

PENGAJIAN METODE ANALISIS AMONIA DALAM AIR DENGAN METODE SALICYLATE TEST KIT

METHOD ASSESSMENT FOR AMMONIA ANALYSIS IN WATER USING SALICYLATE TEST KIT

Dyah Apriyanti¹, Vera Indria Santi² dan Yusraini Dian Inayati Siregar²

(Diterima tanggal 02-03-2013; Disetujui tanggal 01-08-2013)

ABSTRAK

Penelitian Pengkajian Metode Analisis Amonia dalam Air dengan Metode *Salicylate Test Kit* telah dilakukan. Penelitian bertujuan untuk melakukan pengkajian terhadap Metode Non Standar *Salicylate Test Kit* menggunakan Spektrofotometer DR 2800 *Portable* Hach dengan acuan Metode Standar Fenat berdasarkan SNI 06-6989.30-2005 dengan parameter uji linearitas, batas deteksi dan kuantitasi, akurasi dan presisi, sehingga dapat diketahui metode tersebut valid atau tidak. Analisis amonia dengan Metode Standar Fenat memiliki linearitas (r) 0,9983, *Instrument Detection Limit* (IDL) sebesar 0,0023 mg/L, *Method Detection Limit* (MDL) sebesar 0,005 mg/L, *Limit of Quantitation* (LoQ) sebesar 0,015 mg/L, akurasi 99,6% dan presisi 0,18%. Analisis amonia dengan Metode Non Standar *Salicylate Test Kit* memiliki linearitas 0,9981, IDL sebesar 0,0041 mg/L, MDL sebesar 0,005 mg/L, LoQ sebesar 0,016mg/L, akurasi 100,08% dan presisi 0,29%. Validasi metode pengujian pada Metode Non Standar *Salicylate Test Kit* memenuhi batas keberterimaan seperti Metode Standar Fenat, sehingga dapat digunakan sebagai metode standar untuk kegiatan rutin di laboratorium dalam penentuan amonia dalam air.

Kata kunci: Amonia, Pengkajian metode, *Salicylate Test Kit*, Spektrofotometer DR 2800 *Portable*.

ABSTRACT

Method Assessment of Analysis Ammonia in Water using Salicylate Test Kit Method has been carried out. The study aim is perform to Salicylate Test Kit Non Standard Method using Portable DR 2800 Spectrophotometer (Hach) with reference Fenat Standard Method based SNI 066989.30-2005 with the parameters are linearity, detection limit and quantitation, accuracy and precision, so that can be known the method is valid or not. Analysis of ammonia by Fenat Standard Method have linearity (r) is 0,9983, Instrument Detection Limit (IDL) is 0,0023 mg/L, Method Detection Limit (MDL) is 0,005mg/L, Limit of Quantitation (LoQ) is 0,015 mg/L, accuracy is 99,6% and precision is 0,18%. Analysis of ammonia by Salicylate Test Kit Non Standard Method have linearity is 0,9981, IDL is 0,0041 mg/L, MDL is 0,005 mg/L, LoQ is 0,016 mg/L, accuracy is 100,08% and precision is 0,29%. Method assessment of testing on analysis ammonia by Salicylate Test Kit Non Standard Method according to there quirements as Fenat standard method, so the method can be use as standard method for routine activity in the laboratory for analysis of ammonia inwater.

Keyword: Ammonia, Method of Assessment, *Salicylate Test Kit*, *Portable DR 2800 Spectrophotometer*.

PENDAHULUAN

Limbah cair industri yang mengandung nitrogen amonia merupakan salah satu contoh limbah dari produk samping suatu kegiatan industri, seperti industri pembuatan pupuk,

produk makanan, minyak kelapa sawit dan lem kayu lapis yang dibuang ke badan air sehingga terjadi penurunan kualitas air yang dapat mengakibatkan pencemaran air

¹ Pusarpedal-KLH, Kawasan Puspipstek Gedung 210 Jalan raya Puspipstek-Banten. Email: dydi76@yahoo.com

² Fakultas sains dan teknologi Program studi kimia, Universitas Syarif Hidayatullah
Alamat : Jl. Ir.H.Juanda No.95 Tangerang Selatan, Banten

[1]. Gangguan, kerusakan dan bahaya bagi semua makhluk hidup yang bergantung pada sumber daya air yang tercemar tersebut. Amonia dalam perairan diantaranya antara lain konsentrasi 1-3 mg/L dapat meracuni ikan dan makhluk air lainnya, konsentrasi 400-700 mg/L akan memberikan efek jangka pendek atau akut yaitu iritasi terhadap saluran pernafasan, hidung, tenggorokan dan mata yang terjadi pada, sedangkan pada 5000 mg/L dapat menimbulkan kematian [2].

Berdasarkan kondisi tersebut, salah satu langkah awal untuk menghindari dampak negatif amonia adalah dengan cara mengukur konsentrasi senyawa amonia dalam perairan tersebut. Terdapat metode standar dengan sensitifitas, akurasi, dan presisi tinggi yang dapat digunakan untuk penentuan kadar amonia dalam perairan adalah kolorimetri dan titrimetri [3]. Salah satu metode yang sering digunakan adalah Metode Standar Fenat berdasarkan Standar Nasional Indonesia (SNI) 06-6989.30-2005 dengan menggunakan spektrofotometer *Ultraviolet-Visible* (UV-VIS) [4]. Kelebihan metode ini adalah mempunyai sensitifitas yang tinggi dan dapat digunakan juga untuk analisis amonia dalam matriks air laut. Kelemahannya adalah pereaksi pewarna kompleks kurang stabil sehingga harus dibuat baru setiap analisis, ragam jenis bahan kimia yang digunakan sebagai pereaksi banyak dan mahal, volume sampel banyak, sehingga akan menghasilkan limbah yang cukup banyak.

Semakin berkembangnya kemajuan teknologi, telah banyak dilakukan penelitian untuk penentuan senyawa dalam matriks tertentu dengan menggunakan *Test Kit*, yaitu dengan cara menambahkan pereaksi kit pada bahan yang diduga mengandung bahan yang

diselidiki dengan hasil akhir terjadinya perubahan warna yang khas (kualitatif) atau untuk uji kuantitatif dengan menggunakan *instrument* yang kemudian akan didapat nilai konsentrasinya [5]. Kelebihan dari metode Kit antara lain, sistem *barcode* memungkinkan operasi yang cepat, mudah dan jauh dari kesalahan, pilihan bebas dan dokumentasi kontrol kualitas yang luas bagi setiap uji [6]. Penentuan amonia dalam perairan dapat ditentukan dengan uji ini, yaitu dengan *Salicylate Test Kit Method* menggunakan spektrofotometer DR 2800 *portable* (Hach). Metode ini menggunakan 2 pereaksi berupa serbuk yang stabil disimpan dalam jangka waktu lama, yaitu *Ammonia Salicylate Reagent* (pereaksi 1) dan *Ammonia Cyanurate Reagent* (pereaksi 2) [7]. Kelebihan lain dari metode ini, biaya lebih ekonomis karena hanya menggunakan 2 pereaksi dan juga mudah untuk didapat, jumlah volume sampel yang digunakan relatif sedikit, sehingga limbah yang dihasilkan juga sedikit. Kelemahan dari pengujian dengan menggunakan *Test Kit* ini adalah sensitifitasnya rendah dibandingkan dengan metoda standar.

Sistem manajemen mutu sesuai SNI -17025 mengharuskan laboratorium pengujian dalam menganalisis bahan menggunakan metode pengukuran yang valid [8]. Salah satu teknik yang digunakan untuk menentukan unjuk kerja suatu metode adalah validasi metode dengan menggunakan metode acuan berupa metode standar. Validasi perlu dilakukan terhadap metode non standar untuk menegaskan dan mengkonfirmasi bahwa metode tersebut sesuai dengan penggunaannya. Berdasarkan uraian tersebut, dilakukan penelitian dengan maksud untuk membandingkan Metode Non

Standar *Salicylate Test Kit* dengan acuan berupa Metode Standar Fenat berdasarkan SNI 06-6989.30-2005, untuk penentuan amonia dalam sampel air sungai berdasarkan hasil pengkajian metode dari segi linearitas, limit deteksi dan kuantitasi, presisi dan akurasi.

METODOLOGI

Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Air Pusat Sarana Pengendalian Dampak Lingkungan (Pusarpedal), Jalan Raya Puspitek Gedung 210, Serpong, Tangerang Banten 15310. Waktu penelitian dilakukan selama 6 bulan, terhitung sejak April 2012 sampai dengan September 2012.

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain spektrofotometer UV-VIS U-3010 (Hitachi) dan spektrofotometer DR 2800 *portable*, timbangan analitik HR-202 (AND), tabung volume 50 mL, labu ukur 25 mL; 100 mL; 500 mL dan 1000 mL, gelas ukur 25 mL, pipet volumetrik, pipet ukur dan peralatan gelas lainnya.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain *Certified Reference Material* (CRM) ERA QC *plus Nutrients Vial*, Amonium klorida (NH_4Cl) pro analisis, larutan fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) pro analisis, Sodium nitroprusida ($\text{C}_5\text{FeN}_6\text{Na}_2\text{O}$) 0,5%, larutan pengoksidasi (campuran larutan alkalin sitrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ dan Sodium hipoklorit, NaClO 5%), dan reagen Ammonia Test Kit (Merck) yang terdiri dari *Ammonia Salicylate Reagent* (pereaksi 1) dan *Ammonia Cyanurate Reagent* (pereaksi 2).

Prosedur Kerja

1) Pembuatan kurva kalibrasi

a. Metode Fenat

Dipipet 1,0 mL; 1,5 mL; 2,0 mL; 2,5 mL; 3 mL; 3,5 mL; 4 mL; 5 mL; 6 mL larutan baku amonia 10 mg/L, lalu dimasukkan masing-masing ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditambahkan air suling sampai tanda tera hingga diperoleh kadar amonia 0,1 mg/L; 0,15 mg/L; 0,2 mg/L; 0,25 mg/L; 0,3 mg/L; 0,35 mg/L; 0,4 mg/L; 0,5 mg/L; 0,6 mg/L dan dihomogenkan [4].

b. Metode *Salicylate Test Kit*

Dipipet 1,0 mL; 1,5 mL; 2,0 mL; 2,5 mL; 3 mL; 3,5 mL; 4 mL; 4,5 mL; 5 mL larutan baku amonia 10 mg/L, lalu dimasukkan masing-masing ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditambahkan air suling sampai tanda tera hingga diperoleh kadar amonia 0,1 mg/L; 0,15 mg/L; 0,2 mg/L; 0,25 mg/L; 0,3 mg/L; 0,35 mg/L; 0,4 mg/L; 0,45 mg/L; 0,5 mg/L dan dihomogenkan.

2) Pengujian Sampel

a. Metode Fenat

Dipindahkan 25 mL contoh uji ke dalam tabung volume 50 mL, kemudian ditambahkan 1 mL larutan fenol dan dihomogenkan, ditambahkan 1 mL sodium nitroprusida dan dihomogenkan, setelah itu ditambahkan 2,5 mL larutan pengoksidasi dan dihomogenkan kembali, tabung volume ditutup dan dibiarkan dalam ruang gelap selama 1 jam untuk pembentukan warna. Larutan dimasukkan ke dalam kuvet pada alat spektrofotometer, dibaca dan dicatat serapannya pada panjang gelombang 640 nm [4].

b. Metode *Salicylate Test Kit*

Dimasukan 10 mL contoh uji ke dalam tabung pertama, lalu sebanyak 10 mL aquades dimasukan kedalam tabung kedua sebagai blangko. Pada tiap-tiap tabung dimasukan pereaksi 1 kemudian ditutup tabung dan dihomogenkan, didiamkan selama 3 menit. Dimasukan pereaksi 2 kemudian tutup tabung dan dihomogenkan kembali. Didiamkan selama 15 menit setelah itu masing-masing larutan dimasukan kedalam kuvet pada alat spektrofotometer DR 2800, dibaca dan dicatat serapannya pada panjang gelombang 655 nm dan dicatat konsentrasi amonia [7].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini menghasilkan data validasi metode berupa hasil linearitas kurva, limit deteksi, data akurasi dan presisi.

Linearitas kurva kalibrasi

Metode Fenat ditentukan dengan pengukuran absorbansi 10 larutan standar amonia dengan konsentrasi yang ditentukan dari rentang metode amonia berdasarkan SNI 06-6989.30-2005, yaitu 0,1-0,6 mg/L sedangkan untuk Metode *Salicylate Test Kit* ditentukan dengan pengukuran absorbansi 10 larutan standar amonia berdasarkan metode *Hach* dengan konsentrasi 0,01 – 0,5 mg/L. Data hasil

pembuatan linieritas kurva kalibrasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Berdasarkan Tabel 1, didapat nilai *Correlation Coefficien* (r) Metode Fenat sebesar 0,9983 sedangkan pada Metode *Salicylate Test Kit* didapat sebesar 0,9981. Nilai tersebut menunjukkan bahwa titik-titik hasil penelitian linear pada rentang konsentrasi yang diuji karena kurva standar amonia ini memenuhi syarat keberterimaan linearitas yaitu $r > 0,995$. Persamaan regresi linear yang dihasilkan untuk Metode Fenat yaitu $y = 1,3715x + 0,0505$, sedangkan untuk Metode *Salicylate Test Kit* yaitu $y = 3,2134x - 0,0565$. Nilai Method Slope (b) merupakan ukuran sensitifitas dari suatu metode pengujian, semakin besar nilai b maka metode pengujian memberikan sensitifitas lebih tinggi atau respon instrumen yang cukup kuat terhadap merubah konsentrasi yang ada. Idealnya *intercept* (a) adalah nol, namun kenyataannya pada data ditemukan respon instrumen, hal ini disebabkan karena adanya gangguan (*noise*) ataupun kontaminasi. Hal ini tidak menjadi suatu kesalahan jika pada saat uji linearitas dan akurasi pada kurva tersebut memenuhi batas keberterimaan.

Uji linearitas kurva kalibrasi dilakukan untuk membuktikan linearitas hubungan antara konsentrasi dengan respon instrumen. Uji ini secara visual lebih bersifat subjektif karena

Tabel 1. Data Linieritas Kurva Kalibrasi

Parameter	Metode		Keterangan
	Fenat	Salicylate Test Kit	
<i>Slope</i>	1,3715	3,2134	Syarat keberterimaan: $R \geq 0,995$
<i>Intercept</i>	0,0505	-0,0565	
<i>Correlation Determination (R)</i>	0,9966	0,9962	
<i>Correlation coeffisien (r)</i>	0,9983	0,9981	
<i>Simpulan</i>	Diterima	Diterima	

beda pengamat akan memberikan kesimpulan yang berbeda terhadap suatu linearitas, untuk menghindari hal tersebut maka digunakan uji linearitas secara statistika dengan mencari nilai F_{hitung} yang dibandingkan dengan nilai F_{tabel} pada tingkat kepercayaan 99% menggunakan data pada kurva yang disajikan pada Tabel 2. Uji linearitas dapat ditentukan dengan mencari nilai F_{hitung} dari perbandingan antara simpangan baku batas atas kurva dan batas bawah dari kurva kalibrasi [9]. Rumus untuk menentukannya adalah sebagai berikut:

$$F_{hitung} = \frac{SD_1^2}{SD_2^2} \dots \dots \dots (1)$$

Nilai F_{hitung} yang diperoleh dibandingkan dengan nilai F_{tabel} pada tingkat kepercayaan 99%, dengan kesimpulan sebagai berikut:

1. Jika $F_{hitung} < F_{tabel}$, garis yang terbentuk adalah regresi linear
2. Jika $F_{hitung} > F_{tabel}$, garis yang terbentuk adalah regresi non-linear

Berdasarkan pengolahan data pada Tabel 2, maka dapat disimpulkan garis yang terbentuk tersebut mutlak merupakan garis regresi linear dan diketahui pula nilai LoL pada Metode Fenat adalah 0,6 mg/L sedangkan nilai LoL pada Metode *Salicylate Test Kit* adalah 0,5 mg/L, yang berarti titik akhir nilai konsentrasi garis regresi ini masih linear pada konsentrasi tersebut. Selain uji linearitas, akurasi kurva kalibrasi perlu dilakukan untuk menjamin kebenaran dari suatu pengujian. Akurasi kurva kalibrasi pada penelitian dilakukan dengan dua cara, yaitu kontinuitas kurva kalibrasi

(*Continuing Calibration Standard, CCS*) dan verifikasi kurva kalibrasi. Pengujian kontinuitas kurva kalibrasi digunakan bertujuan untuk menjamin akurasi kurva kalibrasi standar dilakukan sesaat kurva kalibrasi terbentuk namun sebelum digunakan untuk pengujian contoh lebih lanjut [9]. CCS mempunyai batasan dengan nilai deviasi maksimal 5% dan $\% R = 100 \pm 5\%$, rumusnya adalah sebagai berikut [9]:

$$\%D = \frac{|C_1 - C_2|}{C_1} 100\% \dots \dots \dots (2)$$

Keterangan:

- % D = % deviasi
- C1 = Kadar konsentrasi tengah kurva kalibrasi awal
- C2 = Kadar konsentrasi tengah kurva kalibrasi akhir

Berdasarkan pengolahan data, didapat % deviasi kurva kalibrasi pada Metode Fenat sebesar 3,67% dan % *recovery* sebesar 96,34% sedangkan Metode *Salicylate Test Kit* didapat % deviasi sebesar 1,34% dengan % *recovery* 101,34%, dari pengolahan data yang dihasilkan semuanya memenuhi syarat batas keberterimaan akurasi kurva kalibrasi yaitu dengan % deviasi < 5% dan % *recovery* $100\% \pm 5\%$. Verifikasi kurva kalibrasi dimaksudkan untuk ketertelusuran pengujian dan akurasi kemiringan (*slope*) kurva kalibrasi dengan menggunakan CRM.

$$\% R = \frac{C_{hasil}}{C_{target}} \times 100\% \dots \dots \dots (3)$$

Keterangan:

- % R = hasil uji perolehan kembali (% *Recovery*)
- C_{hasil} = kadar tengah larutan kerja setelah kurva kalibrasi terbentuk
- C_{target} = kadar tengah larutan kerja setelah kurva kalibrasi awal

Tabel 2. Penentuan *Limit of Linierity* (LoL)

Parameter	Metode		Keterangan
	Fenat	<i>Salicylate Test Kit</i>	
F_{hitung}	2,3044	4,722	Syarat keberterimaan: $F_{hitung} < F_{tabel}$, $F_{tabel} = 6,719$
Simpulan	Diterima	Diterima	

Perlakuan ini dilakukan dengan menggunakan bahan acuan bersertifikat dan nilai kadar yang diperoleh harus masuk kedalam nilai rentang ketidakpastian yang tertera dalam sertifikat CRM [9]. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan pada pengujian CRM dari kedua metode didapat hasil pada Tabel 3.

Berdasarkan data pada Tabel 3 dan uji kurva kalibrasi, dapat disimpulkan bahwa kurva kalibrasi pada ke dua metode tersebut merupakan kurva yang dapat dipercaya untuk proses pengujian metode karena memenuhi semua batas keberterimaan.

Penentuan Batas Deteksi dan Kuantitasi

Penentuan IDL ditentukan dengan pengukuran blanko sebanyak 7 kali pengulangan untuk mengevaluasi unjuk kerja instrumen sejauh mana dapat mendeteksi konsentrasi terendah dan juga dapat mencegah adanya kesalahan tipe 1 atau kesalahan positif. Kesalahan ini disebabkan terbacanya sinyal sebagai sinyal respon analitik terhadap analit yang mengakibatkan adanya respon analitik suatu elemen dalam contoh yang sebenarnya tidak ada [10]. Berdasarkan penelitian dan pengolahan data diperoleh hasil pada Tabel 4.

Data pada Tabel 4 menunjukkan bahwa instrumen spektrofotometer UV-VIS U-3010 yang digunakan di laboratorium Pusarpedal dapat mendeteksi konsentrasi terendah dalam metode penentuan amonia berkisar pada konsentrasi 0,0023 mg/L sedangkan instrumen spektrofotometer DR 2800 *portable* dapat mendeteksi konsentrasi terendah dalam metode penentuan amonia berkisar pada konsentrasi 0,0041 mg/L. Berdasarkan nilai tersebut dapat diketahui bahwa penggunaan instrumen spektrofotometer UV VIS U-3010 dalam penentuan konsentrasi sampel yang digunakan di laboratorium Pusarpedal pada penetapan amonia dengan konsentrasi $\geq 0,0023$ mg/L dapat dipercaya sebagai sinyal alat terhadap analit, namun jika konsentrasi $\leq 0,0023$ mg/L sinyal tersebut tidak dipercaya dari analit melainkan dari *noise* dan begitu juga untuk instrumen DR 2800 *portable*.

Pengukuran sampel air sungai dilakukan sebanyak 7 kali pengulangan, data-data pengulangan tersebut dianalisis lebih lanjut dengan uji *Grubb* untuk mengetahui apakah sekumpulan data yang dihasilkan dari pengulangan merupakan data yang seragam atau tidak [10]. Pada Tabel 5 merupakan hasil

Tabel 3. Verifikasi kurva kalibrasi dengan CRM

Parameter	Metode		Keterangan
	Fenat	<i>Salicylate Test Kit</i>	
Rata-rata	7,4	7,436	Syarat keberterimaan:
% Recovery	99,6%	100,08%	Rata-rata = $7,43 \pm 0,9\%$
Simpulan	Diterima	Diterima	% Recovery = $100 \pm 10\%$

Tabel 4. Penentuan *Instrument Detection Limit* (IDL)

Parameter	Metode		Keterangan
	Fenat	<i>Salicylate Test Kit</i>	
Simpangan Baku (SD)	0,0008	0,0014	IDL = $3 \times \text{SD}$
IDL	0,0023	0,0041	

Tabel 5. Grubb's Test

Parameter	Metode		Keterangan
	Fenat	Salicylate Test Kit	
Rata-rata konsentrasi sampel	0,00486	0,006	
Simpangan Baku (SD)	0,0009	0,00115	Batas keberterimaan
Grubb's test 1	0,956 dan 1,267	0,869 dan 1,739	Grubb's test 1 < 2,097
Grubb's test 2	2,223	2,608	Grubb's test 2 < 3,34
Grubb's test 3	0,167 dan 0,334	0,147 dan 0,849	Grubb's test 3 < 0,956
Simpulan	Diterima	Diterima	

Tabel 6. Penentuan Method Detection Limit (MDL)

Parameter	Metode		Keterangan
	Fenat	Salicylate Test Kit	
Konsentrasi target (mg/L)	0,01	0,016	
Rata-rata konsentrasi perolehan kembali (mg/L)	0,0096	0,0137	
Simpangan Baku (SD)			
2/3 nilai Horwitz	0,0015	0,0016	
% RSD	21,5818	20,4446	
% Recovery	15,7955	11,6927	Batas keberterimaan harus memenuhi five point check
S/N	95,7629	85,7743	
MDL	6,33	8,5524	
LoQ	0,005	0,005	
Simpulan	0,0015	0,016	
	Diterima	Diterima	

dari pengolahan data pada Metode Fenat dan Salicylate Test Kit dengan rumus Grubb's test 1, 2 dan 3 pada tingkat kepercayaan 99%.

Berdasarkan Tabel 5, dapat disimpulkan bahwa semua hasil pengulangan sampel tidak terdapat data pencilan dan semua data sesuai karena memenuhi batas keberterimaan. Pengujian ini sangat penting dilakukan, karena jika terdapat data pencilan dan tetap digunakan lebih lanjut, maka dapat mengakibatkan ketidaksesuaian dalam penentuan nilai MDL dan hasil pengujian menghasilkan presisi yang rendah. Limit deteksi metode adalah nilai yang diputuskan secara statistika untuk menetapkan hasil pengukuran suatu zat melalui metode analisis tertentu yang berbeda dengan pembacaan blanko [11]. Penentuan limit deteksi metode bertujuan mengevaluasi kemampuan metode dalam mengkuantitasi analit. Rumus perhitungan limit deteksi metode adalah sebagai berikut:

$$MDL = t_{n-1} \times SD \dots\dots\dots(4)$$

Keterangan:

- MDL = Method Detection Limit
- tn-1 = nilai t tabel dengan tingkat kepercayaan 99%
- SD = Simpangan Baku (Standar Deviasi)

Pemilihan konsentrasi spike sample dilakukan berdasarkan perhitungan dari nilai IDL yang dikalikan 1-5. Berikut pengukuran spike sample untuk penentuan MDL, diperoleh hasil pada Tabel 6.

Berdasarkan Tabel 6, ke dua metode memiliki nilai MDL yang sama, maka ke duanya dapat mendeteksi suatu sampel pada konsentrasi terendah sebesar 0,005 mg/L. Semua pengujian dalam penentuan MDL dilakukan pemeriksaan dengan five point check untuk dapat mengetahui kebenaran dari nilai MDL yang diperoleh, di antaranya adalah [11]:

- a. Uji perolehan kembali (% Recovery) memenuhi batas keberterimaan yang

disyaratkan, yaitu 75% - 120%. Perolehan kembali digunakan untuk menunjukkan galat sistematis dari metode analisis yang digunakan. Berdasarkan data pada Tabel 6, hasil pengujian untuk Metode Fenat memenuhi persyaratannya itu dengan %Recovery 80% - 120% sedangkan untuk Metode *Salicylate Test Kit* memiliki nilai % Recovery sebesar 75% - 100%.

- b. Berdasarkan Tabel 6, S/N yang didapat pada Metode Fenat sebesar 6,3309 dan pada Metode *Salicylate Test Kit* sebesar 8,5524 yang berarti memenuhi batas keberterimaan. Bila S/N kurang dari 2,5, maka hal ini menunjukkan kesalahan acak yang terjadi pada pengujian dan perkiraan presisi yang diharapkan dari sejumlah pengulangan pengujian terlalu tinggi dan menghasilkan MDL yang tinggi. Dalam hal ini, penambahan larutan standar pada sampel harus pada konsentrasi yang lebih tinggi agar dapat meningkatkan signal yang ada. Bila S/N yang diperoleh lebih besar dari 10 maka penambahan larutan standar pada sampel yang terlalu tinggi, oleh karena itu konsentrasi larutan standar yang ditambahkan harus pada konsentrasi sampel yang lebih rendah.

Pemilihan konsentrasi spike dalam penentuan MDL harus sesuai dengan batas keberterimaan, yaitu $10\% \text{ Spike} < \text{MDL} < \text{Spike}$. Berdasarkan pengolahan data, kriteria tersebut memenuhi batas keberterimaan pada Metode Fenat didapat sebesar $0,001 < 0,005 < 0,01$ sedangkan pada Metode *Salicylate Test Kit* didapat sebesar $0,0016 < 0,005 < 0,016$.

Akurasi yang dihasilkan dalam penentuan MDL sangat tergantung dengan konsentrasi target yang digunakan. Bila MDL kurang dari 10% spike, berarti data pengujian memiliki nilai keragaman yang besar dan stabil sehingga akan menyebabkan kesulitan dalam membedakan antara nilai MDL dengan LoQ jadi penentuan MDL harus diulang dengan menggunakan konsentrasi target yang lebih rendah. Bila nilai MDL lebih besar dari spike, maka data pengujian memiliki nilai keragaman yang kecil dan tidak stabil akan menyebabkan kesulitan dalam membedakan antara nilai MDL dengan IDL jadi penentuan MDL harus diulang dengan menggunakan konsentrasi target yang lebih tinggi.

- c. Simpangan baku relatif yang dihasilkan pada Tabel 6 untuk Metode Fenat adalah $15,7955 < 21,5818$ dan Metode *Salicylate Test Kit* menghasilkan simpangan baku sebesar $11,6927 < 20,4446$, nilai tersebut memenuhi batas keberterimaan yaitu tidak boleh melebihi $2/3$ nilai Horwitz.
- d. Berdasarkan Peraturan Pemerintah nomor 82 Tahun 2001 baku mutu untuk senyawa amonia adalah 0,5 mg/L, berdasarkan data pada Tabel 6 dapat disimpulkan bahwa nilai MDL yang dihasilkan lebih kecil dari baku mutu yaitu 0,005 mg/L maka laboratorium dapat menggunakan metode tersebut untuk pengujian parameter kualitas lingkungan. Bila MDL yang dihasilkan lebih besar dari nilai baku mutu lingkungan hidup, maka laboratorium harus mencari metode pengujian lain hingga diperoleh nilai MDL dibawah nilai baku mutu lingkungan hidup.

Penentuan Repeatabilitas, Reprodusibilitas dan Akurasi

Pengulangan pengujian sangat diperlukan dalam penentuan MDL, terdapat dua parameter pengulangan yang dilakukan dalam penelitian ini yaitu penentuan repeatabilitas dan reprodusibilitas. Pengulangan pengujian parameter repeatabilitas atau keterulangan dilakukan dengan pengukuran larutan *spike* sebanyak 7 kali pengulangan oleh satu orang analis, sedangkan pengujian parameter reprodusibilitas atau ketertiruan dilakukan dengan membandingkan pengukuran larutan *spike* sebanyak 7 kali pengulangan yang dilakukan oleh dua analis yang berbeda yang bertujuan untuk melihat variabilitas hasil pengujian terhadap waktu, kondisi akomodasi, sumber daya dan lingkungan. Maka dari itu penentuan MDL harus dalam keadaan reprodusibilitas seperti yang disajikan pada Tabel 7.

Hasil dari pengolahan data pada Tabel 9 menghasilkan nilai repeatabilitas pada Metode Fenat dengan % RSD analis 1 sebesar 15,7955% dan analis 2 sebesar 12,1875%, sedangkan untuk Metode *Salicylate Test Kit* menghasilkan repeatabilitas analis 1 sebesar

11,6927% dan analis 2 sebesar 12,5379%. Nilai tersebut memenuhi batas keberterimaan karena telah memenuhi syarat yaitu tidak boleh melebihi batasan presisi yang dirumuskan oleh persamaan modifikasi Dr. William Horwitz (16% dan 15%) maka dapat disimpulkan kesalahan acak dari proses pengujian tidak mempengaruhi hasil pengukuran [9].

Pengujian reprodusibilitas dilakukan oleh 2 analis yang berbeda dengan tujuan untuk mengetahui kehandalan dan kinerja dari masing-masing analis. Berdasarkan data pengolahan pada Tabel 9 memenuhi syarat batas keberterimaan, yaitu tidak melebihi batasan presisi yang dirumuskan oleh persamaan modifikasi Dr. William Horwitz (21,5% dan 20,5%) dan pada Metode Fenat didapat akurasi sebesar 99,2857% sedangkan pada Metode *Salicylate Test Kit* sebesar 85,3125%. Berdasarkan data yang dihasilkan pada parameter akurasi, maka dapat disimpulkan bahwa pengujian ke dua metode tersebut menunjukkan kedekatan antara hasil penelitian dengan nilai sebenarnya dan memiliki kesalahan sistematik kecil memiliki akurasi yang baik dan memenuhi syarat batas keberterimaan yaitu 75% - 120%.

Tabel 7. Penentuan repeatabilitas, Reprodusibilitas dan Akurasi

Parameter	Metode	
	Fenat	<i>Salicylate Test Kit</i>
<i>a. Repeatability</i>		
Analis 1, %RSD	15,7955%	11,6927%
½ nilai Horwitz	16,1058%	15,2571%
Analis 2, % RSD	12,1875%	12,5379%
½ nilai Horwitz	15,9323%	15,2788%
<i>b. Reproducibility</i>		
% RSD	13,9473%	11,6536%
⅔ nilai Horwitz	21,4631%	20,459%
<i>c. Akurasi</i>		
% R	99,2857%	85,3125%
% Bias	0,7143%	14,6875%
Simpulan	Diterima	Diterima

Pengujian Akurasi (*Trueness Value* dan *Bias*) dan Presisi

Trueness Value yang sering dinyatakan sebagai akurasi merupakan perbandingan antara nilai rerata hasil pengulangan pengujian dengan nilai benar dari bahan acuan bersertifikat yang digunakan, yaitu *CRMs Nutrient* dengan nilai ketidakpastian yang tercantum dalam sertifikat adalah $7,43 \pm 0,9\%$. Berdasarkan pengolahan data didapat hasil pada Tabel 10.

Dilihat dari Tabel 10, dapat disimpulkan bahwa Metode Non Standar *Salicylate Test Kit* dapat dipercaya penggunaannya karena mempunyai akurasi dan presisi yang sangat baik yang ditunjukkan dengan nilai bias kecil.

Pengujian Reprodusibilitas

Faktor-faktor lain yang mempengaruhi parameter reprodusibilitas yaitu terdapat faktor peralatan dengan karakteristik yang berbeda, variasi bahan dan kondisi instrumen, umur pakai alat yang berbeda, pelarut, pereaksi dan bahan lain dengan mutu berbeda.

Berdasarkan hal tersebut, dalam penelitian ini dilakukan pengujian reprodusibilitas dengan menggunakan karakteristik antara dua metode yang berbeda yaitu Metode Standar Fenat dan Metode Non Standar *Salicylate Test Kit* yang bertujuan untuk mengukur keragaman nilai hasil analisa terhadap sampel yang sama dengan peralatan yang berbeda yang dilakukan pada satu laboratorium dalam waktu yang berbeda, sehingga dapat diketahui apakah hasil tersebut berbeda atau tidak. Berdasarkan penelitian dan pengolahan data, didapat hasil pada Tabel 11.

Hasil berdasarkan uji banding pada Tabel 11 menunjukkan bahwa tidak terdapat perbedaan yang jauh antara Metode Non Standar *Salicylate Test Kit* dan Metode Standar Fenat, karena pengujian tersebut memiliki nilai % RSD yang kecil dan juga tidak melebihi dari persamaan Horwitz, yaitu $8,001\% \leq 20,9528\%$. Berdasarkan hal tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa Metode *Salicylate Test Kit* dapat diterima dengan baik sebagai

Tabel 10. Pengujian Akurasi dan Presisi

Parameter	Metode		Keterangan
	Fenat	<i>Salicylate Test Kit</i>	
a. Akurasi			
Rata-rata konsentrasi (mg/L)	7,4	7,436	
% R	99,6%	100,08%	Batas keberterimaan
% Bias	0,004%	0,0008%	%R = $100\% \pm 10\%$
b. Presisi	0,18%	0,29%	
Simpulan	Diterima	Diterima	

Tabel 11. Pengujian Reprodusibilitas

Parameter	<i>Salicylate Test Kit</i>	Metoda Fenat
Rata-rata	0,0123	0,011
Grand Mean		0,0117
Standar Deviasi (SD)		0,0009
% RSD		8,0010
Nilai Horwitz		31,2728
Reproducibility		
% RSD $\leq 2/3$ nilai Horwitz	8,0010	\leq 21,9528
Reproducibility		Diterima

metode untuk penentuan amonia dan juga dapat digunakan untuk kegiatan rutin di laboratorium seperti metode standar fenat.

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, disimpulkan sebagai berikut:

1. Penentuan amonia dengan Metode Standar Fenat berdasarkan SNI 06-6989.30-2005 memiliki linearitas (r) 0,9983, IDL sebesar 0,0023 mg/L, MDL sebesar 0,005 mg/L, LoQ sebesar 0,015 mg/L, akurasi 99,6% dan presisi 0,18%.
2. Penentuan amonia dengan Metode Non Standar *Salicylate Test Kit* berdasarkan Hach memiliki linearitas (r) 0,9981, IDL sebesar 0,0041 mg/L, MDL sebesar 0,005 mg/L, LoQ sebesar 0,016 mg/L, akurasi 100,08% dan presisi 0,29%.
3. Metode Non Standar *Salicylate Test Kit* berdasarkan Hach dapat digunakan sebagai metode standar untuk kegiatan rutin dalam penentuan amonia di laboratorium karena memenuhi semua batas keberterimaan seperti Metode Standar Fenat berdasarkan SNI 06-6989.30-2005.

Daftar Pustaka

- (1) EMDI-BAPEDAL. 1994. Limbah Cair Berbagai Industri di Indonesia; Sumber, Pengendalian dan Baku Mutu. Kementerian Lingkungan Hidup, Jakarta.
- (2) Sucofindo. 1999. Laporan Kandungan Amonia dalam Limbah. PT. Sucofindo, Jakarta
- (3) Radojevic, M. & V.N. Bashkin. 1999. Practical Environmental Analysis. Royal Society of Chemistry, USA.
- (4) Badan Standarisasi Nasional. 2005. Cara Uji Amonia dengan Spektrofotometer secara Fenat SNI 06-6989.30-2005. BSN, Jakarta.
- (5) Nugroho, A., H. Wahyono & S. Fatimah. 2006. Validasi Metode Alat ICP-AES Plasma 40 untuk Pengukuran Unsur Cr, P, Ti. *Urania*. **12**(101): 64-112.
- (6) Merck. 2011. Test Kit. Merck Chemicals, Indonesia.
- (7) Hach. 2007. Salicylate Method 8155. Hach Company, USA.
- (8) Hadi, A. 2007. Pemahaman dan Penerapan ISO/IEC 17025: 2005. PT. Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
- (9) Kementerian Lingkungan Hidup. 2009. Pedoman Pengendalian Mutu Internal Pengujian Parameter Kualitas Lingkungan. KLH, Jakarta.
- (10) Greenberg, A. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st Edition. American Public Health Association, USA.
- (11) Ripp, J. 1996. Analytical Detection Limit Guidance and Laboratory Guide for Determining Method Detection Limit. Wisconsin Department of Natural Resource Laboratory Certification Program, Madison.
- (12) Hadi, A. 2010. Penentuan Batas Deteksi Metode dan Batas Kuantifikasi Pengujian Sulfida dalam Air dan Air Limbah dengan Biru Metilen Secara Spektrofotometri. *Ecolab*. **4**(2): 55-96
- (13) Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001. Tentang Pencemaran Air, Jakarta
- (14) H a c h . 1 9 6 6 . D R / 2 0 0 0 Spectrophotometer Handbook. Hach Company, USA.
- (15) Hach. 2009. DR 2800 User Manual. Hach Company, USA.