

## THE VALIDITY OF FNAA AND AAS METHOD FOR ANALYSIS OF Cu AND Fe ELEMENTS IN BIOTA SAMPLES

### *Validitas Metode AANC dan SAA untuk Analisis Unsur Cu dan Fe pada Cuplikan Biota*

Sunardi\*, Samin, and C. Supriyanto

Centre of Accelerator Technology and Material Process, National Nuclear Energy Agency,  
Jl. Babarsari P.O.Box 6101 Yk, Yogyakarta

Received April 27, 2009; Accepted July 1, 2009

### ABSTRACT

The validity test of Fast Neutron Activation Analysis (FNAA) and Atomic Absorption Spectrometry (AAS) method for analysis of Cu and Fe elements in biota samples has been done. The validity test was represented by the validation test, homogenous test, Z-score test, t test and F test for both methods. The respective validity test results for Cu and Fe elements show that the FNAA precision test were 2.28% and 2.96% while the accuracy were 98.07% and 98.55%, and the precision of AAS validation test results were 1.72% and 2.29% and the accuracy were 98.50% and 98.35%. The uncertainty results for Cu and Fe by FNAA were 2.74% and 3.42%, while AAS were 2.98% and 3.73%. The limit of detection for both methods of Cu and Fe were 1.05  $\mu\text{g/g}$  and 1.35  $\mu\text{g/g}$ , while AAS were 0.05  $\mu\text{g/g}$  and 0.904  $\mu\text{g/g}$ , and the value of Z-score in the range  $\geq -2$  and  $\leq +2$  for both methods. In this case the precision, accuracy, uncertainty, limit of detection and value Z-score on both methods are valid or property to be applied for element analysis. After FNAA and AAS methods were validated then were applied for determining of element contents in biota samples. From the homogenous test result was found that the samples of biota is homogeneity, while t test shows that there is no significant difference in average concentration, F test of both methods shows that there is no difference in accuracy.

**Keywords:** The validity test, FNAA and AAS, Cu and Fe, biota samples

### PENDAHULUAN

Untuk melakukan pembinaan yang lebih efektif terhadap kinerja lembaga penelitian dan pengembangan (Pranata Penelitian dan Pengembangan), guna melayani masyarakat dalam melakukan pembangunan melalui pemacuan iptek di Indonesia, pemerintah melalui Menristek telah membentuk sistem akreditasi pranata penelitian dan pengembangan. Akreditasi tersebut diberikan kepada pranata penelitian dan pengembangan milik pemerintah atau swasta, agar mutu dan efisiensi unjuk kerja pranata litbang dapat dipantau. Untuk akreditasi pranata litbang telah dibentuk Komisi Nasional Akreditasi Pranata Penelitian dan Pengembangan (KNAPPP) untuk melaksanakan pengawasan mutu dan efisiensi litbang [1].

Pelaksanaan program jaminan mutu litbang sangat ditunjang dengan adanya laboratorium pengujian yang memadai dan dapat dipercaya hasil pengujiannya. Untuk itu peralatan yang digunakan baik peralatan uji maupun peralatan ukur serta metode pengujian yang digunakan harus terverifikasi, terkalibrasi dan telah divalidasi sesuai program jaminan mutu litbang. Metode pengujian yang digunakan adalah metode standar atau metode yang dikembangkan, tetapi sudah divalidasi dengan standar baku menggunakan *Standard Reference Material*

(SRM), dengan demikian sistem mutu litbang harus disiapkan dan diterapkan sesuai pedoman KNAPPP 02-2004 [2].

Selain itu laboratorium juga disyaratkan untuk berpartisipasi secara teratur dalam program uji profisiensi untuk menunjukkan kemampuan teknisnya, dengan tujuan untuk memudahkan kerjasama antar laboratorium dalam tukar-menukar informasi, pengalaman dan harmonisasi standar serta prosedurnya [3]. 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 [4]. Oleh karena itu dilakukan penentuan validitas metode analisis aktivasi neutron cepat (AANC) dan spektrometri serapan atom (SAA) sehingga menghasilkan hasil uji yang absah oleh laboratorium tersebut.

Prinsip metode AANC adalah cuplikan yang dianalisis diaktivasi dengan neutron cepat yang dihasilkan oleh akselerator generator neutron. Akibat iradiasi neutron maka inti-inti atom dalam cuplikan akan menangkap neutron dan menjadi radioaktif. Radioisotop yang dihasilkan tergantung pada jenis dan energi penumbuk dalam hal ini neutron cepat, jenis unsur yang terkandung dalam cuplikan serta jenis

\* Corresponding author. Tel/Fax : +62-274488435/274487824  
Email address : Sunardip3tm@batan.go.id

reaksi. Foton *gamma* yang dipancarkan oleh berbagai unsur dalam cuplikan dapat dianalisis dengan spektrometri *gamma*. Metode AANC merupakan teknik analisis multi unsur, cepat, akurat dan tak merusak cuplikan, dideteksi secara bersama/simultan.

SAA merupakan metode analisis yang didasarkan pada proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat energi dasar (*ground state*). Penyerapan itu menyebabkan tereksitasinya elektron dalam kulit atom ke tingkat energi yang lebih tinggi (*excited state*). Pengurangan intensitas radiasi yang diberikan sebanding dengan jumlah atom pada tingkat energi dasar yang menyerap energi radiasi tersebut. Dengan mengukur intensitas radiasi yang diteruskan (transmitansi) atau mengukur intensitas radiasi yang diserap (absorbansi), maka konsentrasi unsur dalam cuplikan dapat ditentukan [5,6].

Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan nilai validitas metode AANC dan SAA untuk uji unsur Cu, dan Fe dan membandingkan hasil kecermatan dan ketepatan serta nilai z-score pada uji cuplikan biota. Hasil uji dapat digunakan sebagai salah satu pertimbangan bagi KAN atau KNAPPP dalam rangka perpanjangan akreditasi laboratorium yang bersangkutan.

### Analisis dengan metode AANC

Teknik analisis AANC didasarkan pada reaksi neutron cepat dengan inti, dimana cuplikan yang akan dianalisis diirradiasi dengan neutron cepat 14 MeV. Inti atom unsur yang berada dalam cuplikan akan menangkap neutron dan berubah menjadi radioaktif dengan memancarkan sinar  $\gamma$ . Sinar  $\gamma$  yang dipancarkan umumnya memiliki energi yang karakteristik untuk setiap unsur/isotop, sehingga dapat diidentifikasi dengan menggunakan teknik spektroskopi *gamma*. Jumlah cacah kejadian peluruhan selama waktu pencacahan ( $t_c$ ) adalah [7].

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

dengan :

$\phi$  = fluks neutron,  $\sigma$  = tampang lintang reaksi,  $\lambda$  = tetapan peluruhan

$t_a$  = waktu yang diperlukan untuk iradiasi,  $t_d$  = waktu tunda (*cooling time*)

$t_c$  = waktu yang diperlukan untuk pencacahan,  $m$  = massa cuplikan

$a$  = kelimpahan relatif isotop cuplikan

$N_A$  = bilangan Avogadro,  $B_A$  = berat atom unsur cuplikan

Untuk menghitung kadar dalam cuplikan digunakan metode relatif atau komparatif, untuk itu diperlukan cuplikan standar yang mengandung unsur yang akan ditentukan, yang jumlah dan komposisi telah

diketahui dengan pasti. Cuplikan standar tersebut disiapkan dengan perlakuan sama seperti cuplikan yang diselidiki dan diirradiasi bersama-sama, sehingga mengalami paparan neutron yang sama besarnya. Dengan membandingkan laju cacah cuplikan dan standar dapat dihitung kadar unsur di dalam cuplikan dengan rumus.

$$W = \frac{(cps)_{cuplikan}}{(cps)_{standar}} \times W_{standar} \quad (2)$$

dengan :

$W$  = berat unsur yang diselidiki

$W_{standar}$  = berat unsur standar

### Analisis dengan SAA

Dibuat 5 larutan campuran yang terdiri dari Fe 100 ppm, Cu 10 ppm. HNO<sub>3</sub> 1 n dan akuatrides sedemikian rupa sehingga konsentrasi HNO<sub>3</sub> dalam masing-masing larutan campuran tetap 0,1 N. Konsentrasi Fe dalam larutan bervariasi 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ppm, sedangkan konsentrasi Cu bervariasi dari 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 ppm dan dibuat kurva kalibrasi antara konsentrasi terhadap serapan. Dengan mengukur serapan masing-masing unsur, yang selanjutnya erapan yang diperoleh diinterpolasikan ke dalam kurva standar masing-masing sehingga akan diperoleh kadar unsur dalam cuplikan.

### METODE PENELITIAN

#### Bahan

Peralatan yang digunakan adalah akselerator generator neutron untuk aktivasi cuplikan, PC/AT dan *accuspec*, perangkat spektrometer *gamma* dengan detektor HPGe, BIN modul, ampul polietilen, timbangan analitik yang terkalibrasi, *stopwatch* yang terkalibrasi, pinset. Unit spektrometer serapan atom, lampu katoda unsur Cu dan Fe gelas piala, corong pisah mikropipet, pengaduk, peralatan *bomb digester*, labu ukur. Bahan pelarut HNO<sub>3</sub> pekat (65%) dan HF pekat, bahan standar unsur Cu kadar 1000 buatan BDH, akuabides. Bahan yang digunakan adalah SRM 1577b, Bovine Liver [8], cuplikan Cu, Al dari *standard activation foil* [9] buatan San Carlos, cuplikan biota (ikan mujaer), sumber standar Cs-137, Co-60 dan Eu-152.

#### Alat

Seperangkat alat Generator neutron, alat spektrofotometer serapan atom (SAA), Spektrometer *gamma*, timbangan analitik, *stopwatch*, beker gelas, mikro pipet *effendorf* ukuran 10 – 100  $\mu$ l, labu takar 10 ml, bom teflon, bom dijester, kertas saring, nampan.

## Prosedur Kerja

### Preparasi cuplikan

Cuplikan biota (ikan mujaer) dibersihkan dan dibuang bagian kotoran kemudian ditumbuk dalam wadah porselin dan digerus hingga halus, cuplikan diayak 100 mesh dan dihomogenkan. Cuplikan yang telah homogen dikeringkan dalam pengering suhu, kemudian disimpan dalam wadah polyetelin dan diberi label. Cuplikan biota dan standar SRM (*Standard Reference Material*) ditimbang dengan berat tertentu. Untuk analisis dengan metode AANC cuplikan ini sudah siap untuk diaktivasi dengan neutron cepat 14 MeV, sedang untuk analisis dengan metode SAA, cuplikan dimasukkan ke dalam tabung Teflon, dibasahi dengan akuatrides, ditambah 200  $\mu\text{L}$  asam fluoride pekat dan 1 mL asam nitrat pekat. Cuplikan dipanaskan dalam tungku pemanas pada suhu 150  $^{\circ}\text{C}$  selama 4 jam. Setelah dingin dituang dalam labu takar 10 mL dan ditempatkan dengan penambahan akuatrides, larutan siap untuk dilakukan analisis dengan metode SAA.

### Validasi Metode

Validasi metode uji bertujuan untuk mengetahui keandalan metode uji yang digunakan. Parameter validasi meliputi akurasi, presisi, sensitivitas, pengukuran ketidakpastian dan batas deteksi. Jika diperoleh nilai akurasi, presisi, sensitivitas yang tinggi dan nilai batas deteksi yang rendah, berarti metode uji tersebut valid. Hasil uji dibandingkan dengan data yang tertera dalam data sertifikat.

**Uji akurasi dan presisi.** Presisi menunjukkan kesesuaian antara beberapa pengulangan yang diukur

dengan cara yang sama, yang dinyatakan dalam bentuk nilai *relative standard deviation (RSD)* [10].

$$RSD = \frac{s}{x} \times 100\% \text{ dengan } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Nilai akurasi adalah kedekatan sebuah hasil analisis rata-rata dengan nilai sebenarnya (*true value*) atau besarnya penyimpangan data hasil uji dengan harga sesungguhnya. Nilai akurasi dapat dinyatakan

$$\text{Akurasi} = \frac{W_{\text{terukur}}}{W_{\text{sesungguhnya}}} \times 100\%$$

Batas deteksi merupakan suatu nilai yang menyatakan berat minimum unsur dalam cuplikan yang masih dapat dideteksi dengan peralatan yang digunakan. Dengan diketahui nilai batas deteksi, dapat dikatakan bahwa nilai tersebut merupakan nilai sensitivitas hasil pengujian dari alat yang digunakan. Nilai batas deteksi ( $m_L$ ) dapat dihitung dengan persamaan [11]

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

dengan:  $m_s$  = berat unsur dalam cuplikan standar

$W$  = berat cuplikan (mg)

$B$  = jumlah cacah latar (*background*)

$\text{as}$  = jumlah cacah standar

**Teknik Z-Score.** Pengolahan data dengan teknik ini memerlukan suatu nilai yang menjadi acuan bagi penilaian kinerja suatu laboratorium dan simpangan baku target dalam hal ini adalah simpangan baku menurut Horwitz [4]

**Tabel 1.** Data hasil validasi metode uji AANC dan AAS

Unsur	Hasil uji ( $\mu\text{g/g}$ )		Sertifikat ( $\mu\text{g/g}$ )	Akurasi (%)		Presisi (%)	
	AANC	SAA		AANC	SAA	AANC	SAA
Fe	182,78 $\pm$ 4,14	186,62 $\pm$ 5,48	184 $\pm$ 15	98,55	98,35	2,96	2,29
	186,36 $\pm$ 6,17	184,87 $\pm$ 5,59					
	187,93 $\pm$ 5,15	186,09 $\pm$ 5,57					
	185,60 $\pm$ 5,18	188,60 $\pm$ 5,64					
	183,71 $\pm$ 6,08	182,39 $\pm$ 5,26					
	162,39 $\pm$ 3,57	158,55 $\pm$ 4,87					
Cu	159,78 $\pm$ 3,97	160,73 $\pm$ 4,92	160 $\pm$ 8,0	98,07	98,50	2,28	1,72
	164,43 $\pm$ 4,19	163,43 $\pm$ 5,05					
	158,09 $\pm$ 3,43	161,71 $\pm$ 4,98					
	161,60 $\pm$ 3,88	159,17 $\pm$ 4,77					

  

Unsur	Nilai ketidakpastian (%)		Batas deteksi ( $\mu\text{g/g}$ )	
	AANC	SAA	AANC	SAA
Fe	3,42	3,73	1,35 $\pm$ 0,21	0,04 $\pm$ 0,003
Cu	2,74	2,98	1,05 $\pm$ 0,19	0,05 $\pm$ 0,004

**Tabel 2.** Hasil uji presisi dan uji akurasi serta Z-Score metode AANC dan SAA

No	Uji presisi		Uji akurasi		Z-Score AANC		Z-Score SAA	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
1	√	√	√	√	1,60	-0,72	-0,97	1,56
2	√	√	√	√	-0,17	1,40	-0,49	0,52
3	√	√	√	√	2,97	2,34	2,30	1,24
4	√	√	√	√	-1,28	1,55	1,15	2,74
5	√	√	√	√	1,07	-0,17	-0,56	-0,96

√ = diterima

Nilai Z-Score dihitung berdasarkan rumus:

$$Z - Score = \frac{xi - X}{s} \quad (5)$$

dengan xi = nilai hasil analisis

X = Nilai acuan/standar

S =  $0,02 \times X^{0,8495}$  (simpangan baku menurut Horwitz)

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Validasi metode uji AANC dan SAA

Validasi metode uji menggunakan standar acuan SRM 1577b dan hasil analisis dibandingkan dengan kadar masing-masing unsur dalam data sertifikat, untuk menentukan nilai akurasi dan presisi dihitung dengan persamaan (3) dan (4). Tabel 2 memperlihatkan data hasil validasi metode uji AANC dan SAA dengan standar acuan SRM 1577b

### Uji presisi metode

Uji presisi dilakukan berdasarkan persamaan (3). Persyaratan standar yang diberikan oleh *International Atomic Energy Agency* (IAEA) dikutip oleh SUTISNA [12], yang menyatakan bahwa presisi 'diterima' atau lolos uji apabila hasil perhitungan memenuhi kriteria persamaan (6) sebagai berikut

$$\left[ \sqrt{\left(\frac{U_s}{N_s}\right)^2 + \left(\frac{U_a}{N_a}\right)^2} \times 100 \right] \leq \left[ \sqrt{\left(\frac{U_s}{N_s}\right)^2 + (\sigma_H)^2} \times 100 \right] \quad (6)$$

$U_s$  dan  $U_a$  adalah ketidakpastian dari sertifikat dan hasil analisis,  $N_s$  dan  $N_a$  adalah nilai rerata pada sertifikat dan hasil perhitungan,  $\sigma_H$  adalah tetapan Horwitz.

### Uji akurasi metode

Uji akurasi berdasarkan prosedur oleh SUTISNA [12] yaitu jika hasil pengujian akurasi bisa diterima apabila hasil analisis dapat memenuhi pertidaksamaan berikut,

$$|N_s - N_a| \leq 1,95 \times \sqrt{U_s^2 + U_a^2} \quad (7)$$

Dari hasil validasi metode seperti ditampilkan pada Tabel 1, maka dapat ditentukan apakah presisi dan akurasi metode AANC dan SAA yang dianalisis dapat diterima atau lolos uji berdasarkan standar IAEA.

Pengolahan data dengan teknik Z-Score memerlukan suatu nilai yang menjadi acuan bagi penilaian kinerja suatu laboratorium. Nilai Z-score dihitung dengan persamaan (5). Tabel 2 memperlihatkan hasil analisis presisi dan akurasi sesuai standar IAEA dengan mengacu persamaan (6) dan persamaan (7).

Suatu hasil validasi bisa diterima, apabila hasil uji akurasi dan hasil uji presisi keduanya memberikan hasil 'diterima'. Dari hasil validasi unsur Cu dan Fe dengan uji presisi dan uji akurasi diperoleh bahwa uji tersebut dapat "diterima" atau lolos uji. Kriteria evaluasi hasil uji atau penilaian Z-score digolongkan menjadi tiga yaitu :

Untuk nilai Z-score antara  $\geq -2$  dan  $\leq 2$  dikategorikan memuaskan dan nilai Z-Score antara  $+2$  dan  $+3$  serta antara  $-2$  dan  $-3$  dikategorikan diperingatkan, sedang untuk Z-Score  $\geq -3$  dan  $\leq -3$  dikategorikan outlier. Dari hasil Z-score metode AANC dan SAA dengan 5 kali pengulangan diperoleh hasil 4 kali dengan kategori "memuaskan" dan hanya 1 kali dengan kategori 'diperingatkan', hal ini dimungkinkan adanya fluktuasi fluks neutron yang diakibatkan adanya tegangan listrik yang tak stabil sehingga akan mempengaruhi intensitas radioisotop yang terbentuk dan menyebabkan hasil analisis baik cuplikan maupun standar akan berubah. Dalam eksperimen ini nilai z-score kategori diperingatkan 1 kali, sehingga dapat dikatakan bahwa kedua metode masih memuaskan untuk uji unsur dalam cuplikan biota.

Pada Tabel 1 terlihat bahwa nilai validitas untuk unsur Cu dan Fe pada metode AANC dengan akurasi 98,07% dan 98,55%, nilai presisi 2,28% dan 2,96%, sedang validitas metode SAA dalam unsur yang sama dengan akurasi 98,50 dan 98,35% dan nilai presisi 1,72% dan 2,29%. Penelitian yang baik adalah jika diperoleh nilai validitas yang besar atau mendekati 100% dan nilai presisi sekecil mungkin, karena nilai validitas menunjukkan kedekatan hasil uji rata-rata dengan nilai sebenarnya. Dengan hasil validasi seperti pada Tabel 2 terlihat bahwa hasil uji AANC dan SAA ada kesesuaian antara hasil uji rerata dengan nilai sebenarnya dalam sertifikat, sehingga metode AANC dan SAA untuk analisis unsur Cu dan Fe dapat dikatakan baik dan layak digunakan. Acuan [10] menyebutkan bahwa syarat validitas metode uji dikatakan baik adalah apabila nilainya terletak antara 90% sampai 110%, sehingga pengujian unsur dengan metode AANC dan SAA yang dilakukan pada

penelitian ini, cukup valid dan layak digunakan untuk analisis unsur dalam bahan khususnya unsur Cu dan Fe.

Nilai presisi menunjukkan kesesuaian beberapa hasil pengukuran yang diukur dengan cara yang sama, biasanya dinyatakan dalam bentuk nilai *relative standard deviation* (RSD). Hasil perhitungan nilai RSD dari unsur standar dengan menggunakan persamaan (6) seperti pada Tabel 1, diperoleh nilai presisi atau nilai RSD unsur Cu dan Fe, dengan metode AANC masing-masing adalah 2,28% dan 2,96%, sedang pada metode SAA adalah 1,72% dan 2,29%, sehingga dapat dikatakan ada kesesuaian antara data hasil uji dengan data dalam sertifikat.

Dengan diperoleh nilai batas deteksi hasil uji dengan metode AANC dan SAA yang relatif kecil dalam orde  $\mu\text{g/g}$  akan memberikan jaminan kepada konsumen jasa laboratorium, bahwa hasil uji yang dihasilkan mempunyai nilai batas deteksi.

Dengan metode uji yang tervalidasi kemudian diaplikasikan untuk analisis cuplikan biota sungai. Data

hasil analisis menggunakan metode AANC dan SAA ditampilkan pada Tabel 3.

Dengan data pada Tabel 3, dilakukan uji homogenitas terhadap hasil analisis cuplikan biota untuk unsur Cu dan Fe. Untuk memudahkan perhitungan uji homogenitas maka data pada Tabel 3 diubah menjadi Tabel 4 dan Tabel 5.

**Tabel 3.** Hasil analisis kadar Cu dan Fe dalam cuplikan biota

No	Kadar unsur Cu ( $\mu\text{g/g}$ )		Kadar unsur Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	
	AANC	SAA	AANC	SAA
1	35,07 $\pm$ 2,7	36,23 $\pm$ 2,7	115,45 $\pm$ 6,3	117,08 $\pm$ 6,7
2	35,86 $\pm$ 2,8	34,40 $\pm$ 2,6	118,65 $\pm$ 6,4	117,32 $\pm$ 6,7
3	34,62 $\pm$ 2,6	36,21 $\pm$ 2,9	116,69 $\pm$ 6,4	115,28 $\pm$ 6,6
4	37,08 $\pm$ 2,9	35,57 $\pm$ 2,8	117,89 $\pm$ 6,7	116,72 $\pm$ 6,5
5	36,66 $\pm$ 2,8	35,50 $\pm$ 2,8	117,74 $\pm$ 6,7	118,61 $\pm$ 6,4
6	34,71 $\pm$ 2,5	36,18 $\pm$ 2,8	116,13 $\pm$ 6,4	114,74 $\pm$ 6,4

**Tabel 4.** 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 ( $\Sigma$ )			426,17		5,306	-0,09		11,861
Rata-rata			71,028			-0,015		

**Tabel 5.** Data untuk Uji homogenitas unsur Fe

No	Data analisis		Untuk menghitung MSB			Untuk menghitung MSW		
	AANC	SAA	A	B	C	D	E	F
1	115,45	117,08	232,53	-0,85	0,7225	-1,63	-1,3	1,69
2	118,65	117,32	235,97	2,59	6,7081	1,33	1,66	2,756
3	116,69	115,28	231,97	-1,41	1,9881	1,41	1,74	3,028
4	117,89	116,72	234,61	1,23	1,5129	1,17	1,5	2,25
5	117,74	118,61	236,35	2,97	8,8209	-0,87	-0,54	0,2916
6	116,13	114,74	230,87	-2,51	6,3001	1,39	1,72	2,9584
Banyaknya grup (n) = 6								
Jumlah ( $\Sigma$ )			1400,3		26,053	-1,98		12,974
Rata-rata			233,38			-0,33		

Keterangan:

MSB : mean square between

MSW : mean square within

A = (Ai + Bi)

B = (Ai + Bi) - Xab

C = [(Ai + Bi) - Xab]<sup>2</sup>

D = (Ai - Bi)

E = (Ai - Bi) - Xab

F = C = [(Ai + Bi) - Xab]<sup>2</sup>

**Tabel 6.** Hasil penentuan uji F cuplikan biota

No	Unsur	Hasil uji F		Keterangan (95 %)
		F hitung	F Tabel	
1	Cu	0,536	3,02	F hitung < T Tabel
2	Fe	2,413	3,02	F hitung < T Tabel

**Tabel 7.** Hasil penentuan parameter dengan metode AANC dan SAA

Unsur	Rata-rata uji (µg/g)		Simpangan mutlak		Simpangan kuadrat		Simpangan relatif (%)	
	AANC	SAA	AANC	SAA	AANC	SAA	AANC	SAA
Cu	35,67	38,08	0,871	0,525	0,75	0,276	2,44	1,47
Fe	117,09	116,62	1,202	1,294	1,445	1,674	1,03	1,11

Contoh perhitungan unsur pada cuplikan Cu

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

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

Perhitungan nilai "F hitung" dan "F tabel"

$$F \text{ hitung} = MSB/MSW = 0,536,$$

Tingkat kepercayaan 95% atau  $\alpha$  5% diperoleh F tabel = 3,02 [4]. Dengan cara yang sama maka hasil analisis unsur Fe dapat dihitung, yang hasilnya ditampilkan pada Tabel 6.

Nilai "F hitung" = 0,536, sedangkan nilai "F tabel" dengan tingkat kepercayaan 95% atau  $\alpha$  5% adalah 3,02 [4]. Karena "F hitung < F tabel" maka hal ini berarti hasil uji unsur Cu tersebut homogen. Dengan cara yang sama untuk penghitungan "F hitung" untuk unsur Fe diperoleh nilai MSB = 2,605 dan nilai MSW = 1,081, sehingga nilai "F hitung" = 2,41 hal ini masih di bawah dari nilai "F tabel", sehingga dapat dikatakan contoh uji unsur Fe homogen.

### Uji t

Dengan data seperti pada Tabel 3 maka dilakukan uji t yaitu cara untuk menentukan apakah ada perbedaan rerata sesuatu variabel antara dua kelompok yang berbeda yaitu dua metode yang berbeda yaitu AANC dan SAA

Uji t dilakukan dengan menggunakan rumus yang dipakai adalah [13]:

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (5)$$

dengan:  $x_1$  dan  $x_2$  = rerata sampel metode 1 dan metode 2

$s_1$  dan  $s_2$  = simpangan baku sampel metode 1 dan metode 2

$n_1$  dan  $n_2$  = jumlah pengulangan

Untuk mempermudah pemahaman dalam menentukan perbedaan rerata dengan cara uji t maka data pada Tabel 2 dapat ditentukan nilai rata-rata, simpangan mutlak maupun simpangan relatif dan hasil perhitungan nilai t metode AANC maupun metode SAA ditampilkan pada Tabel 3.

Dengan data pada Tabel 7 maka dapat ditentukan nilai uji t menggunakan persamaan (5) dan diperoleh nilai t<sub>t</sub> untuk unsur Cu dan Fe adalah 0,99 dan 0,65. Menurut SUKARJO[13], bahwa tingkat perbedaan dengan signifikansi 5% adalah 2,28, sedangkan hasil uji t<sub>0</sub> pada unsur Cu dan Fe diperoleh nilai t<sub>t</sub> dibawah 2,28, hal ini dapat dikatakan bahwa tidak ada perbedaan secara nyata dari hasil uji kedua metode yang digunakan yaitu metode AANC maupun SAA.

Evaluasi uji F yaitu untuk menentukan kecermatan metode yang digunakan adalah besar atau kecilnya variansi hasil pengukuran yang dilakukan berulang, makin kecil variansi hasilnya makin cermat pada metode yang digunakan. Uji F dapat ditentukan dengan persamaan [13]:

$$F_0 = \frac{S_{AAS}^2}{S_{AANC}^2} \quad (6)$$

Dengan data pada Tabel 7 dan dengan menggunakan persamaan (4) dapat ditentukan nilai F<sub>0</sub> dan hasil perhitungan nilai F<sub>0</sub> untuk unsur Cu dan Fe adalah 2,72 dan 1,6. Menurut SUKARJO [13] menyebutkan bahwa nilai F<sub>t</sub> untuk taraf signifikansi 5% adalah 5,05, sedang dalam penelitian ini diperoleh hasil uji dengan metode AANC dan SAA pada analisis unsur Cu dan Fe diperoleh nilai F<sub>0</sub> dibawah nilai signifikansi 5% yaitu 5,05, atau dapat dikatakan tidak ada perbedaan secara nyata kecermatan antara metode AANC dan SAA pada tingkat signifikansi 5%.

Dari harga simpangan relatif pada analisis unsur Cu diperoleh bahwa simpangan relatif metode SAA lebih kecil dari simpangan relatif metode AANC, sehingga dapat dikatakan metode SAA lebih cermat dari metode AANC, tetapi pada analisis unsur Fe dapat dikatakan bahwa metode AANC lebih cermat dari

metode SAA jika hal ini dilihat dari perhitungan nilai simpangan relatif yang didapat. Nilai kecermatan metode yang digunakan dipengaruhi oleh hasil analisis cuplikan yang kemudian dibandingkan dengan data sertifikat sebagai pembanding, oleh karena itu adanya perbedaan kecermatan terletak pada kesalahan random, yaitu kesalahan yang terjadi tanpa disengaja, bervariasi dari satu uji ke uji berikutnya. Kesalahan random sulit dihindari karena disebabkan oleh fluktuasi yang tidak diduga-duga serta adanya kesalahan sistematis yang ditimbulkan oleh adanya faktor tetap yang mengakibatkan data hasil uji cenderung lebih tinggi atau lebih rendah dari harga yang sesungguhnya.

Setelah metode AANC dan SAA dilakukan analisis dalam cuplikan SRM1577b, Bovine Liver dengan hasil validitas metode AANC dan SAA, yang layak masing-masing dalam rentang kisaran 92,67% sampai 97,08%, dan 94,77% sampai 98,12% serta dilakukan uji *t* maupun uji *F* dinyatakan tidak ada perbedaan secara nyata dari hasil uji maupun tidak ada perbedaan kecermatan antara kedua metode, maka dalam penelitian ini metode AANC dan SAA diaplikasikan untuk uji unsur dalam cuplikan biota

Dari kedua metode yang digunakan diperoleh hasil uji yang tidak jauh berbeda, perbedaan masing-masing unsur pada tiap-tiap lokasi tidak melebihi 10%, hal ini menunjukkan bahwa kedua metode menunjukkan hasil uji yang baik dan ada kesebandingan antara kedua metode tersebut atau tidak ada perbedaan ketepatan antara metode tersebut.

## KESIMPULAN

Nilai validitas metode AANC dan SAA, yaitu akurasi masih baik dan layak digunakan, karena nilainya masih dalam kisaran 90% sampai 110%, sedang nilai presisi metode AANC dan AAS dalam dibawah 10%, nilai batas deteksi metode AANC dan SAA dalam orde ppm atau sensitivitas masih baik, sedang uji *Z*-Score dengan hasil bahwa kedua metode "memuaskan".

Dalam uji *t* maupun uji *F* dinyatakan tidak ada perbedaan secara nyata hasil uji, dan tidak ada perbedaan kecermatan antara kedua metode tersebut, dari harga simpangan relatif pada analisis unsur Cu diperoleh bahwa simpangan relatif metode SAA lebih kecil dari simpangan relatif metode AANC.

Berdasarkan data persyaratan jaminan mutu maka kedua metode, AANC dan SAA cukup valid digunakan untuk analisis unsur Cu dan Fe dalam cuplikan biota, karena nilai simpangan kurang dari 10% sesuai yang dipersyaratkan oleh KNAPPP.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Sdr. Suraji dan Sdr. Wasito yang telah membantu dalam aktivasi cuplikan dan operasi alat SAA.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Anonim, 2004, Pedoman KNAPPP 02-2004, tentang, *Persyaratan Umum Kompetensi Pranata Penelitian dan Pengembangan*, Jakarta.
2. Anonim, BSN, 2000, *Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi, SNI 19-17025-200*, Jakarta.
3. Hadi, S., 2000, *Sistem Manajemen Mutu Laboratorium, Sesuai ISO/IEC 17025-2000, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories*, Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
4. Anonim, 2007, *Residu Logam dalam Ikan, Program Uji Profisiensi KAN X/2007*, Komite Akreditasi Nasional, Jakarta.
5. Price, W.J., 1983, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption*, John Wiley & Sons, ISBN 0471 25967 5, New York.
6. Narsito, 1996, *Prinsip Dasar dan Aplikasi Spektrometri Serapan Atom*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
7. Julius, C., 1984, *CRC Handbook of Fast Neutron Generators*, CRC Press, Inc, Debrecen, Hungary.
8. William P.R., 2000, National Institute of Standard & Technology, *Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1577b*, Bovine Liver, USA.
9. Anonymous, 2000, Reactor Experiments, Inc., *Material Data Sheet*, 1275 Hammerwood Avenue Sunnyvale, CA 94089-2231, USA.
10. Sumardi, 2001, *Validasi Metode Analisis*, Bahan Kuliah Pelatihan Asesor Laboratorium, Badan Standarisasi Nasional, BSN, Jakarta.
11. Hiroshi, K., 2004, Bahan Kuliah BATAN-JAERI Joint Training Course on Application of Nuclear Technique in Industry and Environment Available for the Safety of Nuclear Facility, Pusdiklat Batan, Jakarta.
12. Sutisna, 2007, *Standardisasi k0-AANI.*, Modul Pelatihan Validasi Metode k0, Pusdiklat, BATAN.
13. Sukarjo, 1989, *Analisis Varians dalam Bidang Kimia Analisis*, Ceramah "Analisis Variansi untuk Kimia Analisis" bagi Peneliti Bidang Kimia, BATAN, Yogyakarta.