

Verifikasi Metode Pengujian Timbal (Pb) dan Cadmium (Cd) Dalam Air Limbah Dengan Menggunakan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)

Verification of Lead (Pb) and Cadmium (Cd) Test Methods in Wastewater Using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)

Ardhaningtyas Riza Utami¹, Catur Wulandari²

^{1,2}Balai Riset Dan Standardisasi Industri Surabaya

E-mail: riza2308@gmail.com; caca_kura@yahoo.com

Abstrak: Verifikasi metode merupakan suatu uji kinerja metode yang sudah baku / standard. Verifikasi ini dilakukan terhadap suatu metode standar sebelum diterapkan di laboratorium. Verifikasi sebuah metode bermaksud untuk membuktikan bahwa laboratorium yang bersangkutan mampu melakukan pengujian dengan metode tersebut dengan hasil yang valid. Verifikasi metode pengujian Timbal (Pb) dan Cadmium (Cd) dalam air limbah dengan menggunakan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) flame yang mengacu pada SNI 6989.8 : 2009 dan SNI 6989.16 : 2009 telah dilakukan di laboratorium uji Baristand industry Surabaya dan didapatkan nilai LOQ Timbal (Pb) = 0.0764mg/L, LOD = 0.0229 mg/L dan MDL = 0.024 mg/L. Sedangkan uji presisi didapatkan hasil yang memenuhi syarat keberterimaan. RSD uji presisi yang didapatkan adalah 11.487% kecil dari 0.5 CV horwitz, yaitu 13.485. Kurva kalibrasi yang dibuat mempunyai linearitas (r) = 0.999. Sedangkan nilai LOQ Cadmium (Cd) = 0.0078 mg/L, LOD = 0.0024 mg/L dan MDL = 0.0025 mg/L. Sedangkan uji presisi didapatkan hasil yang memenuhi syarat keberterimaan. RSD uji presisi yang didapatkan adalah 8.111% kecil dari 0.5 CV horwitz, yaitu 19.693. Kurva kalibrasi yang dibuat mempunyai linearitas (r) = 0.9985. Hasil verifikasi metode tersebut memenuhi syarat keberterimaan, sehingga metode tersebut dapat diterapkan di laboratorium uji Baristand Industri Surabaya.

Kata Kunci: verifikasi, Timbal (Pb), Cadmium (Cd), Limit of Quantity (LOQ), Methods Limit Detection (MDL), Kurva Kalibrasi, derajat linearitas, RSD, presisi.

Abstract: Method verification is a standardized method performance test. This verification is carried out on a standard method before it is applied in a laboratory. Verification of a method is intended to prove that the laboratory concerned is capable of testing with that method with valid results. Verification of Lead (Pb) and Cadmium (Cd) testing methods in wastewater using the Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) which refers to SNI 6989.8: 2009 and SNI 6989.16: 2009 have been conducted in the Baristand industry Surabaya test laboratory and obtained the LOQ Lead value (Pb) = 0.0764 mg / L, LOD = 0.0229 mg / L and MDL = 0.024 mg / L. While the precision test obtained results that meet the acceptance requirements. RSD precision test obtained was 11,487 smaller than 0.5 CV Horwitz, which is 13,485. The calibration curve made has linearity (r) = 0.999. While the LOQ Cadmium value (Cd) = 0.0078 mg / L, LOD = 0.0024 mg / L and MDL = 0.0025 mg / L. While the precision test obtained results that meet the acceptance requirements. The RSD precision test obtained was 8,111 small from 0.5 CV Horwitz, which was 19,693. The calibration curve made has linearity (r) = 0.9985. The verification results of the method meet the acceptance requirements, so that the method can be applied in the Baristand Industri Surabaya test laboratory.

Keywords: verification, Lead (Pb), Cadmium (Cd), Limit of Quantity (LOQ), Method Limit Detection (MDL), Calibration Curve, degree of linearity, RSD, precision.

PENDAHULUAN

Air limbah adalah air sisa kegiatan manusia baik industri maupun domestik yang tidak lagi mempunyai nilai ekonomis dan memberikan dampak negatif bagi lingkungan di sekitarnya jika tidak dikelola dengan baik. Berdasarkan polimer pembentuknya limbah dibedakan menjadi limbah organik, limbah anorganik dan limbah B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun). Menurut UU No. 32 tahun 2009, yang dikatakan B3 adalah zat, energy atau komponen lain yang karena sifat, konsentrasi, dan atau jumlahnya, baik secara langsung atau tidak langsung dapat mencemari / merusak lingkungan hidup, dan / atau membahayakan lingkungan hidup, kesehatan serta kelangsungan hidup manusia dan makhluk lainnya. Salah satu diantaranya yang termasuk limbah B3 adalah limbah yang mengandung logam berat, seperti Pb, Cd, Hg, Cr, As, Ni, Co, Zn, Cu, dan lain sebagainya.

Logam berat adalah unsur-unsur kimia dengan bobot jenis lebih besar dari 5 gr/cm^3 dan memiliki nomor atom antara 22 sampai 92. Terdapat 80 dari 109 unsur kimia di muka bumi yang telah teridentifikasi sebagai jenis logam berat. Beberapa logam berat yang berbahaya dan sering mencemari lingkungan adalah merkuri (Hg), timbal (Pb), arsen (As), cadmium (Cd), crom (Cr) dan nikel (Ni). Adanya logam berat diperairan sangat berbahaya terhadap kehidupan organisme, baik secara langsung maupun secara tidak langsung. Ada beberapa logam berat yang tersebar di lingkungan dan berpotensi masuk kedalam rantai makanan, diantaranya : timbal (Pb), cadmium (Cd) dan raksa (Hg).

Cadmium dan timbal merupakan logam berat yang bersifat toksik dan termasuk logam berat tidak esensial, yaitu logam yang keberadaannya dalam tubuh belum diketahui manfaatnya. Cadmium dan timbal sering digunakan untuk industri electroplating, baterai nikel-cadmium, bahan coating, bahan stabilizer, bahan pewarna, cat dan lain sebagainya. Cadmium dan Timbal membahayakan kesehatan melalui rantai makanan. Hewan dengan mudah menyerap Cd dari makanan dan terakumulasi dalam jaringan seperti ginjal, hati dan alat reproduksi [1]. Keracunan akibat kontaminasi logam Pb bisa menimbulkan berbagai macam hal, seperti meningkatnya kadar ALAD dalam darah dan urine, meningkatkan kadar protoporphin dalam sel darah merah, memperpendek umur sel darah merah, menurunkan jumlah sel darah merah dan kadar sel darah merah yang masih muda.

Oleh karena itu sangat penting ditetapkannya baku mutu / syarat mutu air limbah yang dibuang ke badan air untuk menghindari terjadinya pencemaran lingkungan oleh logam berat tersebut. Baku mutu air limbah yang berlaku saat ini antara lain: KEPMENLH No 51 tahun 1995, PERMENLH No 5 tahun 2014, PERGUB JATIM No. 72 tahun 2013, dan lain sebagainya. Pada umumnya propinsi menetapkan baku mutu limbah di regional area nya sendiri, dengan ketentuan yang lebih ketat atau minimal sama dengan baku mutu yang ditetapkan oleh menteri lingkungan hidup. Menurut KEPMENLH No 51 tahun 1995, syarat mutu cadmium dalam air limbah yang boleh dibuang ke badan air maksimal 0.05 mg/L untuk kelas 1 dan 0,1 mg/L untuk kelas 2. Sedangkan syarat mutu timbal (Pb) dalam air limbah maksimal 0.1 mg/L untuk kelas 1 dan 1 mg/L untuk kelas 2.

Laboratorium lingkungan mempunyai fungsi melakukan pengujian parameter-parameter yang terkait dengan baku mutu lingkungan. Para analis kimia yang berperan didalamnya dituntut untuk mampu menghasilkan data yang objektif dengan nilai akurasi dan

presisi yang sesuai dengan persyaratan dalam metode yang diacu. Mengingat pentingnya peran laboratorium lingkungan, khususnya terkait kemampuan laboratorium dalam mempertahankan konsistensi serta mengontrol kinerjanya, tentunya presisi serta akurasi data menjadi pertimbangan utama dalam penentuan kesesuaian spesifikasi objek yang diuji. Sehingga sudah sepantasnya, laboratorium mampu memberikan jaminan mutu hasil pengujian kepada pelanggannya melalui pemantauan, pemeliharaan dan pengendalian kualitas kinerja laboratorium.

Verifikasi merupakan suatu uji kinerja metode standar / metode baku sebelum diterapkan disuatu laboratorium. Verifikasi sebuah metode bermaksud untuk membuktikan bahwa laboratorium yang bersangkutan mampu melakukan pengujian dengan metode tersebut dengan hasil yang valid. Disamping itu verifikasi juga bertujuan untuk membuktikan bahwa laboratorium memiliki data kinerja. Hal ini dikarenakan laboratorium yang berbeda memiliki kondisi, kompetensi personil serta kemampuan peralatan yang berbeda. Sehingga kinerja antara satu laboratorium dengan laboratorium lainnya berbeda [2]

Di dalam verifikasi metode, kinerja yang akan diuji adalah keselektifan, seperti uji akurasi (ketepatan) dan presisi (kecermatan), linearitas dan rentang, batas deteksi (Limit of Detection / LOD) dan batas kuantifikasi (Limit of Quantity / LOQ). Suatu metode yang menghasilkan data dengan presisi yang bagus belum menjadi jaminan bahwa data tersebut dikatakan akurat. Begitu juga sebaliknya, suatu metode yang menghasilkan data dengan ketepatan tinggi belum tentu presisi.

Akurasi diartikan sebagai kedekatan hasil analisa terhadap nilai yang sebenarnya. Presisi diartikan sebagai kedekatan antara sekumpulan hasil analisa. Sedangkan reliabilitas data adalah gabungan antara presisi dan akurasi. Dengan kata lain, akurasi bertujuan untuk mendapatkan suatu nilai yang benar. Presisi bertujuan untuk mendapatkan nilai yang sama. Sedangkan reliabilitas data adalah untuk mendapatkan nilai yang benar dan sama. Reliabilitas data (keandalan suatu data) merupakan syarat mutlak yang harus dimiliki oleh suatu laboratorium analisa. Suatu laboratorium yang berkualitas harus dapat mengeluarkan data-data yang andal dan dapat dipercaya (memiliki akurasi dan presisi tinggi).

1. Akurasi

Akurasi atau kecermatan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Terkadang masalah dalam menentukan akurasi adalah ketidaktahuan terhadap nilai yang sebenarnya. Dalam beberapa tipe sampel, kita dapat menggunakan sampel yang telah diketahui nilainya dan mengecek metode pengukuran yang kita gunakan untuk menganalisis sampel itu, sehingga kita mengetahui akurasi dari prosedur yang diujikan. Metode ini disebut dengan CRM (*Certified Reference Method*). Pendekatan lain adalah dengan membandingkan hasilnya dengan hasil yang dilakukan oleh laboratorium lain atau dengan menggunakan metode referen. Akurasi juga dapat diketahui dengan melakukan uji perolehan kembali (*recovery*). Hasil uji akurasi dapat dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan pada sampel.

2. Presisi

Presisi adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian hasil uji individual diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata, jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen [3]. Presisi dapat dibagi dalam dua kategori yaitu keterulangan (*repeatability*) dan ketertiruan (*reproducibility*). *Repeatability* adalah nilai presisi yang diperoleh jika seluruh pengukuran dihasilkan oleh satu orang analis dalam satu periode tertentu, menggunakan contoh yang sama, pereaksi dan peralatan yang sama dalam laboratorium yang sama. Ketertiruan (*Reproducibility*) adalah nilai presisi yang dihasilkan pada kondisi yang berbeda. Misalnya analis yang berbeda pada laboratorium yang sama atau periode dan laboratorium yang berbeda dengan analis yang sama. Karena ketertiruan dapat memperbanyak sumber variasi. Ketertiruan dari analisis tidak akan lebih baik hasilnya dari nilai keterulangan.

3. Limit of Quantitation (LOQ) dan Methods Detection Limit (MDL)

MDL merupakan batas deteksi metode yang bisa diuji pada konsentrasi paling rendah. Limit of Quantity (LOQ) merupakan konsentrasi terendah dari analit yang dapat ditentukan dengan presisi dan akurasi yang dapat diterima. Limit deteksi (LOD) adalah konsentrasi terendah yang masih dapat terdeteksi oleh suatu alat.

4. Working range

Working range merupakan rentang kerja yang dibuat dan disesuaikan dengan kisaran contoh yang akan dianalisa. Mulai batas terendah sampai batas tertinggi. Rentang kerja dibuat dari sederet larutan standard dengan konsentrasi terendah sampai tertinggi (sesuai dengan kisaran contoh). Deret standard tersebut kemudian dibaca absorbansinya dan dibuat kurva kalibrasi, dimana sumbu Y adalah absorbansi dan sumbu X adalah konsentrasi.

5. Linear Range

Linear range merupakan rentang linear dalam rentang kerja. Linearitas metode analisis menunjukkan kemampuan suatu metode untuk memperoleh hasil uji yang baik. Linearitas dapat diuji secara informal dengan membuat plot residual yang dihasilkan oleh regresi linier pada respon konsentrasi dalam satu seri kalibrasi [4]. Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi r pada analisis regresi linier $Y = aX + b$. Hubungan linier yang ideal dicapai jika nilai $a = 0$ dan $r = +1$ atau -1 bergantung pada arah garis. Sedangkan b menunjukkan kepekaan analisis terutama instrumen yang digunakan. Nilai koefisien korelasi yang memenuhi persyaratan adalah sebesar $\geq 0,97$ (SNI) atau $\geq 0,9980$ (AOAC).

6. Sensitivitas / kepekaan

Sensitivitas merupakan kemampuan untuk mengukur analit dengan akurat tanpa adanya gangguan dari komponen matriks dalam sampel.

METODOLOGI

A. Alat dan Bahan :

Metode pengujian cadmium mengacu pada SNI 6989.16 : 2009 sedangkan pengujian timbal mengacu pada SNI 6989.8 : 2009. Prinsip dari metode ini analit logam cadmium / timbal dalam nyala udara-asetilen diubah menjadi bentuk atomnya, menyerap energy radiasi elektromagnetik yang berasal dari lampu katoda dan besarnya serapan berbanding lurus dengan kadar analit [5,6]. Alatyang digunakan antara lain :

- Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) flame
- Lampu hollow cathode Pb dan Cd
- Pipet volumetric
- Labu ukur
- Erlenmeyer
- Corong gelas
- Pemanas listrik

Bahan yang diperlukan :

- Air bebas mineral
- Asam nitrat pekat
- Standard solution Cd dan Pb
- Kertas saring

B. Metodologi

1. Working range dan linear range

Membuat deret standard dari larutan baku cadmium dan timbal sesuai dengan range kerjanya. Kemudian baca deret standard tersebut dengan menggunakan AAS hingga didapatkan korelasi regresi linier (r) > 0.995.

2. Presisi (Repeatability dan Reproducibility)

Menyiapkan contoh yang sama dan homogen kemudian diuji minimal sebanyak 7 kali. Pengujian repeatability dilakukan oleh satu orang analis, sedangkan untuk pengujian Reproducibility dilakukan oleh dua orang analis. Reapitabilitas diukur dengan menghitung *Relative Standard Deviation* atau simpangan baku relatif (RSD) dari beberapa ulangan contoh yang dilakukan. Dari nilai simpangan baku tersebut dapat dihitung nilai koefisien variannya (CV). Nilai CV yang diperoleh dari ulangan pengujian contoh (RSD) dibandingkan dengan CV Horwitz. Perhitungan CV (RSD) contoh adalah sebagai berikut :

$$(RSD)_{contoh} = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \quad [1]$$

Dimana :

Prosiding

Seminar Nasional Kimia dan Pembelajarannya (SNKP) 2019

Malang, 03 November 2019

SD = Standard Deviasi konsentrasi contoh yang dihasilkan dari ulangan pengujian (minimal 7 ulangan)

Xr = Rata-rata konsentrasi ulangan pengujian

Sedangkan perhitungan CV horwitz adalah sebagai berikut :

$$CV_{\text{Horwitz}} = 2^{1-0,5 \log C} \quad [2]$$

Dimana :

C = konsentrasi rata-rata dari 7 kali pembacaan

Syarat keberterimaannya adalah RSD yang dihitung harus kurang dari 1/2 dari nilai CV Horwitz :

$$RSD_{\text{contoh}} < 1/2 CV_{\text{horwitz}} \quad [3]$$

Reproducibility diukur dengan menghitung *Relative Standard Deviation* (RSD) dan CV horwitz dari beberapa ulangan contoh yang dilakukan dengan kondisi yang berbeda. Syarat keberterimaan untuk reproducibility adalah RSD yang dihitung dari ulangan contoh harus kurang dari 2/3 dari nilai CV Horwitz [7]

$$RSD_{\text{contoh}} < 2/3 CV_{\text{horwitz}} \quad [4]$$

3. Akurasi

Menyiapkan contoh dan larutan standard yang telah diketahui konsentrasinya. Sampel yang digunakan untuk pengujian akurasi ini adalah sampel air permukaan, sedangkan konsentrasi standard yang ditambahkan ke dalam sampel tergantung dari konsentrasi sampel.

% Recovery penambahan standar yang telah diketahui jumlah dan kadarnya ke dalam sampel (*spiking*) dapat dihitung sebagai berikut;

$$\% R = \frac{C_2 - C_1}{S} \times 100 \quad [5]$$

R = Perolehan kembali (Recovery)

S = Kadar analit yang ditambahkan pada sampel

C₁ = Konsentrasi sampel

C₂ = Konsentrasi campuran sampel dan analit

4. Limit of Quantitation (LOQ) dan Methods Detection Limit (MDL)

Limit of Quantity (LOQ) ditentukan dengan menggunakan sampel yang mempunyai kadar paling kecil yang masih bisa terbaca dengan menggunakan metode yang kita gunakan. Pengukuran dilakukan minimal tujuh kali dengan menggunakan sampel yang ditambah spike dengan konsentrasi terkecil. Rata-rata recovery yang didapatkan dari penambahan spike tersebut harus berada pada range 85% – 115%.

Besar limit deteksi (LOD) dinyatakan dengan nilai rata-rata sampel + 3SD. Dimana SD adalah standar deviasi (simpangan baku) dari sampel. Sedangkan besarnya Limit of Quantity (LOQ) biasanya dinyatakan dengan nilai rata-rata sampel +10 SD. Cara lain untuk menentukan batas deteksi dan kuantitasi adalah melalui penentuan rasio S/N (*signal to noise ratio*). Rasio S/N didapatkan dari pembagian konsentrasi rata-rata dan SD

HASIL DAN PEMBAHASAN

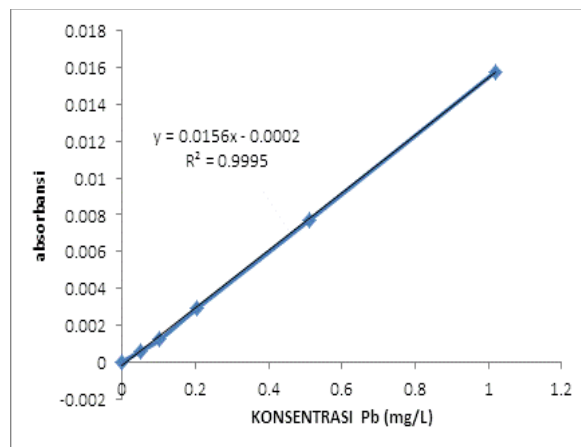
1. Working Range dan Linear Range

Hasil pembacaan absorbansi deret standard timbal adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Hasil Pembacaan Absorbansi Deret Standard Timbal (Pb)

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0	-0.0002
0.051	0.0006
0.102	0.0012
0.204	0.0029
0.51	0.0077
1.02	0.0158

Kemudian data tersebut diatas diplot dalam kurva kalibrasi, didapatkan persamaan sebagai berikut :

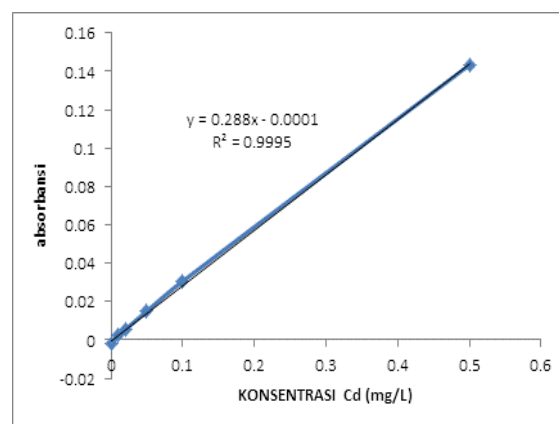


Gambar 1. Kurva Kalibrasi Timbal

Hasil pembacaan absorbansi deret standard cadmium adalah sebagai berikut :

Tabel 2. Hasil Pembacaan Absorbansi Deret Standard Cadmium (Cd)

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0	-0.002
0.01	0.0025
0.02	0.0055
0.05	0.015
0.1	0.0306
0.5	0.1434



Gambar 2. Kurva Kalibrasi Cadmium

Dari Gambar 1 dan 2 terlihat bahwa derajat linieritas kurva (r) > 0.995

2. Presisi (*Repeatability dan Reproducibility*)

Sampel yang digunakan untuk uji presisi adalah air limbah. Berikut ini adalah hasil pembacaan repeatability sampel :

Tabel 3. Hasil Pembacaan Presisi Logam Timbal (Pb) dalam Sampel Air Limbah

No.	Konsentrasi (X)	(X-Xr) ²
1	0.03240	1.5625E-06
2	0.03200	7.225E-07
3	0.02600	2.65225E-05
4	0.02910	4.2025E-06
5	0.03670	3.08025E-05
6	0.03070	2.025E-07
Rata-2 (Xr)		0.031
SD		0.004
CV (RSD)_{contoh}	{SD / Xr } * 100%	11.487
CV_{horwitz}	2[*]{1-(0.5*LOG(Xr*10⁻⁶))}	26.970
CV_{repeatability}	0.5 * CV_{horwitz}	13.485

Batas Keberterimaan :

1	$RSD_{\text{contoh}} < CV_{\text{Repeatability}}$	DITERIMA
	11.487 < 13.58	

Dari perhitungan diatas didapatkan bahwa nilai RSD contoh < CV repeatability, sehingga dapat disimpulkan bahwa presisi pengujian logam timbal dalam air limbah dapat diterima.

Tabel 4. Hasil Pembacaan Presisi Logam Cadmium (Cd) dalam Sampel Air Limbah

No.	Konsentrasi (X)	(X-Xr) ²
1	0.00270	3.36111E-08
2	0.00230	4.69444E-08
3	0.00240	1.36111E-08
4	0.00270	3.36111E-08
5	0.00270	3.36111E-08
6	0.00230	4.69444E-08
Rata-2 (Xr)		0.003
SD		0.000
CV (RSD)_{contoh}	{SD / Xr } * 100%	8.111
CV_{horwitz}	2[*]{1-(0.5*LOG(Xr*10⁻⁶))}	39.385
CV_{repeatability}	0.5 * CV_{horwitz}	19.693

Batas Keberterimaan :

1	$RSD_{\text{contoh}} < CV_{\text{Repeatability}}$	DITERIMA
	8.11 < 19.69	

Dari perhitungan diatas didapatkan bahwa nilai RSD contoh < CV_{repeatability}, sehingga dapat disimpulkan bahwa presisi pengujian logam cadmium dalam air limbah dapat diterima.

3. Limit of Quantity (LOQ), Methods Detection Limit (MDL) dan Limit of Detection (LOD)

Pembacaan 7 pengulangan sampel air limbah yang mempunyai konsentrasi sangat kecil dengan penambahan spike timbal (Pb) 0.06 mg/L dan spike cadmium (Cd) 0,006 mg/L menunjukkan hasil sebagai berikut :

Tabel 5. Hasil Perhitungan Loq Timbal (Pb)

n	Konsentrasi contoh + sp (mg/L)	Recovery (%)
1	0.0470	78.33
2	0.0508	84.67
3	0.0666	111.00
4	0.0646	107.67
5	0.0635	105.83
6	0.0627	104.50
7	0.0548	91.33
Rata-rata konsentrasi = \sum konsentrasi / n		0.0586
SD		0.00764
MDL = nilai tabel t * SD = 3.143 * SD		0.024
LOQ = 10 * SD		0.0764
LOD = 3 * SD		0.0229
Spike (mg/L)		= 0.060
Rata-rata % Spike = \sum % Recovery / n		97.619
S/N Estimate = Rata2/SD		7.662

Batas Keberterimaan			
1	MDL < baku mutu	0.024 < 0.1	DITERIMA
2	High Spike Check = sp < 10*MDL	0.06 mg/L < 0.24	DITERIMA
3	Low Spike Check = sp > MDL	0.06 mg/L > 0.024	DITERIMA
4	S/N Estimate = 2.5 < S/N < 10	7.66	DITERIMA
5	Rata-rata % Recovery = 85 < ave R < 115	97.62	DITERIMA

Tabel 5 dan 6 menunjukkan nilai limit of quantity (LOQ) dari pengujian logam timbal (Pb) yang mengacu pada SNI 6989.8 : 2009 adalah 0.0764 mg/L sedangkan nilai limit of detection (LOD) pengujian adalah 0.0229 mg/L dan batas deteksi metode (MDL) adalah 0.024 mg/L. Syarat mutu timbal dalam air limbah sesuai PERGUB JATIM No 72 tahun 2013 lamp V adalah maksimal 0,1 mg/L (lebih besar dari MDL dan LOQ). Dengan demikian, maka metode ini dapat digunakan untuk melakukan pengujian timbal dalam air limbah. Jika hasil uji timbal dalam air limbah yang dihasilkan menunjukkan nilai negative, maka yang harus ditampilkan di lembar hasil uji adalah nilai LOQ.

Tabel 6. Hasil Perhitungan Loq Cadmium (Cd)

n	Konsentrasi contoh + sp (mg/L)	Recovery (%)	
1	0.0059	98.33	
2	0.0057	95.00	
3	0.0051	85.00	
4	0.0066	110.00	
5	0.0067	111.67	
6	0.0055	91.67	
7	0.0045	75.00	
Rata-rata konsentrasi		$= \sum \text{konsentrasi} / n$ 0.0057	
SD		0.00078	
MDL		$= \text{nilai tabel } t * SD$ $= 3.143 * SD$ 0.0025	
LOQ		$= 10 * SD$ 0.0078	
LOD		$= 3 * SD$ 0.0024	
Spike (mg/L)		= 0.006	
Rata-rata % Spike		$= \sum \% \text{ Recovery} / n$ 95.2381	
S/N Estimate		$= \text{Rata2}/SD$ 7.2880	
Batas Keberterimaan			
1	MDL < baku mutu	0.0025 < 0.05	DITERIMA
2	High Spike Check = sp < 10*MDL	0.006 mg/L < 0.025	DITERIMA
3	Low Spike Check = sp > MDL	0.006 mg/L > 0.0025	DITERIMA
4	S/N Estimate = 2.5 < S/N < 10	7.29	DITERIMA
5	Rata-rata % Recovery = 85 < ave R < 115	95.24	DITERIMA

Sedangkan untuk pengujian cadmium (Cd) yang mengacu pada SNI 6989.16 : 2009 menunjukkan nilai LOQ = 0.0078 mg/L, nilai LOD = 0.0024 mg/L dan MDL = 0.0025 mg/L. Syarat mutu cadmium dalam air limbah sesuai PERGUB JATIM No 72 tahun 2013 lamp V maksimal 0,05 mg/L (lebih besar dari MDL dan LOQ). Dengan demikian, maka metode ini dapat digunakan untuk melakukan pengujian cadmium dalam air limbah, Jika hasil uji cadmium yang dihasilkan dari pengujian menunjukkan nilai negative, maka yang harus ditampilkan di lembar hasil uji adalah nilai LOQ.

4. Akurasi (Recovery)

Akurasi merupakan salah satu kegiatan verifikasi metode dan pengendalian mutu. Akurasi dilakukan dengan menambahkan spike pada sampel. Dan didapatkan hasil sebagai berikut :

Tabel 7. Hasil Perhitungan Akurasi Timbal (Pb)

	Absorbansi	Konsentrasi
Sampel	-	0 mg/L
Spike	-	1.02 mg/L
Sampel + sp	-	1.0349 mg/L
% Recovery	$\frac{1.0349 - 0}{1.02} \times 100 = 101.46 \%$	
keberterimaan	85% < %R < 115%	
Kesimpulan	Akurasi Diterima	

Tabel 8 Hasil Perhitungan Akurasi Cadmium (Cd)

	Absorbansi	Konsentrasi
Sampel	-	0.0091 mg/L
Spike	-	0.1 mg/L
Sampel + sp	-	0.1137 mg/L
% Recovery	$\frac{0.1137 - 0.0091}{0.1} \times 100$	
	= 104.6 %	
keberterimaan	85% < %R < 115%	
Kesimpulan	Akurasi Diterima	

KESIMPULAN

Verifikasi metode pengujian Timbal dan Cadmium dalam air limbah dengan menggunakan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) flame yang mengacu pada SNI 6989.8 : 2009 dan SNI 6989.16 : 2009 telah dilakukan di laboratorium uji Baristand industry Surabaya dan didapatkan nilai LOQ Timbal (Pb) = 0.0764 mg/L, LOD = 0.0229 mg/L dan MDL = 0.024 mg/L. Sedangkan uji presisi didapatkan hasil yang memenuhi syarat keberterimaan. RSD uji presisi yang didapatkan adalah 11.487% kecil dari 0.5 CV horwitz, yaitu 13.485. Kurva kalibrasi yang dibuat mempunyai linearitas (r) = 0.999. Sedangkan nilai LOQ Cadmium (Cd) = 0.0078 mg/L, LOD = 0.0024 mg/L dan MDL = 0.0025 mg/L. Sedangkan uji presisi didapatkan hasil yang memenuhi syarat keberterimaan. RSD uji presisi yang didapatkan adalah 8.111% kecil dari 0.5 CV horwitz, yaitu 19.693. Kurva kalibrasi yang dibuat mempunyai linearitas (r) = 0.9985. Hasil verifikasi metode tersebut memenuhi syarat keberterimaan, sehingga metode tersebut dapat diterapkan di laboratorium uji Baristand Industri Surabaya.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Saudara Hendro Ferdiyanto, Ibu Liayati Mahmuda dan semua pihak yang telah membantu terlaksananya verifikasi metode uji timbal dalam air limbah yang mengacu pada SNI 6989.8 : 2009 dan cadmium yang mengacu pada SNI 6989.16 : 2009.

DAFTAR RUJUKAN

- Jay H Withgott and Scott R Brennan, "Environmet : The Science Behind the Stories, Prentice Hall PTR, 2007
- Mulhaqudddin, Validation Method, dipresentasikan pada Diklat Validasi Metode, Baristand Industri Ambon 10-13 Juni 2014
- Harmita, 2004, Petunjuk Pelaksanaan validasi metoda dan cara perhitungannya, Majalah Ilmu kefarmasian Vol 1, hal 119 – 122

Prosiding

Seminar Nasional Kimia dan Pembelajarannya (SNKP) 2019

Malang, 03 November 2019

Steven K. Thompson, On sampling and experiments, Journal of The International Environmetrics Society An Association of The International Statistical Institute, Vol 13, 2002

Badan Standardisasi Nasional (BSN), Jakarta, SNI 6989.8 : 2009, Air dan Air Limbah-Bagian 8 : Cara uji timbal (Pb) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) – nyala

Badan Standardisasi Nasional (BSN), Jakarta, SNI 6989.16 : 2009, Air dan Air Limbah-Bagian 16 : Cara uji cadmium (Cd) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) – nyala

William Horwitz, Official Methods of Analysis of AOAC International, edisi 17, Association of Official Analytical Chemists, Michigan, 2000

Harvey D, Modern Analytical Chemistry, Mc Graw Hill Companies, USA, 2000, Hal. 36 - 42

B. Magnusson and U. Ornemark (eds) Eurachem Guide, The Fitness For Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Methods Validation, and Related Topics, second edition, 2014, halaman 16 - 36