PENENTUAN BATAS LINEARITAS METODE PENGUJIAN AIR RAKSA DALAM AIR SECARA SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM UAP DINGIN SESUAI SNI 6989.78 : 2011

LIMIT OF LINEARITY DETERMINATION FOR TESTING METHOD OF MERCURY IN WATER BY COLD VAPOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY ACCORDING TO SNI 6989.78: 2011

Anwar Hadi¹ dan Asiah¹

(Diterima tanggal 15-09-2014; Disetujui tanggal 09-12-2014)

ABSTRAK

Rentang kerja optimal instrumen kimia untuk mengukur kadar analit yang terkandung dalam suatu contoh uji berada diantara *level of quantitation* (LoQ) dan *level of linearity* (LoL). Umumnya, laboratorium lebih mengutamakan penetapan LoQ daripada LoL karena pelaporan hasil pengujian mensyaratkan batasan LoQ yang mampu dicapai oleh laboratorium. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan LoL metode pengujian air raksa (*Mercury*, Hg) dalam air dan air limbah secara spektrofotometri serapan atom sesuai SNI 6989.78: 2011 dengan kisaran kadar 1 µg Hg/L sampai dengan 20 µg Hg/L. Secara prinsip, Hg²⁺ direduksi oleh Sn²⁺ menjadi Hg⁰ dan selanjutnya atom tersebut dianalisis secara kuantitatif dengan SSA - uap dingin pada panjang gelombang 253,7 nm. Penentuan LoL dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi dari larutan standar kerja sebagai uji linearitas kurva dan dilanjutkan dengan mengukur larutan kerja 1 µg Hg/L dan 20 µg Hg/L sebanyak 10 kali untuk mendapatkan nilai simpangan bakunya. Data tersebut kemudian dianalisis secara statistik menggunakan *analysis of varian* (*anova*). Uji linearitas kurva kalibrasi pada penelitian ini menghasilkan nilai *multiple R* = 0,999. Pada tingkat kepercayaan 99%, diperoleh $F_{\text{tabel}} = F_{(0,01; 9; 9)} = 5,351$ sehingga $F_{\text{hitung}} < F_{\text{tabel}}$, maka dapat disimpulkan bahwa 1 µg Hg/L – 20 µg Hg/L merupakan regresi linear dan 20 µg Hg/L merupakan *level of linearity* (LoL) dari pengukuran Hg menggunakan SSA uap dingin sesuai dengan SNI 6989.78:2011.

Kata kunci: batas linearitas, kurva kalibrasi, spektrofotometer serapan atom (SSA), *Mercury*, SNI 6989.78: 2011

ABSTRACT

Testing of samples using a chemical instrumentation has the ability to detect the range of concentration according to the sensitivity. The test method of Mercury (Hg) in water and wastewater using atomic absorption spectrophotometer (AAS) - cold vapor or Mercury analyzer in accordance with SNI 6989.78 : 2011, has the working range of 1 µg Hg/L - 20 µg Hg/L. In principle, Hg²⁺ is reduced by Sn²⁺ to Hg⁰ and the atom further analyzed quantitatively by AAS - cold vapor at a wavelength of 253.7 nm. Determination of the linearity test of calibration curve conducted using analysis of variance (ANOVA) and yields a multiple R = 0.999 and significance F = 5.10⁻⁰⁹. If the linearity test of calibration curve complies with acceptance limit, the repeatability of measurements conducted at lower level (1 mg Hg/L) and high level (20 µg Hg/L), and calculated the standard deviation of each in order to obtain $F_{\text{calculation}} = 3.348$. The degrees of freedom, $df_1 = df_2 = n - 1$ at the 99% confidence level, so the obtained $F_{\text{table}} = F_{(0.01; 9; 9)} = 5.351$. Due to $F_{\text{calculation}} < F_{\text{table}}$, it can be concluded that the 99% confidence level, 1 µg Hg/L - 20 µg Hg/L is the linear regression and 20 µg Hg/L is level of linearity (LoL).

Keywords: level of linearity (LoL), calibration curve, atomic absorption spectrophotometer (AAS), *Mercury*, SNI 6989.78: 2011.

¹ Pusarpedal- KLH, Kawasan Puspiptek, Serpong – Banten 15310, Email : cak_war@yahoo.com.

PENDAHULUAN

Penentuan kadar analit dalam contoh uji dapat dilakukan secara konvensional dengan menggunakan metode titrimetri atau gravimetri. Pengujian dengan cara tersebut membutuhkan keterampilan individu dan jaminan ketertelusuran metrologi yang sangat rumit. Kemajuan teknologi memungkinkan pengujian analit dalam sampel beralih menggunakan peralatan analisis kimia modern, diantaranya spektrofotometer UV-Vis, spektrofotometer serapan atom (SSA) dan gas kromatograf. Kadar analit dalam contoh uji yang memiliki kadar sangat kecil yang tidak mungkin diuji dengan metode pengujian konvensional mampu dideteksi dengan menggunakan peralatan analisis tersebut dengan tingkat akurasi dan presisi yang tinggi.

Instrumentasi kimia memiliki kemampuan mendeteksi pada rentang kadar terendah hingga tertinggi sesuai sensitivitasnya. Kadar terendah suatu analit yang mampu dideteksi oleh instrumentasi kimia disebut *level of quantitation* (LoQ), sedangkan kadar tertinggi yang mampu dideteksi disebut *level of linearity* (LoL). Daerah rentang LoQ hingga LoL dari suatu respon instrumentasi kimia disebut daerah rentang kerja yang merupakan regresi linear. Dalam prakteknya, laboratorium lebih sering memprioritaskan penetapan LoQ daripada LoL disebabkan pelaporan hasil pengujian yang mensyaratkan batasan LoQ yang mampu dicapai oleh suatu laboratorium. Laboratorium sebaiknya menetapkan juga LoL sebagai batasan tertinggi kemampuan laboratorium dalam melakukan pengujian analit dengan menggunakan peralatan instrumentasi kimia tertentu. Sehubungan dengan hal tersebut, maka kajian ilmiah ini

bertujuan untuk menentukan LoL pengujian air raksa (*Mercury*, Hg) dalam air dan air limbah secara spektrofotometri serapan atom sesuai SNI 6989.78: 2011[1].

Penentuan kadar analit Hg dalam contoh uji secara kuantitatif dengan SSA dilakukan melalui kurva kalibrasi dengan linearitas yang memenuhi batas keberterimaan. Kurva kalibrasi merupakan grafik yang membentuk garis lurus (*linear*) yang menyatakan hubungan antara kadar larutan kerja dengan respon yang proporsional dari instrumen yang digunakan. LoL ditetapkan dengan cara melakukan 10 kali pengulangan pengukuran kadar rendah dan kadar tinggi pada rentang kerja metode pengujian. Hasil pengulangan pengujian tersebut dievaluasi secara statistika untuk menentukan batas keberterimaannya.

METODOLOGI

Metode pengujian air raksa (Hg) dalam air dan air limbah secara SSA uap dingin atau *Mercury analyzer* sesuai SNI 6989.78: 2011 memiliki kisaran kadar 1 µg Hg/L sampai dengan 20 µg Hg/L. Secara prinsip, ion Hg^{2+} direduksi oleh Sn^{2+} menjadi atom Hg dan selanjutnya atom tersebut dianalisis secara kuantitatif dengan spektrofotometer serapan atom-uap dingin pada panjang gelombang 253,7 nm.

Penentuan LoL dilakukan melalui pembuatan kurva kalibrasi pada rentang 1 µg Hg/L – 20 µg Hg/L dengan cara memasukkan 100 mL larutan standar kerja Hg pada kadar (1, 2, 4, 8, 10, 15 dan 20) µg Hg/L ke dalam masing-masing *Erlenmeyer* 250 mL. Kemudian tambahkan 5 mL H_2SO_4 pekat dan 2,5 mL HNO_3 pekat kedalam masing-masing *Erlenmeyer* tersebut, lalu tambahkan 15

mL larutan KMnO_4 dan tunggu sampai 15 menit. Bila warna ungu hilang tambahkan lagi KMnO_4 sampai warna ungu tidak hilang. Setelah itu, tambahkan 8 mL $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dan panaskan dalam penangas air selama 2 jam pada suhu 95°C , lalu dinginkan sampai suhu kamar. Jika suhu larutan telah dingin, maka tambahkan secukupnya larutan hidroksilamin- NaCl untuk mereduksi kelebihan KMnO_4 dan tambahkan 5 mL SnCl_2 . Ukur segera kadar Hg dalam larutan menggunakan SSA uap dingin yang sudah dioptimalkan sesuai petunjuk alat. Hal yang perlu diperhatikan adalah penambahan SnCl_2 akan menghasilkan atom Hg^0 yang mudah menguap sehingga harus segera ditutup [2-3].

Buat kurva kalibrasi dengan menghubungkan garis linear antara kadar dengan absorbansi yang diperoleh dari respon SSA uap dingin dan hitung persamaan garis regresi linearnya. Jika koefisien linearitas kurva kalibrasi $(r) < 0,995$, maka periksa kondisi alat SSA dan ulangi tahapan pembuatan kurva kalibrasi hingga diperoleh nilai $(r) \geq 0,995$. Jika kurva kalibrasi memenuhi batas keberterimaan, maka lakukan 10 kali pengulangan pengukuran untuk kadar rendah ($1 \mu\text{g Hg/L}$) dan kadar tinggi ($20 \mu\text{g Hg/L}$). Hitung masing-masing simpangan

baku dan lakukan evaluasi secara statistik dengan menggunakan uji F.

Hasil penentuan LoL Hg dengan menggunakan SSA uap dingin dinyatakan diterima apabila kurva linear dengan nilai $(r) \geq 0,995$, dan pada derajat kebebasan $df_1 = df_2 = n - 1$ dengan tingkat kepercayaan 99%, diperoleh $F_{\text{hitung}} < F_{\text{tabel}}$, maka uji F diterima dan kadar tertinggi pada kurva kalibrasi $20 \mu\text{g Hg/L}$ merupakan nilai LoL.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ruang lingkup metode pengujian air raksa (*Mercury*, Hg) pada penelitian ini memiliki kisaran kadar $1 \mu\text{g Hg/L}$ - $20 \mu\text{g Hg/L}$, maka kadar Hg yang dipilih untuk linearitas kurva kalibrasi ditentukan sebagaimana Tabel 1 dan menghasilkan nilai absorbansi sebagai berikut:

Untuk membuktikan linearitas hubungan antara kadar Hg dengan respon instrumen SSA, maka uji yang paling mudah adalah dengan melihat kurva kalibrasi dalam grafik dan membuat garis linear antar data yang ada. Evaluasi secara visual garis yang terbentuk dapat membuktikan linearitas suatu garis tetapi kelemahannya adalah bersifat subyektif karena berbeda pengamat akan memberikan kesimpulan yang berbeda

Tabel 1. Deret Larutan Kadar Hg dengan Nilai Absorbansi dari SSA

No.	Kadar ($\mu\text{g/L}$)	Absorbansi
1	1	0,0124
2	2	0,0240
3	4	0,0481
4	8	0,0895
5	10	0,1188
6	15	0,1702
7	20	0,2306
Slop		0,0114
Intersep		0,0012
Koef. Determinasi (R^2)		0,9993
Koef. Regresi Linear (r)		0,9996

Gambar 1. Uji Linearitas Kurva Kalibrasi Melalui Perbedaan Simpangan Baku Residual

terhadap suatu linearitas. Untuk menghindari hal tersebut, maka digunakan uji linearitas secara statistika dengan menggunakan perbandingan simpangan baku residual yang diperoleh dari perhitungan regresi linear (sd_{y1}) dengan simpangan baku residual yang diperoleh dari perhitungan regresi non-linear (sd_{y2}). Perbedaan varian yang dinotasikan sebagai DS^2 dihitung dengan persamaan sebagai berikut [4]:

$$DS^2 = (n-2)sd_{y1}^2 - (n-3)sd_{y2}^2 \dots\dots\dots(1)$$

dimana:

- DS^2 = perbedaan varian
- n = jumlah pasangan data antara kadar dengan respon instrumen SSA
- sd_{y1} = simpangan baku residual regresi linear
- sd_{y2} = simpangan baku residual regresi non-linear

sedangkan sd_{y1} dan sd_{y2} dirumuskan sebagai berikut:

$$sd_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \dots\dots\dots(2)$$

dan

$$sd_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i2})^2}{n-3}} \dots\dots\dots(3)$$

Untuk mengevaluasi linearitas yang ada, maka F_{hitung} ditentukan melalui persamaan sebagai berikut:

$$F_{hitung} = \frac{DS^2}{sd_{y2}^2} \dots\dots\dots(4)$$

Nilai F_{hitung} yang diperoleh dibandingkan dengan F_{tabel} , dengan kesimpulan sebagai berikut:

- a) jika $F_{hitung} < F_{tabel}$: garis yang terbentuk adalah regresi linear
- b) jika $F_{hitung} > F_{tabel}$: garis yang terbentuk adalah regresi non-linear

Untuk mendapatkan nilai F_{tabel} , maka derajat kebebasan untuk DS^2 adalah $df = n - 1$ dengan tingkat kepercayaan 99% maka $F_{tabel} = F_{(0,99; n-1; n-1)}$.

Dari gambar 1 diatas, maka hubungan antara kadar (x_i) dan absorbansi (y_i) diplotkan sehingga didapat persamaan regresi linear kurva kalibrasi:

$$y = 0,0114x + 0,0012$$

Adapun simpangan baku residual regresi linear dihitung dengan persamaan (2) dan diperoleh:

$$sd_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i1})^2}{n-2}} = 0,0024$$

Untuk mengetahui bahwa garis yang terbentuk merupakan regresi linear maka simpangan baku residual sd_{y1} dibandingkan dengan simpangan baku residual non-linear sd_{y2} . Persamaan regresi non-linear ditentukan dengan persamaan (5):

$$y = cx^2 + bx + a \dots\dots\dots(5)$$

Nilai c pada regresi non-linear tersebut ditentukan melalui persamaan sebagai berikut:

$$c = \frac{(\mathcal{Q}_{xy} \cdot \mathcal{Q}_{x^3}) - (\mathcal{Q}_{x^2y} \cdot \mathcal{Q}_{xx})}{(\mathcal{Q}_{x^3})^2 - (\mathcal{Q}_{xx} \cdot \mathcal{Q}_{x^4})} \dots\dots\dots(6)$$

dimana:

$$\mathcal{Q}_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \right) \dots\dots\dots(7)$$

$$\mathcal{Q}_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n} \dots\dots\dots(8)$$

$$\mathcal{Q}_{x^2y} = \sum_{i=1}^n (x_i^2 \cdot y_i) - \left(\sum_{i=1}^n y_i \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} \right) \dots\dots\dots(9)$$

$$\mathcal{Q}_{x^3} = \sum_{i=1}^n x_i^3 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right) \dots\dots\dots(10)$$

$$\mathcal{Q}_{x^4} = \sum_{i=1}^n x_i^4 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right)^2}{n} \dots\dots\dots(11)$$

Maka nilai c dalam persamaan regresi non-linear adalah:

$$c = \frac{(\mathcal{Q}_{xy} \cdot \mathcal{Q}_{x^3}) - (\mathcal{Q}_{x^2y} \cdot \mathcal{Q}_{xx})}{(\mathcal{Q}_{x^3})^2 - (\mathcal{Q}_{xx} \cdot \mathcal{Q}_{x^4})} = 6,108$$

Sedangkan nilai b pada regresi non-linear tersebut ditentukan melalui persamaan sebagai berikut:

$$b = \frac{\mathcal{Q}_{xy} - c\mathcal{Q}_{x^3}}{\mathcal{Q}_{xx}} \dots\dots\dots(12)$$

jadi,

$$b = \frac{\mathcal{Q}_{xy} - c\mathcal{Q}_{x^3}}{\mathcal{Q}_{xx}} = 11,29$$

dan nilai a ditentukan melalui persamaan dibawah ini :

$$a = \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i - c \sum_{i=1}^n x_i^2 \right)}{n} \dots\dots\dots(13)$$

jadi,

$$a = \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i - c \sum_{i=1}^n x_i^2 \right)}{n} = 0,001$$

Dengan demikian persamaan regresi non-linear (Gambar 2) adalah:

$$y = 6,108x^2 + 11,29x + 0,001$$

Gambar 2: Non-linearitas Kurva Kalibrasi *Mercury*

Adapun simpangan baku residual regresi non-linear dihitung dengan persamaan (3), sehingga diperoleh:

$$sd_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-3}} = 0,0027$$

Ketika nilai simpangan baku residual regresi linear (sd_{y1}) dan simpangan baku residual regresi non-linear (sd_{y2}) telah ditentukan, maka perbedaan varian yang ditentukan sebagaimana dalam persamaan (1) dan didapatkan:

$$DS^2 = (n-2)sd_{y1}^2 - (n-3)sd_{y2}^2 = 3,295.10^{-7}$$

dan F_{hitung} ditentukan melalui persamaan (4), sehingga diperoleh:

$$F_{hitung} = \frac{DS^2}{sd_{y2}^2} = 1,528.10^{-8}$$

Sedangkan $F_{tabel} = F_{(0,99; n-1; n-1)} = F_{(0,99; 9; 9)} = 5,351$ (Tabel 2). Sehubungan dengan $F_{hitung} < F_{tabel}$ maka kurva kalibrasi tersebut merupakan garis regresi linear.

Tabel 2: Nilai F_{tabel} untuk $\alpha = 0,01$

df2/df1	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	INF
3	29.457	28.710	28.237	27.911	27.672	27.489	27.345	27.229	26.872	26.690	26.505	26.125
4	16.694	15.977	15.522	15.207	14.976	14.799	14.659	14.546	14.198	14.020	13.838	13.463
5	12.060	11.392	10.967	10.672	10.456	10.289	10.158	10.051	9.722	9.553	9.379	9.020
6	9.780	9.148	8.746	8.466	8.260	8.102	7.976	7.874	7.559	7.396	7.229	6.880
7	8.451	7.847	7.460	7.191	6.993	6.840	6.719	6.620	6.314	6.155	5.992	5.650
8	7.591	7.006	6.632	6.371	6.178	6.029	5.911	5.814	5.515	5.359	5.198	4.859
9	6.992	6.422	6.057	5.802	5.613	5.467	5.351	5.257	4.962	4.808	4.649	4.311
10	6.552	5.994	5.636	5.386	5.200	5.057	4.942	4.849	4.558	4.405	4.247	3.909
11	6.217	5.668	5.316	5.069	4.886	4.744	4.632	4.539	4.251	4.099	3.941	3.602
15	5.417	4.893	4.556	4.318	4.142	4.004	3.895	3.805	3.522	3.372	3.214	2.868
20	4.938	4.431	4.103	3.871	3.699	3.564	3.457	3.368	3.088	2.938	2.778	2.421
30	4.510	4.018	3.699	3.473	3.304	3.173	3.067	2.979	2.700	2.549	2.386	2.006
F	3.782	3.319	3.017	2.802	2.639	2.511	2.407	2.321	2.039	1.878	1.696	1.000

Uji Linearitas Kurva Kalibrasi Melalui *Analysis of Varian* (ANOVA)

Pembuktian linearitas kurva kalibrasi dapat juga dilakukan dengan *analysis of varian* (*anova*). Jika data pada Tabel 1 dilakukan evaluasi statistika dengan *anova*, maka akan diperoleh informasi, diantaranya; intersep, slop, koefisien regresi linear dan *significance-F* sebagai bukti suatu garis dapat dinyatakan memenuhi kriteria regresi linear atau regresi non-linear. Anova dapat dihitung dengan menggunakan program excel sebagaimana ditampilkan dalam Tabel 3.

Jika hasil perhitungan anova memberikan nilai koefisien regresi linear yang diungkapkan sebagai *Multiple R* $\geq 0,995$ dan nilai *p-value* yang dinyatakan sebagai *Significance F* $\leq 0,05$ maka garis yang terbentuk merupakan garis regresi linear. Sehubungan dengan kadar deret larutan kerja Hg dengan absorbansi tersebut menghasilkan nilai *Multiple R* = 0,9996 dan nilai *Significance F* = 5.10^{-09} , maka dapat disimpulkan bahwa garis yang terbentuk merupakan garis regresi linear.

Uji-F

Level of linearity merupakan batas kadar tertinggi analit dari suatu metode pengujian tertentu. Rentang kerja metode tersebut harus merupakan garis lurus (linear) yang memenuhi batas keberterimaan statistika. Penetapan LoL adalah sebagai berikut[6]:

- buat minimum 7 deret kadar larutan kerja tanpa blanko dengan mempertimbangkan rentang pengujian metode yang sedang diverifikasi;
- buat kurva kalibrasi berdasarkan kadar larutan kerja dengan respon instrumen yang digunakan;
- lakukan 10 kali pengulangan pengukuran untuk kadar rendah dan kadar tinggi pada larutan kerja tersebut;
- evaluasi batas keberterimaan secara statistika.

Sehubungan dengan pengujian kadar *Mercury* dalam air sesuai SNI 6989.78: 2011 memiliki rentang 1 µg Hg/L – 20 µg Hg/L, maka sesuai tahapan diatas, diperoleh data seperti dalam Tabel 4, sebagai berikut:

Tabel 3: *Analysis of Varian (anova) Regresi Linear*

SUMMARY OUTPUT						
Regression Statistics						
Multiple R	0,9996					
R Square	0,9993					
Adjusted R Square	0,9991					
Standard Error	0,0024					
Observations	7					
ANOVA						
	df	SS	MS	F	Significance F	
Regression	1	0,0386	0,0386	6705,20	5,1,E-09	
Residual	5	2,9,E-05	5,8,E-06			
Total	6	0,0386				
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	0,0012	0,0015	0,8077	0,4559	-0,0026	0,0051
Concentration	0,0114	0,0001	81,8853	0,0000	0,0111	0,0118

Tabel 4: Penentuan LoL untuk Pengujian *Mercury* Dalam Air (awal)

Kadar (µg/L)	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Abs ₄	Abs ₅	Abs ₆	Abs ₇	Abs ₈	Abs ₉	Abs ₁₀	Sd _{Abs}
1	0,0124	0,0085	0,0106	0,0075	0,0091	0,0099	0,0118	0,0105	0,0132	0,0129	0,0019
2	0,0240										
4	0,0481										
8	0,0895										
10	0,1188										
15	0,1702										
20	0,2306	0,2324	0,2325	0,2317	0,2319	0,2309	0,2303	0,2313	0,2322	0,2312	0,0008

Berdasarkan data dalam Tabel 4 tersebut diatas, maka uji-F digunakan untuk membandingkan dua simpangan baku sesuai persamaan (14). Dengan membandingkan kedua simpangan baku data hasil pengulangan pengujian, maka presisi dapat diketahui hampir sama atau beda nyata.

$$F_{hitung} = \frac{sd_1^2}{sd_2^2}$$

dengan catatan bahwa $sd_1 > sd_2$ (14)

dimana:

F_{hitung} = hasil uji F berdasarkan perhitungan

sd_1 = simpangan baku yang memiliki nilai lebih besar

sd_2 = simpangan baku yang memiliki nilai lebih kecil

Hasil perhitungan F_{hitung} dibandingkan dengan nilai kritis dari tabel F (F_{tabel}). Untuk mendapat nilai kritis dari tabel F maka derajat kebebasan untuk kedua simpangan baku sd_1 dan sd_2 didasarkan kepada:

$$df_1 = n_1 - 1 \dots\dots\dots(15)$$

$$df_2 = n_2 - 1 \dots\dots\dots(16)$$

dimana:

df_1 = derajat kebebasan pengujian pertama

df_2 = derajat kebebasan pengujian kedua

n_1 = jumlah pengulangan pengujian pertama

n_2 = jumlah pengulangan pengujian kedua

Jika $F_{hitung} \leq F_{tabel}$ dengan tingkat kepercayaan 99% ($\alpha = 0,01$), maka dapat disimpulkan bahwa kedua data hasil pengujian memiliki presisi yang tidak beda nyata. Nilai F_{tabel} diperoleh dari tabel F untuk $F_{(\alpha; df_1; df_2)}$ atau $F_{(0,01; n_1-1; n_2-1)}$.

$$F_{hitung} = \frac{sd_1^2}{sd_2^2} = \frac{(0,008)^2}{(0,001)^2} = 41,475$$

Dengan derajat kebebasan $df_1 = df_2 = n - 1$ dan tingkat kepercayaan 99%, maka diperoleh $F_{tabel} = F_{(0,01; 9; 9)} = 5,351$ (Tabel 5). Dari data perhitungan tersebut maka diketahui bahwa $F_{hitung} > F_{tabel}$. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa dengan tingkat kepercayaan 99% maka 1 µg Hg/L – 20 µg Hg/L merupakan regresi linear namun kadar *mercury* 20 µg Hg/L bukan LoL metode. Oleh karena uji-F ditolak dalam penentuan LoL, maka dilakukan pengulangan pengujian *mercury* pada kadar 20 µg Hg/L dan menghasilkan data sebagai berikut:

Tabel 6: Penentuan LoL untuk pengujian *Mercury* dalam air (revisi)

Kadar (µg/L)	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Abs ₄	Abs ₅	Abs ₆	Abs ₇	Abs ₈	Abs ₉	Abs ₁₀	Sd _{Abs}
1	0,0124	0,0090	0,0106	0,0088	0,0091	0,0090	0,0097	0,0105	0,0112	0,0120	0,0013
2	0,0240										
4	0,0481										
8	0,0895										
10	0,1188										
15	0,1702										
20	0,2306	0,2309	0,2296	0,2301	0,2299	0,2334	0,2302	0,2290	0,2371	0,2322	0,0024

Simpangan baku hasil pengulangan dibandingkan dan diperoleh:

$$F_{hitung} = \frac{sd_1^2}{sd_2^2} = \frac{(0,002)^2}{(0,001)^2} = 3,348$$

Dengan $df_1 = df_2 = n - 1$ dan tingkat kepercayaan 99% maka diperoleh $F_{tabel} = F_{(0,01; 9; 9)} = 5,351$ (Tabel 2) sehingga $F_{hitung} < F_{tabel}$. Dapat disimpulkan bahwa dengan tingkat kepercayaan 99% maka 1 µg Hg/L – 20 µg Hg/L merupakan regresi linear dan 20 µg Hg/L merupakan LoL.

SIMPULAN

Penentuan uji linearitas kurva kalibrasi metode pengujian air raksa (*Mercury*, Hg) dalam air dan air limbah secara spektrofotometri serapan atom (SSA) uap dingin sesuai SNI 6989.78: 2011 telah dilakukan melalui perbandingan simpangan baku residual regresi linear dengan simpangan baku residual polinomial kuadratik. Pembuktian linearitas kurva kalibrasi dilakukan dengan *analysis of varian (anova)*. Perolehan nilai *Multiple R* = 0,9996 dan nilai *Significance F* = 5.10^{-09} , membuktikan bahwa garis yang terbentuk dari kurva kalibrasi merupakan garis regresi linear.

Hasil pengulangan pengukuran 10 kali dilakukan pada kadar rendah (1 µg Hg/L) dan kadar tinggi (20 µg Hg/L) untuk menghitung simpangan baku dan diperoleh $F_{hitung} = 3,348$. Dengan derajat kebebasan $df_1 = df_2 = n - 1$ dan tingkat kepercayaan 99% maka diperoleh $F_{tabel} = F_{(0,01; 9; 9)} = 5,351$, artinya $F_{hitung} < F_{tabel}$ maka dapat disimpulkan bahwa 1 µg Hg/L – 20 µg Hg/L merupakan regresi linear dan 20 µg Hg/L merupakan *level of linearity* (LoL).

DAFTAR PUSTAKA

- (1) Standar Nasional Indonesia, SNI 6989.78: 2011, Air dan Air limbah – Bagian 78: Cara Uji Raksa (Hg) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) – Uap Dingin atau *Mercury Analyzer*.
- (2) *Standard Methods, Examination of Water and Wastewater 21st Edition, 2005, Method 3112.*
- (3) ASTM D 3223, “Standard test method for total mercury in water”.
- (4) International Standard, ISO 8466-1, 1990, “Water Quality – Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics” Part 1: Statistical Evaluation of the Linear Calibration Function.

- (5) International Standard, ISO 8466-2, 1993, “Water Quality – Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics” Part 2y: Calibration Strategy for Non-Linear Second Order Calibration Function.
- (6) Hadi, Anwar, 2009, “Verifikasi Metode Pengujian Parameter Kualitas Lingkungan”, Jakarta. Kementerian Lingkungan Hidup.