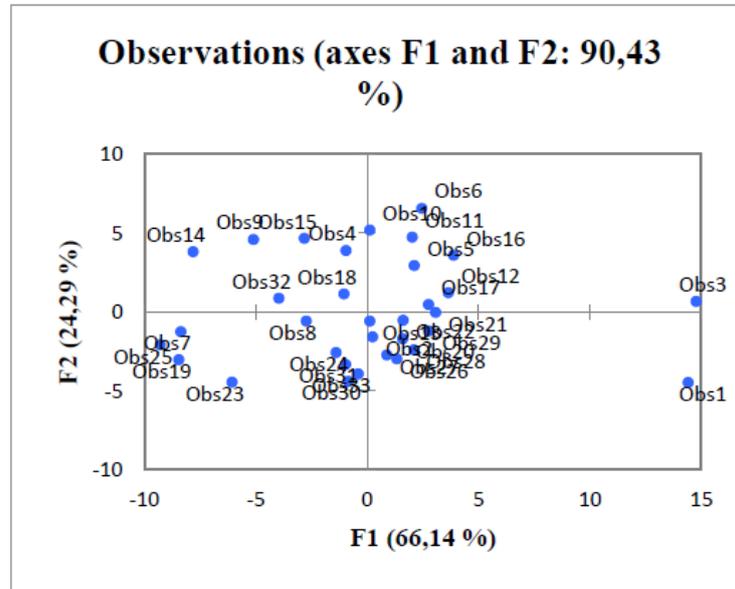
Gambar 1 memberikan informasi hasil analisis faktor menggunakan PCA dimana dihasilkan sebanyak 32 faktor dimana komponen utama yang memiliki nilai Eigen lebih dari satu sebanyak empat komponen utama. Faktor pertama memberikan nilai Eigen yang paling besar yaitu sebesar 27,116 dan variabilitasnya sebesar 66,136%, dimana pada faktor pertama ini keragaman data sangat besar. Dengan menggunakan PCA, keberagaman data direduksi dimasukkan ke dalam kelompok yang sama yang sudah saling bebas satu sama lain. Dilihat dari persen kumulatif, jika menginginkan 100% variabel yang direduksi maka terdapat 32 faktor.

Proyeksi sampel terhadap variabel baru ditunjukkan pada score plot. Score plot yang biasa digunakan ada score plot PC pertama dan kedua karena memiliki variansi terbanyak pada data. Gambar 1 menunjukkan score plot campuran unsur tanah jarang kelompok sedang dimana PC pertama dan kedua mampu menjelaskan 90,43% dari variasi total.

Penentuan kandungan unsur tanah jarang menggunakan metode Principal Component Regression (PCR)

Principal Component Regression (PCR) merupakan teknik analisis yang menggabungkan analisis regresi dengan teknik PCA. Hal ini dilakukan dengan cara menghilangkan korelasi di antara variabel melalui transformasi variabel asal ke variabel baru (merupakan kombinasi linear dari variabel-variabel asal) yang tidak saling berkorelasi.

Tabel 2 memperlihatkan hasil konsentrasi prediksi masing-masing unsur tanah jarang beserta nilai % error dan nilai standar deviasi dari masing-masing konsentrasi unsur tanah jarang. Semakin kecil nilai standar deviasi maka keragaman data yang



Gambar 1. Score plot PC pertama dan PC kedua dari Principal Component Analysis.

Tabel 2. Hasil Prediksi konsentrasi masing-masing unsur tanah jarang dengan metode PCR.

Eu				Gd			
Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD	Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD
25	38,746	54,985	12,927	200	443,481	121,740	238,410
47	46,623	0,802	12,427	560	651,439	16,328	233,112
69	73,162	6,032	17,601	920	990,272	7,638	263,647
91	84,598	7,035	14,429	1280	1425,493	11,367	481,356
113	101,201	10,441	11,215	1640	1302,606	20,573	330,148
135	121,695	9,856	30,257	2000	1750,105	12,495	319,008

Sm				Tb			
Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD	Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD
170	219,265	28,979	37,532	30	39,469	31,562	9,271
263	282,658	7,474	96,101	44	47,556	8,082	9,065
356	347,234	2,462	73,874	58	60,733	4,712	10,253
449	448,959	0,009	92,813	72	77,658	7,858	18,719
542	515,391	4,909	32,518	86	72,879	15,257	12,839
635	603,302	4,992	53,261	100	90,282	9,718	12,406

Dy			
Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD
215	272,211	26,610	67,851
323	345,828	7,068	191,089
431	420,820	2,362	171,761
539	538,953	0,009	86,240
647	616,099	4,776	152,168
755	718,189	4,876	68,721

diperoleh pun semakin dekat dan baik. Di dalam analisis menggunakan Principal Component Regression ini terdapat parameter-parameter statistik yang perlu diketahui parameter-parameter statistik ini ditunjukkan pada Tabel 3.

Pada Tabel 3 yang memiliki nilai R^2 terbesar adalah samarium dan dysprosium. Nilai R^2 menunjukkan seberapa besar variansi dari setiap variabel Y (konsentrasi) yang mampu dijelaskan oleh variabel independen (X). Ketepatan prediksi yang

dihasilkan ditentukan oleh selisih antara nilai konsentrasi sebenarnya (variabel Y) dengan nilai konsentrasi hasil prediksi Y. Selisih tersebut kemudian dikuadratkan sehingga menghasilkan nilai Mean Square Error (MSE). Semakin kecil nilai MSE maka model yang terbentuk semakin baik. Dilihat pada tabel tersebut unsur yang memiliki nilai MSE yang paling baik adalah europium. Root mean square

error (RMSE) merupakan nilai rata-rata kesalahan yang didapatkan.

Penentuan kandungan unsur tanah jarang menggunakan metode Partial Least Square

Tabel 4 memperlihatkan hasil konsentrasi prediksi masing-masing unsur tanah jarang beserta nilai % eror dan nilai standar deviasi dari masing-

Tabel 3. Parameter statistik hasil analisis menggunakan Principal Component Regression.

	Eu	Gd	Sm	Tb	Dy
Observasi (n)	33,000	33,000	33,000	33,000	33,000
R ²	0,770	0,710	0,834	0,710	0,834
MSE	347,008	161963,381	5875,903	244,945	7924,214
RMSE	18,628	402,447	76,654	15,651	89,018

Tabel 4. Hasil Prediksi konsentrasi masing-masing unsur tanah jarang dengan metode PLS

Eu				Gd			
Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD	Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD
25	38,723	54,892	9,130	200	405,757	102,878	203,268
47	44,725	4,841	8,841	560	707,026	26,255	335,457
69	69,098	0,143	21,459	920	924,224	0,459	287,799
91	80,551	11,483	14,256	1280	1265,697	1,117	166,427
113	104,848	7,214	15,701	1640	1369,060	16,521	319,287
135	123,994	8,152	20,676	2000	1844,723	7,764	396,320

Sm				Tb			
Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD	Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD
170	168,192	1,063	15,427	30	38,002	26,672	7,905
263	263,300	0,114	24,928	44	49,718	12,995	13,046
356	366,036	2,819	23,128	58	58,164	0,283	11,192
449	460,357	2,529	38,440	72	71,444	0,772	6,472
542	544,605	0,481	23,700	86	75,463	12,252	12,417
635	616,125	2,972	27,015	100	93,961	6,038	15,412

Dy			
Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	SD
215	212,900	0,976	36,489
323	323,349	0,108	249,917
431	442,655	2,704	187,173
539	552,188	2,447	51,043
647	650,026	0,468	106,128
755	733,081	2,903	46,992

Tabel 5. Parameter statistik hasil analisis menggunakan Partial Least Square.

	Eu	Gd	Sm	Tb	Dy
Observations	33,000	33,000	33,000	33,000	33,000
R ²	0,787	0,759	0,976	0,759	0,976
MSE	243,337	101720,109	652,432	153,836	879,866
RMSE	15,599	318,936	25,543	12,403	29,663

masing konsentrasi unsur tanah jarang. Semakin kecil nilai standar deviasi maka keragaman data yang diperoleh pun semakin dekat dan baik.

Pada Tabel 5 yang memiliki nilai R^2 terbesar adalah samarium dan dysprosium. Nilai R^2 menunjukkan seberapa besar variansi dari setiap variabel Y (konsentrasi) yang mampu dijelaskan oleh variabel independen (X), semakin besar maka semakin baik. Ketepatan prediksi yang dihasilkan ditentukan oleh selisih antara nilai konsentrasi sebenarnya (variabel Y) dengan nilai konsentrasi hasil prediksi Y. Selisih tersebut kemudian dikuadratkan sehingga menghasilkan nilai Mean Square Error (MSE). Semakin kecil nilai MSE maka model yang terbentuk semakin baik. Dilihat pada Tabel 5 unsur yang memiliki nilai MSE yang paling baik adalah terbium. Root mean square error (RMSE) merupakan nilai rata-rata kesalahan yang didapatkan.

Tabel 6 memperlihatkan akurasi dan presisi dari metode PCR maupun PLS. Untuk memastikan apakah terdapat perbedaan yang significant antara hasil nilai akurasi dan presisi menggunakan PCR dan PLS, maka dilakukan uji t two tail. Uji t ini menggunakan tingkat kepercayaan 95%. Untuk uji t two tail, hipotesis yang digunakan adalah :

$H_0 : \mu_{1x} = \mu_{2x}$ (rata-rata nilai akurasi atau presisi PCR sama dengan rata-rata nilai akurasi atau presisi PLS)

$H_1 : \mu_{1x} \neq \mu_{2x}$ (rata-rata nilai akurasi atau presisi PCR tidak sama dengan rata-rata nilai akurasi atau presisi PLS)

μ_{1x} adalah rata-rata RMSE hasil PCR, sedangkan μ_{2x} adalah rata-rata RMSE hasil PLS. H_0 akan diterima jika $-t_{tabel} < t_{hitung} < t_{tabel}$.

Nilai t_{hitung} yang didapatkan pada %akurasi sebesar -3,786 sedangkan nilai t_{tabel} yang didapatkan sebesar 2,776. Hasil yang didapat adalah $-t_{tabel} > t_{hitung} < t_{tabel}$ ($-2,776 > -3,786 < 2,776$), maka H_0 ditolak. Berdasarkan hasil ini, maka secara statistik dapat dikatakan bahwa nilai rata-rata akurasi dengan metode PCR berbeda significant dengan nilai rata-rata akurasi dengan metode PLS.

Nilai t_{hitung} yang didapatkan pada %presisi sebesar -2,093 sedangkan nilai t_{tabel} yang didapatkan sebesar 2,776. Hasil yang didapat adalah $-t_{tabel} < t_{hitung} > t_{tabel}$ ($-2,719 < -2,093 > 2,719$), maka H_0 ditolak. Berdasarkan hasil ini, maka secara statistik dapat dikatakan bahwa nilai rata-rata presisi dengan metode PCR berbeda signifikan dengan nilai rata-rata akurasi dengan metode PLS.

Untuk memastikan perbandingan hasil nilai akurasi dan presisi menggunakan PCR dan PLS, maka dilakukan uji t one tail. Uji t ini menggunakan tingkat kepercayaan 95%. Untuk uji t one tail, hipotesis yang digunakan adalah:

$H_0 : \mu_{1x} < \mu_{2x}$ (rata-rata nilai akurasi atau presisi PCR kurang dari sama dengan rata-rata nilai akurasi atau presisi PLS)

$H_1 : \mu_{1x} > \mu_{2x}$ (rata-rata nilai akurasi atau presisi PCR lebih besar dari rata-rata nilai akurasi atau presisi PLS)

Tabel 6. Nilai akurasi dan presisi antara metode Principal Component Regression dan Partial Least Square.

	% akurasi		% presisi			
	PCR	PLS	PCR	±	PLS	±
Eu	88,4499	88,788	15,011	±	2,913	16,476 ± 2,654
Gd	80,1152	83,7728	284,760	±	54,968	310,947 ± 50,339
Sm	93,0341	98,3605	25,440	±	11,376	64,350 ± 4,497
Tb	88,6286	91,3497	11,074	±	2,138	12,092 ± 1,958
Dy	93,3933	98,4209	112,957	±	21,739	122,972 ± 19,968

Tabel 7. Konsentrasi hasil analisis menggunakan kombinasi analisis multivariat Partial Least Square dengan spektrofotometri ultraviolet-visible.

Obs	Eu			Gd		
	Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror
1	45	44,981	0,042	667	923,325	38,429
2	60	59,146	1,423	410	542,413	32,296
	rata-rata % eror		0,733	rata-rata % eror		35,363

Obs	Sm			Tb		
	Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror	Real/ (mg/L)	Prediksi/ (mg/L)	% eror
1	212	211	0,691	34	35,986	5,841
2	350	339	3,017	41	38,932	5,044
	rata-rata % eror		1,854	rata-rata % eror		5,442

μ_{1x} adalah rata-rata RMSE hasil PCR, sedangkan μ_{2x} adalah rata-rata RMSE hasil PLS. H_0 akan diterima jika jika $-t_{tabel} < t_{hitung} < t_{tabel}$.

Nilai t_{hitung} yang didapatkan dari %akurasi sebesar -3,78631 sedangkan nilai t_{tabel} yang didapatkan sebesar 2,131. Hasil yang didapat adalah $t_{hitung} < t_{tabel}$ (-3,78631 > 2,131), maka terima H_0 . Berdasarkan hasil ini, maka secara statistik dapat dikatakan bahwa nilai rata-rata akurasi dengan metode PCR lebih kecil dari pada nilai rata-rata akurasi dengan metode PLS.

Nilai t_{hitung} yang didapatkan dari %presisi sebesar -2,09355 sedangkan nilai t_{tabel} yang didapatkan sebesar 2,131. Hasil yang didapat adalah $t_{hitung} < t_{tabel}$ (-2,09355 < 2,131), maka terima H_0 . Berdasarkan hasil ini, maka secara statistik dapat dikatakan bahwa nilai rata-rata presisi dengan metode PCR lebih kecil dari pada nilai rata-rata presisi dengan metode PLS.

Dari hasil analisis tersebut terlihat bahwa analisis menggunakan Partial Least Square menghasilkan nilai akurasi yang lebih besar daripada Principal Component Analysis. Sehingga validasi dengan menggunakan test set dilakukan dengan metode PLS.

Validasi model matematika menggunakan test set

Model matematika yang telah diperoleh dari Partial Least Square kemudian divalidasi. Validasi ini bertujuan untuk memastikan apakah model matematika yang dihasilkan dapat digunakan untuk menentukan kadar unsur tanah jarang secara serentak. Validasi dilakukan dengan cara mengukur absorbansi dua test set yang kadarnya sebelumnya telah diketahui.

Nilai absorbansi dari test set tersebut kemudian dimasukkan ke persamaan model matematika yang telah diperoleh dari metode Partial Least Square. Hasil validasi model matematika dan hasil pengukuran menggunakan PLS dapat dilihat pada Tabel 7. Berdasarkan tabel tersebut dapat dilihat bahwa hasil analisis menggunakan kombinasi analisis spektrofotometri UV-VIS dengan metode analisis multivariat untuk unsur europium memiliki % eror sebesar 0,733%, unsur gadolinium memiliki % eror

sebesar 35,363%, unsur samarium memiliki % eror sebesar 1,854%, unsur terbium memiliki % eror sebesar 5,442%.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Nilai rata-rata akurasi PLS lebih besar dari pada rata-rata akurasi PCR. Sedangkan nilai rata-rata presisi PCR lebih kecil dari pada rata-rata presisi PLS. Hal ini dapat dilihat dari hasil uji t one tail.
2. % eror yang didapat dari pengolahan data dengan PLS untuk unsur Eu sebesar 0,733%, unsur Gd sebesar 35,363%, unsur Sm sebesar 1,854% dan unsur Tb sebesar 5,442%.

DAFTAR PUSTAKA

- Al Alamein, A.M.A., Hussien, L.A.E.A. & Mohamed, E.H. (2015). Univariate spectrophotometry and multivariate calibration: Stability-indicating analytical tools for the quantification of pimozide in bulk and pharmaceutical dosage form. *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*. 53(2): 173-183.
- Kusuma, Y.N.W. 2015. pemisahan unsur tanah jarang kelompok berat, sedang dan ringan dalam unsur tanah jarang hidroksida dengan metode pengendapan. Skripsi Sarjana, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Padjadjaran.
- Rodionova, O.Y., Tikhomirova, T.I. & Pomerantsev, A.L. (2015). Spectrophotometric determination of Rare Earth Elements in aqueous nitric acid solutions for process control. *Analytica Chimica Acta*. 869: 59-67.
- Wasito, B. & Biyantoro, D. (2009). Optimasi proses pembuatan oksida logam tanah jarang dari pasir Senotim dan analisis produk dengan Spektrometer Pendar Sinar-X. In *Seminar Nasional V SDM Teknologi Nuklir*. 5: 677-686. Yogyakarta, 9 November 2009.