

PENENTUAN BATAS DETEKSI METODE (*METHOD DETECTION LEVEL*) DAN BATAS KUANTIFIKASI (*LIMIT OF QUANTITATION*) PENGUJIAN SULFIDA DALAM AIR DAN AIR LIMBAH DENGAN BIRU METILEN SECARA SPEKTROFOTOMETRI

Anwar hadi¹

(Diterima tgl : 1.....; Disetujui tgl :)

ABSTRACT

The method detection limit (MDL) is defined as the constituent concentration that, when processed through the complete method, produce a signal with a 99% probability that is different from blank. The MDL can be achieved by experienced analysts operating well-calibrated instruments on a nonroutine basis. However, level of quantitation (LoQ) is the constituent concentration that produces a signal sufficiently greater than the blank that it can be detected within specified levels by good laboratories during routine operating conditions. Determination of MDL for sulfide using methylene blue method with spectrophotometry according APHA 21st edition, 4500-S2-D, 2005 is 0,01 mg/L and LoQ is 0,02 mg/L. With %RSD = 10,5%, average %R = 95% and MDL < spike level < 10 MDL = 0,01 < 0,02 < 0,1, so the MDL and LoQ is acceptable according to US-EPA requirements.

Keywords: Sulfide, Method Detection Level (MDL,) metile blue, and spectrophotometry

ABSTRAK

Batas deteksi metode didefinisikan sebagai konsentrasi analit yang ditentukan sesuai tahapan metode pengujian secara menyeluruh sehingga menghasilkan signal dengan probabilitas 99% bahwa signal tersebut berbeda dengan blanko. Batas deteksi metode dapat diperoleh ketika dilakukan oleh analis yang kompeten dengan menggunakan peralatan terkalibrasi pada keadaan yang dirancang sedemikian rupa sehingga berbeda dengan kegiatan pengujian rutin. Sedangkan batas kuantifikasi adalah konsentrasi analit yang menghasilkan signal lebih besar dari blanko pada kondisi kegiatan rutin laboratorium. Penentuan MDL untuk sulfida secara biru metilen dengan spektrofotometri sesuai APHA edisi 21 tahun 2005, 4500-S2-D adalah 0,01 mg/L dan LoQ 0,02 mg/L. Dengan %RSD = 10,5%, rerata %R = 95% dan MDL < kadar spike < 10 MDL = 0,01 < 0,02 < 0,1 maka MDL dan LoQ dapat diterima sesuai persyaratan US-EPA.

Kata Kunci: Sulfida, batas deteksi metode, biru metilen dan spektrofotometri

PENDAHULUAN

Untuk mendapatkan validitas data hasil pengujian parameter kualitas lingkungan, maka disamping pengujian dilakukan oleh personil yang kompeten dengan menggunakan peralatan ukur yang telah dikalibrasi dan/atau dicek serta sumber daya laboratorium yang mendukung, juga penggunaan metode yang valid memegang peranan yang sangat penting. Penggunaan metode yang valid, akan dapat mengetahui tingkat akurasi dan presisi dari suatu data hasil pengujian. Bila laboratorium menggunakan metode standar

yang telah dipublikasi dan sudah divalidasi oleh lembaga atau organisasi nasional maupun internasional, maka laboratorium harus melakukan revalidasi atau verifikasi metode tersebut meskipun hanya meliputi aspek-aspek tertentu saja.

Perlu diperhatikan bahwa, setiap laboratorium memiliki kondisi yang berbeda, misalnya sarana akomodasi dan lingkungan pengujian, kompetensi personil, kemampuan peralatan, sehingga kinerja laboratorium yang satu berbeda dengan laboratorium lain dalam

menerapkan metode standar. Verifikasi metode merupakan proses mendapatkan informasi penting untuk menilai kemampuan sekaligus keterbatasan dari suatu penerapan metode pengujian standar di laboratorium. Perlu diperhatikan bahwa revalidasi selalu merupakan keseimbangan antara kemungkinan biaya, resiko dan teknis. Karena itu, hal-hal yang biasanya menjadi bahan pertimbangan dalam melaksanakan revalidasi metoda, antara lain: keterbatasan biaya, waktu, dan personil; kepentingan laboratorium; kepentingan pelanggan; dan diutamakan untuk pekerjaan yang bersifat rutin.

Salah satu parameter yang harus diuji dalam verifikasi metode adalah penentuan batas deteksi metode (method detection level, MDL). MDL merupakan kemampuan sekaligus keterbatasan laboratorium dalam menerapkan suatu metode pengujian tertentu pada kadar rendah metode tersebut. Penentuan batas deteksi bertujuan untuk menghindari penulisan laporan hasil pengujian tidak terdeteksi (not detectable, ND) yang merupakan informasi tidak informatif. Dalam kajian ini, ruang lingkup penentuan batas deteksi metode pengujian ditetapkan untuk parameter sulfida dalam air dan air limbah dengan biru metilen secara spektrofotometri sesuai SNI 6989.70: 2009. Secara prinsip sulfida bereaksi dengan ferri klorida dan dimetil-p-fenilendiamina membentuk senyawa berwarna biru metilen, kemudian diukur pada panjang gelombang 664 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis(1;2).

METODOLOGI

Untuk mendapatkan data MDL yang valid maka

persiapan harus sedemikian rupa sehingga kaidah-kaidah penentuan MDL dan batas keberterimaannya dapat memenuhi syarat. Adapun hal-hal yang harus dipertimbangkan antara lain(3):

1) Personil

Personil yang melakukan penentuan MDL harus memiliki kompetensi berdasarkan pendidikan, pelatihan, serta pengalaman yang sesuai dan/atau keterampilan yang ditunjukkan terkait dengan pengujian parameter sulfida dalam air dan air limbah dengan biru metilen secara spektrofotometri. Sebagai bukti kompetensinya, maka sebelum melakukan penentuan MDL, personil yang bersangkutan harus dievaluasi melalui Analyst Proficiency Test atau Initial Demonstration of Capability for Analyst. Namun hingga saat ini, analyst proficiency test belum merupakan bagian persyaratan dari lembaga sertifikasi personil atau ketentuan ISO/IEC 17025.

2) kondisi akomodasi dan lingkungan pengujian

Kondisi akomodasi dan lingkungan pengujian harus dapat memenuhi persyaratan berdasarkan SNI 6989.70: 2009. Selama melakukan penentuan MDL, kondisi akomodasi dan lingkungan pengujian harus dipantau dan dikendalikan. Rekaman kondisi akomodasi dan lingkungan pengujian sebagaimana penentuan MDL harus dipelihara.

3) Bahan kimia dan bahan habis pakai

Bahan kimia yang meliputi antara lain: reagen, pelarut dan bahan habis pakai yang digunakan untuk penentuan MDL harus memiliki kemurnian tinggi (pro analysis) sedangkan akuades yang digunakan untuk penentuan MDL harus air suling yang tidak mengandung sulfida.

4) Peralatan

Semua peralatan yang digunakan untuk penentuan MDL yang mempunyai pengaruh yang signifikan pada akurasi atau keabsahan hasil harus dikalibrasi dan/atau dicek sebelum mulai digunakan. Peralatan gelas yang digunakan untuk penentuan MDL harus dikalibrasi atau dapat menggunakan peralatan gelas dengan klasifikasi A sebagaimana dalam

Tabel 1.

Sedangkan peralatan utama dan peralatan pendukung yang digunakan untuk penentuan MDL harus dikalibrasi dan/atau dicek sebelum digunakan untuk menjamin kinerja peralatan. Uji kinerja peralatan pendukung dan peralatan utama dilakukan sesuai instruksi manual dari pabrik pembuat peralatan atau sebagaimana dalam Tabel 2.

Tabel 1. : Klasifikasi peralatan gelas⁽⁶⁾

| Peralatan gelas | Volume (mL) | Kesalahan pengukuran (\pm mL) | |
|-----------------|-------------|----------------------------------|--------|
| | | Klas A | Klas B |
| Pipet | 1 | 0,006 | 0,012 |
| | 2 | 0,006 | 0,012 |
| | 5 | 0,01 | 0,02 |
| | 10 | 0,02 | 0,04 |
| Labu Ukur | 50 | 0,05 | 0,10 |
| | 100 | 0,08 | 0,16 |
| | 500 | 0,20 | 0,40 |
| | 1000 | 0,30 | 0,60 |
| Buret | 50 | 0,05 | 0,10 |

Sumber : ASTM E288, E542 dan E694 dalam David Harvey, 2000, *Modern Analytical Chemistry*

Tabel 2. : Uji Kinerja Peralatan Pendukung

| Peralatan | Bagian yang dicek | Bahan/alat yang digunakan | Prosedur | |
|---|--|---|---|--------------------|
| Timbangan analitik | Repeatabilitas, linearitas dan akurasi | Anak timbangan yang terkalibrasi | Kalibrasi meliputi daerah kerja | |
| | Level keseimbangan | | Pastikan level keseimbangan pada posisi yang benar | |
| | Titik nol | | Pastikan timbangan menunjukkan angka nol saat dihidupkan | |
| | Kebersihan | | Pastikan kebersihan timbangan sebelum dan setelah melakukan penimbangan | |
| UV-Visible Spectrophotometer atau Colorimeter | Akurasi panjang gelombang | Filter holmium dan/atau filter didinium | Periksa panjang gelombang daerah UV-Visible dengan maksimum deviasi $\pm 1,00\text{nm}$ | |
| | Akurasi photometric daerah UV | $(60 \pm 0,25)$ mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{L}$ dalam $0,005\text{M}$ H_2SO_4 | λ (nm) | Absorbansi |
| | | | 235 | $0,748 \pm 0,008$ |
| | | | 257 | $0,865 \pm 0,009$ |
| | | | 313 | $0,292 \pm 0,003$ |
| | | | 350 | $0,640 \pm 0,006$ |
| | Akurasi photometric daerah Visible | $20 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{L}$ dalam 1% H_2SO_4 | 600 | $0,688 \pm 0,009$ |
| | | | 650 | $0,224 \pm 0,0045$ |
| | | | 700 | $0,527 \pm 0,0105$ |
| | | | 750 | $0,817 \pm 0,016$ |

Sumber : Maria Csuros, 1995 dan Pedoman KAN No. SR-03 DP.01.17 Januari 2004

Bila persiapan telah dilakukan maka langkah selanjutnya adalah pembuatan kurva kalibrasi awal (preliminary calibration curve) yang didasarkan pada rentang metode pengujian SNI 6989.70-2009 yaitu 0,02 mg S²/L – 1,0 mg S²/L. Idealnya, 10 deret larutan kerja tanpa blanko digunakan untuk pembuatan kurva kalibrasi awal. Buat kurva kalibrasi yang merupakan hubungan antara kadar larutan kerja dengan respon instrumen (absorbansi) serta tentukan persamaan garis regresinya. Jika koefisien korelasi regresi linier (r) $< 0,995$, maka periksa kondisi alat serta ulangi pengukuran deret kadar larutan kerja hingga diperoleh nilai koefisien $r \geq 0,995$ (4). Jika persamaan regresi linear dalam kurva kalibrasi yang terbentuk telah memenuhi batas keberterimaan secara statistika maka tentukan method slope (b) yang diperoleh dari kemiringan kurva kalibrasi.

Untuk menentukan MDL, maka kadar sulfida 0,02 mg S²/L ditambahkan ke dalam sampel (laboratory fortified matrix, LFM) yang memiliki kadar sulfida yang sangat-sangat kecil. Sehubungan dengan hal tersebut, maka terhadap matrik tersebut harus dianalisis terlebih dulu dan dipastikan tidak mengandung sulfida. Jika matrik yang tidak mengandung

sulfida sulit diperoleh, maka dapat diganti dengan air akuades. Dalam hal ini disebut Laboratory Fortified Blank (LFB)(5).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Method Detection Level adalah kadar analyte yang ditentukan sesuai tahapan metode pengujian secara menyeluruh sehingga menghasilkan signal dengan probabilitas 99% bahwa signal tersebut berbeda dengan blanko. Nilai MDL dapat dihitung dengan menggunakan rumus:

$$MDL = t(0.01; n-1)sd \dots \dots \dots (1)$$

Keterangan:

$t(0.01; n-1)$ = tabel t dengan tingkat kepercayaan 99% dan tingkat kebebasan n-1

sd = standar deviasi

Minimum pengujian dalam penentuan MDL adalah 7 kali pengulangan dengan minimum 3 hari yang berbeda, karena itu MDL dapat dintayakan dengan:

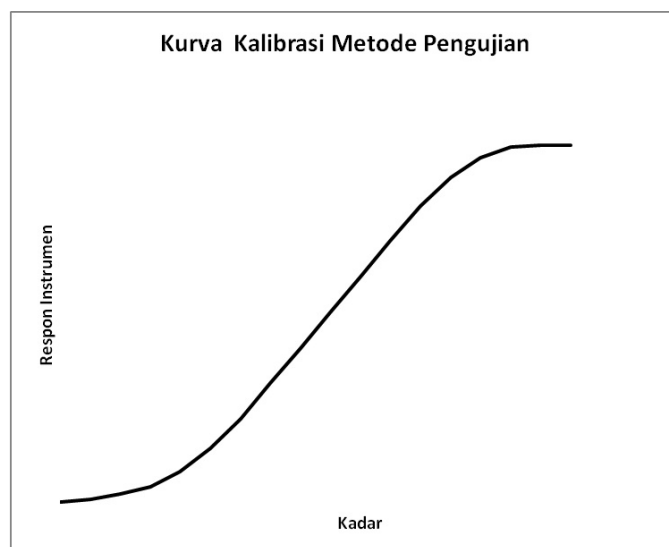
$$MDL = 3,143sd \dots \dots \dots (2)$$

Tabel 3. : Nilai t_{tabel} (*Student's -t*)

| df\p | 0,40 | 0,25 | 0,10 | 0,05 | 0,025 | 0,01 | 0,005 | 0,0005 |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 0,324920 | 1,000000 | 3,077684 | 6,313752 | 12,70620 | 31,82052 | 63,65674 | 636,6192 |
| 2 | 0,288675 | 0,816497 | 1,885618 | 2,919986 | 4,30265 | 6,96456 | 9,92484 | 31,5991 |
| 3 | 0,276671 | 0,764892 | 1,637744 | 2,353363 | 3,18245 | 4,54070 | 5,84091 | 12,9240 |
| 4 | 0,270722 | 0,740697 | 1,533206 | 2,131847 | 2,77645 | 3,74695 | 4,60409 | 8,6103 |
| 5 | 0,267181 | 0,726687 | 1,475884 | 2,015048 | 2,57058 | 3,36493 | 4,03214 | 6,8688 |
| 6 | 0,264835 | 0,717558 | 1,439756 | 1,943180 | 2,44691 | 3,14267 | 3,70743 | 5,9588 |
| 7 | 0,263167 | 0,711142 | 1,414924 | 1,894579 | 2,36462 | 2,99795 | 3,49948 | 5,4079 |
| 8 | 0,261921 | 0,706387 | 1,396815 | 1,859548 | 2,30600 | 2,89646 | 3,35539 | 5,0413 |
| 9 | 0,260955 | 0,702722 | 1,383029 | 1,833113 | 2,26216 | 2,82144 | 3,24984 | 4,7809 |
| 10 | 0,260185 | 0,699812 | 1,372184 | 1,812461 | 2,22814 | 2,76377 | 3,16927 | 4,5869 |
| 11 | 0,259556 | 0,697445 | 1,363430 | 1,795885 | 2,20099 | 2,71808 | 3,10581 | 4,4370 |
| 12 | 0,259033 | 0,695483 | 1,356217 | 1,782288 | 2,17881 | 2,68100 | 3,05454 | 4,3178 |
| 13 | 0,258591 | 0,693829 | 1,350171 | 1,770933 | 2,16037 | 2,65031 | 3,01228 | 4,2208 |
| 14 | 0,258213 | 0,692417 | 1,345030 | 1,761310 | 2,14479 | 2,62449 | 2,97684 | 4,1405 |
| 15 | 0,257885 | 0,691197 | 1,340606 | 1,753050 | 2,13145 | 2,60248 | 2,94671 | 4,0728 |

Pengulangan pengujian dilakukan dalam rentang waktu minimal 3 hari bertujuan untuk melihat variabilitas hasil pengujian terhadap waktu serta kondisi akomodasi dan lingkungan yang berbeda. Selain itu hal ini dimaksudkan, bahwa penentuan MDL harus dalam keadaan reproduibilitas.

Untuk menentukan nilai spike yang dibutuhkan dalam penentuan MDL maka secara teoritis, perkiraan perbandingan hubungan antara IDL : LoD : MDL : LoQ = 1 : 2 : 4 : 10 yang diilustrasikan sebagaimana dalam Gambar 1 dibawah ini dapat digunakan sebagai pertimbangan.

**Gambar 3.** *Windrose* Kondisi Udara

Sehubungan dengan metode pengujian kadar sulfida sesuai SNI 6989.70-2009 mencantumkan batas rendah pengujian (LoQ) yaitu $0,02 \text{ S}^2/\text{L}$ dan dengan mempertimbangkan perbandingan antara MDL : LoQ = 4 : 10, maka informasi ini dapat digunakan untuk menentukan estimasi MDL yaitu:

$$\text{estimasi} \cdot \text{MDL} = \frac{4}{10} \text{LoQ} = 0,4\text{LoQ} \dots\dots\dots(3)$$

jadi,

estimasi

$$\text{MDL} = 0,4(0,02) = 0,008 \text{ mg/L}$$

Sehubungan dengan MDL merupakan perkiraan batas terendah dari suatu kurva kalibrasi, maka faktor pengali 1 - 5 digunakan sebagai pertimbangan agar kadar analit yang ditambahkan (the spike level) mampu menghasilkan signal. Signal tersebut harus dapat dibedakan dengan background noise dari instrumen namun tidak diperkenankan terlalu tinggi sehingga the signal to noise ratio (S/N) yang diperoleh dapat diterima secara statistika yaitu 2,5 - 10.

sehingga:

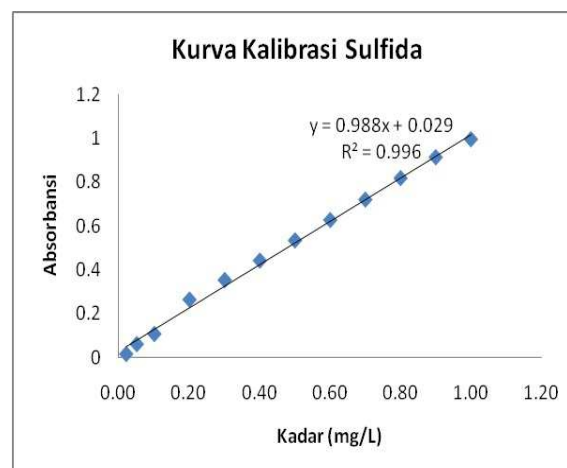
$$0,4 \text{ LoQ} (1 - 5) = (0,4 - 2) \text{ LoQ} \dots\dots\dots(4)$$

Dengan demikian kadar spike yang harus ditambahkan berkisar pada rentang kadar sulfida $0,008 \text{ mg S}^2/\text{L}$ - $0,04 \text{ mg S}^2/\text{L}$. Rentang kadar yang diperoleh dapat digunakan sebagai dasar pembuatan larutan kerja sulfida dan dapat ditambahkan ke dalam matrik sebagai laboratory fortified matrix (LFM). Penambahan (spike) larutan kerja ke matrik harus mempertimbangkan bahwa matrik tersebut memiliki kadar sulfida yang sangat-sangat kecil, karena itu terhadap

matrik tersebut harus dianalisis terlebih dulu dan dipastikan tidak mengandung sulfida. Dengan mempertimbangkan hal-hal tersebut, maka larutan kerja dengan kadar $0,02 \text{ mg S}^2/\text{L}$ ditambahkan (spike) ke matrik yang memiliki kadar sulfida sangat-sangat kecil dan dianalisis sesuai tahapan SNI 6989.70-2009. Dengan menggunakan kurva kalibrasi awal sebagaimana Tabel 3 dan Gambar 2 maka dapat diperoleh hasil seperti dalam Tabel 4.

Tabel 4: Kurva kalibrasi awal kadar sulfida dalam air

| No | Kadar (mg/L) | Absorbansi |
|------------------------|--------------|------------|
| 1 | 0,02 | 0,017 |
| 2 | 0,05 | 0,062 |
| 3 | 0,10 | 0,108 |
| 4 | 0,20 | 0,265 |
| 5 | 0,30 | 0,354 |
| 6 | 0,40 | 0,443 |
| 7 | 0,50 | 0,535 |
| 8 | 0,60 | 0,628 |
| 9 | 0,70 | 0,721 |
| 10 | 0,80 | 0,819 |
| 11 | 0,90 | 0,914 |
| 12 | 1,00 | 0,996 |
| Method slope (b) | | 0,988 |
| Intercept (a) | | 0,029 |
| Koefisien korelasi (r) | | 0,998 |



Gambar 2: Kurva kalibrasi sulfida

Tabel 5: Hasil pengujian sulfida

| Hari | Absorbansi | $Kadar = \frac{Absorbansi}{Method\ Slope} (mg/L)$ | $\%R = \frac{Hasil}{Target} . 100\%$ |
|-----------------------------|------------|---|--------------------------------------|
| Pertama | 0,017 | 0,0172 | 86 |
| Pertama | 0,018 | 0,0183 | 91 |
| Pertama | 0,019 | 0,0193 | 96 |
| Pertama | 0,017 | 0,0172 | 86 |
| Kedua | 0,021 | 0,0213 | 106 |
| Kedua | 0,022 | 0,0223 | 112 |
| Kedua | 0,017 | 0,0172 | 86 |
| Ketiga | 0,021 | 0,0213 | 106 |
| Ketiga | 0,017 | 0,0172 | 86 |
| Ketiga | 0,018 | 0,0183 | 91 |
| Rerata (x) | | 0,0190 | 95 |
| Standar deviasi (sd) | | 0,0020 | |
| %RSD = (sd/x)100% | | 10,5 | |
| S/N = x/sd | | 9,6 | |
| MDL = 2.82sd | | 0,01 | |
| LoQ = 10sd | | 0,02 | |

Sumber : SNI 6989.70-2009 - Lampiran C

MDL dapat diterima bila data hasil pengulangan pengujian memenuhi batas keberterimaan sebagai berikut (7;8;9;10;11;12;13;14):

- 1) simpangan baku relatif yang dinyatakan dalam prosentase (relative standard deviation, %RSD) yang merupakan perbandingan antara simpangan baku dengan rerata hasil pengulangan pengujian harus memenuhi batasan keberterimaan yang disyaratkan yaitu tidak boleh melebihi $0.67x^{2^{1-0,5\log C}}$ (Tabel 5). Secara matematika dapat dirumuskan sebagai berikut.

$$\%RSD = \frac{sd}{\bar{x}} . 100\% < (0,67) 2^{1-0,5\log C} \dots\dots\dots(5)$$

Minimal satu blanko metode (method blank) harus dianalisis dalam penentuan MDL sebagai kontrol kontaminasi. Selain itu, blanko metode sangat penting sebagai pengendalian mutu untuk menentukan validitas hasil MDL. Idealnya, nilai kadar blanko mendekati nol atau sangat-sangat kecil dan nilai ini dapat digunakan sebagai pengurang hasil pengujian spike. Bila nilai kadar blanko ditemukan cukup besar maka pengujian dalam penentuan MDL harus diulang.

Tabel 6: Hasil Perhitungan %RSD berdasarkan persamaan Horwitz

| Analit (100%) | Rasio Analit | Unit | Batasan maksimum $\%RSD = 0.67 \times 2^{1-0.5 \log C}$ |
|---------------|--------------|---------|--|
| 100 | 1 | 100% | 1,34 |
| 10 | 10^{-1} | 10% | 1,89 |
| 1 | 10^{-2} | 1% | 2,68 |
| 0,1 | 10^{-3} | 0,1% | 3,79 |
| 0,01 | 10^{-4} | 100 ppm | 5,36 |
| 0,001 | 10^{-5} | 10 ppm | 7,58 |
| 0,0001 | 10^{-6} | 1 ppm | 10,72 |
| 0,00001 | 10^{-7} | 100 ppb | 15,16 |
| 0,000001 | 10^{-8} | 10 ppb | 21,44 |
| 0,0000001 | 10^{-9} | 1 ppb | 30,32 |

Sumber : Guidelines for validation of analytical methods for non-agricultural pesticide active ingredients and product

2) Uji perolehan kembali (recovery test, %R) yang merupakan perbandingan nilai terukur dengan nilai target yang diperoleh dari hasil pengujian harus memenuhi batasan keberterimaan yang disyaratkan tidak boleh melebihi Tabel 5. Secara matematika %R dapat dirumuskan sebagai berikut.

$$\%R = \frac{\text{Nilai terukur}}{\text{Nilai target}} \cdot 100\% \dots\dots\dots(6)$$

Tabel 7: Penentuan batasan awal %R

| Kadar (unit) | Batasan maksimum %R |
|-----------------|---------------------|
| 100% | 98 - 101 |
| 10% | 95 - 102 |
| 1% | 92 - 105 |
| 0,1% | 90 - 108 |
| 0,01% (100 ppm) | 85 - 110 |
| 10 ppm | 80 - 115 |
| 1 ppm | 75 - 120 |
| 10 ppb | 70 - 125 |

Sumber : AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals

3) The signal to noise ratio (S/N) yang dinyatakan dalam perbandingan antara rerata hasil pengulangan pengujian dengan simpangan baku harus berkisar antara 2,5 – 10. S/N merupakan evaluasi kesalahan acak (random error) yang terjadi pada pengujian tertentu dan perkiraan presisi yang diharapkan dari sejumlah pengulangan pengujian.

Bila S/N kurang dari 2,5 maka hal ini menunjukkan kesalahan acak yang terjadi dalam pengulangan pengujian terlalu tinggi dan menghasilkan MDL yang tinggi. Dalam hal ini, penambahan analit ke sampel (spike) harus pada kadar yang lebih tinggi agar dapat meningkatkan signal yang ada. Namun sebaliknya, jika S/N lebih besar dari 10 maka penambahan kadar analit ke sampel (spike) biasanya terlalu tinggi, karena itu kadar analit yang ditambahkan harus pada kadar yang lebih rendah. Secara matematika S/N dapat

dirumuskan sebagai berikut:

$$S/N = \frac{\bar{x}}{sd} = 2,5 - 10 \dots\dots\dots(7)$$

- 4) Pemilihan kadar spike dalam penentuan MDL harus sedemikian rupa sehingga hasil yang diperoleh memenuhi batas keberterimaan sebagai berikut:

$$MDL < \text{kadar spike} < 10MDL \dots\dots\dots(8)$$

Presisi yang dihasilkan dalam penentuan MDL sangat tergantung dengan kadar spike yang digunakan, karena itu MDL yang dihasilkan harus lebih besar dari 1/10 dari kadar spike. Bila kadar spike melebihi 10 kali MDL maka hal ini berarti bahwa kadar spike terlalu tinggi sehingga penentuan MDL harus diulang dengan menggunakan kadar spike yang lebih rendah. Namun sebaliknya, jika MDL yang dihasilkan lebih besar dari kadar spike yang digunakan maka hal ini berarti bahwa secara statistika sulit dibedakan antara kadar spike dengan blanko dan presisi yang dihasilkan sangat jelek. Karena itu, kadar spike yang terlalu rendah dalam penentuan MDL harus diulang dengan menggunakan kadar spike yang lebih tinggi.

- 5) Bila secara statistika MDL yang dihasilkan telah memenuhi batas keberterimaan maka MDL tersebut harus dibandingkan dengan nilai baku mutu lingkungan hidup. Jika MDL yang dihasilkan lebih kecil dari nilai baku mutu lingkungan hidup maka laboratorium dapat menggunakan metode tersebut untuk pengujian parameter kualitas lingkungan. Namun, bila MDL yang dihasilkan lebih besar dari nilai baku mutu lingkungan hidup maka laboratorium harus mencari metode pengujian lainnya hingga diperoleh nilai MDL dibawah nilai baku mutu lingkungan hidup.

Batas kuantifikasi (level of quantification, LoQ atau minimum quantitation level, MQL) merupakan kadar analit yang menghasilkan signal lebih besar dari blanko pada kondisi kegiatan rutin laboratorium. LoQ ditentukan sesuai persamaan:

$$LoQ = 3,18 MDL = 3,18(3,143 sd) = 10sd \dots\dots(15)$$

Dengan menggunakan persamaan (15) tersebut diatas maka nilai LoQ diperoleh:

$$LoQ = 10(0,0020) = 0,02 \text{ mg/L}$$

Dengan membandingkan batas keberterimaan dengan hasil yang diperoleh maka penentuan MDL dapat disimpulkan sebagaimana dalam Tabel 8.

Tabel 8: Batas keberterimaan penentuan MDL dan LoQ sulfida

| Persyaratan | Hasil | Kesimpulan |
|-------------------------------|-------------|------------|
| 1) %RSD \approx 19,5 | 10,5% | Memenuhi |
| 2) %R \approx 75% - 120% | 95% | Memenuhi |
| 3) S/N = 2,5 - 10 | 9,6 | Memenuhi |
| 4) MDL < kadar spike | 0,01 < 0,02 | Memenuhi |
| 5) Kadar spike < 10MDL | 0,02 < 0,1 | Memenuhi |
| 6) MDL < baku mutu lingkungan | 0,01 < 0,3* | Memenuhi |

Catatan: (*) Lampiran Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor: 09 Tahun 2007 Tentang Baku Mutu Limbah Bagi Usaha dan/atau Kegiatan Industri Rayon

KESIMPULAN

Penentuan batas deteksi bertujuan untuk menghindari penulisan laporan hasil pengujian tidak terdeteksi (not detectable, ND) yang merupakan informasi tidak informatif. Selain itu, penentuan batas deteksi merupakan kemampuan sekaligus keterbatasan laboratorium dalam menerapkan suatu metode pengujian tertentu pada kadar rendah metode tersebut.

Sehubungan dengan hal tersebut, penentuan batas deteksi metode pengujian parameter sulfida dalam air dan air limbah dengan biru metilen secara spektrofotometri sesuai SNI 6989.70: 2009 diperoleh 0,01 mg/L sedangkan batas kuantifikasi adalah 0,02 mg/L. Bila hal ini dibandingkan dengan rentang metode pengujian yang tercantum dalam SNI 6989.70-2009 yaitu 0,02 mg S₂-/L – 1,0 mg S₂-/L maka dapat disimpulkan bahwa penentuan batas deteksi metode (MDL) dan batas kuantifikasi (LoQ) sulfida dalam air dan air limbah dengan biru metilen secara spektrofotometri memenuhi batas keberterimaan.

Bila MDL dan LoQ telah memenuhi batas keberterimaan secara statistika maka batasan ini dapat digunakan sebagai acuan laporan hasil pengujian sebagai berikut:

- 1) hasil pengujian contoh uji diatas nilai LoQ maka laporan harus mencantumkan nilai estimasi ketidakpastian sehingga laporan hasil pengujian lebih terkuantitatif (laporan = $x \pm u_{95\%}$);
- 2) bila hasil pengujian contoh uji berada diatas MDL namun dibawah LoQ ($MDL < x < LoQ$) maka hasil pengujian dilaporkan tanpa estimasi ketidakpastian (laporan = x);

- 3) jika hasil contoh uji dibawah MDL maka laboratorium dapat melaporkan $< MDL$ namun laboratorium harus tetap mencantumkan nilai MDL.

DAFTAR PUSTAKA

- 1) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st edition, 4500-S₂-D, 2005, American Public Health Association (APHA), Washington DC USA;
- 2) Standar Nasional Indonesia, 2009, SNI 6989.70:2009 Air dan air limbah – Bagian 70: Cara uji sulfide dengan biru metilen secara spektrofotometri;
- 3) International Standards for Organization/International Electrotechnical Commission (ISO/IEC) 17025, 2005, General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories, ISO, Switzerland.
- 4) Hadi, Anwar, 2009, Pedoman Pengendalian Mutu Internal Pengujian Parameter Kualitas Lingkungan”, Asdep Stanteksih KLH.
- 5) Csuros, Maria, 1994, Environmental Sampling and Analysis for Technicians, Lewis Publishers, USA.
- 6) Harvey, David, 2000, Modern Analytical Chemistry, The McGraw-Hill, USA
- 7) Anonim, 1996, Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits, Wisconsin Department of Natural Resources, Laboratory Certification Program,

- PUBL-TS-056-96 <http://www.dnr.state.wi.us/org/es/science/lc/OUTREACH/-Publications/LOD%20Guidance%20Document.pdf> (17 September 2010);
- 8) AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, http://www.aoac.org/dietsupp6/Dietary-Supplement-web-site/slv_guidelines.pdf (17 September 2010);
 - 9) Validation: An invisible Component of Measurement, <http://www.aoac.org/dietsupp6/Dietary-Supplement-web-site/HorwitzValid.pdf> (17 September 2010);
 - 10) Harmonized Guidelines for Single laboratory Validation of Methods of Analysis (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, Pp. 835–855, 2002 <http://www.Iupac.Org/Publications/Pac/2002/Pdf/7405x0835.Pdf> (7 September 2010)
 - 11) Guidelines For Validation Of Analytical Methods For Non-Agricultural Pesticide Active Ingredients And Products <http://www.hse.gov.uk/biocides/copr/pdfs/validation.pdf> (27 September 2010);
 - 12) Ricard Boqué, Alicia Maroto, Jordi Riu and F. Xavier Rius, 2002, Validation of Analytical Methods, Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry University Rovira i Virgili Pl. Imperial Tàrraco, 1, 43005-Tarragona, Spain, Grasas y Aceites 128 Vol. 53. Fasc. 1 (2002), 128-143 <http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/295/297> (15 September 2010);
 - 13) Douglas Chesher, Evaluating Assay Precision Department of Clinical Biochemistry, Pacific Laboratory Medicine Services, Royal North Shore Hospital, St Leonards NSW 2065, Australia. www.aacb.asn.au/files/cbr_articles/ CBR29_S_pgS23.pdf (15 September 2010);
 - 14) Appendix B to part 136 - definition and procedure for the determination of the method detection limit - revision 1.11