

Verification of determination of phosphate (PO_4^{3-}) method in domestic wastewater using the ascorbic acid method with uv-vis spectrophotometer

Verifikasi metode penentuan fosfat (PO_4^{3-}) pada air limbah domestik menggunakan metode asam askorbat dengan spektrofotometer uv-vis

Qonita Lufiana, Moh. Syaiful Arief1, Aman Sentosa Panggabean1

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman, Samarinda, Indonesia

E-mail: amanspanggabean@yahoo.com

Abstract: *The research about the verification of determination of phosphate (PO_4^{3-}) method in domestic wastewater using the ascorbic acid method with UV-Vis spectrophotometer at PT Global Environment Laboratory Samarinda has been done. The determination of phosphate (PO_4^{3-}) in domestic wastewater samples refers to SNI 06-6989.31-2005. Some important parameters about the verification of the measurement method such as: determination of the value of correlation coefficient measurement, precision, accuracy, LOD and LOQ has been carried out. The result of the research shows that the linearity of the measurement is very good, shown with the correlation coefficient value was 0.9976. The LOD and LOQ values were 0.0281 mg/L and 0.1221 mg/L, respectively. The precision of this method shown as coefficient variance of Horwitz was 3.1242% and the accuracy of the research as a recovery percentage was 89.2-102.68%, indicating that the ascorbic acid method can be used for analysis of phosphate (PO_4^{3-}) in domestic wastewater.*

Keywords: *phosphate (PO_4^{3-}); ascorbic acid; verification method*

Abstrak: Penelitian tentang verifikasi metode penentuan fosfat (PO_4^{3-}) pada air limbah domestik dengan metode asam askorbat menggunakan spektrofotometer UV-Vis di PT Global Environment Laboratory telah dilakukan. Penentuan fosfat (PO_4^{3-}) pada sampel air limbah domestik mengacu pada SNI 06-6989.31-2005. Beberapa parameter penting tentang verifikasi metode pengukuran yang meliputi: penentuan nilai koefisien korelasi pengukuran, akurasi, presisi, LOD dan LOQ telah dilakukan. Hasil penelitian menunjukkan linearitas pengukuran sangat baik ditunjukkan dari nilai koefisien korelasi sebesar 0,9976. Nilai LOD dan LOQ secara berturut-turut adalah 0,0281 mg/L dan 0,1221 mg/L. Presisi metode dinyatakan sebagai koefisien variansi Horwitz adalah 3,1242% dan akurasi penelitian sebagai persen perolehan kembali adalah 89,2-102,68%. Hasil ini menunjukkan metode asam askorbat dapat digunakan untuk analisa fosfat (PO_4^{3-}) dalam air limbah domestik.

Kata Kunci: fosfat (PO_4^{3-}); asam askorbat; verifikasi metode

PENDAHULUAN

Limbah adalah hasil buangan aktivitas manusia yang sudah tidak bernilai baik secara fisik, kimia maupun secara biologi. Air limbah yang mengandung bahan berbahaya dapat menimbulkan kerusakan benda atau bangunan, menimbulkan bau busuk, membahayakan kesehatan manusia dan merusak keindahan atau estetika (Sugiharto, 2008). Jika tidak diolah maka limbah tersebut akan menimbulkan berbagai macam penyakit, merusak lingkungan dan menimbulkan bau yang tidak sedap akibat diuraikan oleh mikroorganisme.

Salah satu senyawa yang terdapat dalam limbah yaitu fosfat. Dalam perairan, fosfat ditemukan dalam bentuk ortofosfat (*inorganic phosphate, orthophosphate*). Fosfat dapat berasal dari detergen dalam limbah

atau air buangan penduduk dan juga limbah yang dihasilkan oleh pertambangan batubara (Kusuma et al., 2015). Berdasarkan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 82 Tahun 2001, tentang pengelolaan kualitas air dan pengendalian pencemaran air, nilai ambang batas baku mutu fosfat adalah 0,2 mg/L untuk kelas satu dan kelas 2, 1 mg/L untuk kelas 3, dan 5 mg/L untuk kelas 4.

Beberapa metode telah digunakan untuk menentukan jumlah fosfat dalam berbagai sampel, diantaranya metode *stannous chloride, vanadomolybdophosphoric acid, ascorbic acid* (asam askorbat), *automated ascorbic acid reduction*, dan *flow injection analysis* (FIA). Metode asam askorbat memiliki kelebihan yaitu mudah dalam preparasi sampel, praktis, murah dan cocok digunakan dalam analisis air permukaan dengan limit deteksi 10 µg P/L (Kusumaningtyas dan Purnama, 2017). Sementara kelemahan dari metode asam askorbat ini, pengukuran tidak dapat digunakan untuk penentuan jumlah fosfat dalam jumlah kecil (*trace of analysis*), disebabkan keterbatasan dari limit deteksi pengukuran (Kusuma et al., 2015).

Untuk mengetahui kinerja peralatan uji dan memastikan bahwa metode pengukuran yang digunakan memberikan hasil yang dipercaya, maka validasi/verifikasi harus dilakukan (Riyanto, 2014). Pengembangan validasi dan verifikasi metode telah banyak dikembangkan khususnya di Laboratorium kimia Analitik FMIPA Universitas Mulawarman, bekerjasama dengan beberapa lembaga penelitian milik pemerintah dan industri-industri yang berada di propinsi Kalimantan Timur, yang memiliki laboratorium pengujian yang memadai dan tersertifikasi. Dilaporkan beberapa penelitian seperti validasi penentuan Mn (Napitupulu et al., 2019) dan Cd(II) (Panggabean et al., 2019) dalam oli lubrikan dengan AAS di PT. Badak NGL Bontang, validasi metode penentuan benzene, toluena dan xilena pada sampel udara dan tanah menggunakan kromatografi gas di Balai K3 Samarinda (Panggabean et al., 2019), penentuan florin (F⁻) pada batubara dengan metode spektrofotometer visibel (Adha et al., 2017), dan pengembangan metode rapid tes dalam penentuan Inherent Moisture dan total sulphur yang dibandingkan dengan metode standard ISO (Destiana et al., 2017). Hal ini menunjukkan bahwa validasi metode sangat penting dilakukan di laboratorium yang sudah terstandarisasi dengan baik.

Verifikasi merupakan metode analisis dengan metode standar yang bertujuan untuk memastikan bahwa analisis dapat menerapkan metode analisis dengan baik dan dapat menjamin mutu hasil pengujian (Riyanto, 2014). Berdasarkan uraian diatas, perlu dilakukan penelitian verifikasi metode penentuan fosfat (PO₄³⁻) dalam air limbah domestik di *PT Global Environment Laboratory* Samarinda. Pengujian fosfat dalam air limbah mengacu pada SNI 06.6989.31-2005, menggunakan metode asam askorbat dan diukur dengan spektrofotometri UV-Vis. Penelitian ini bertujuan untuk memverifikasi kinerja analitik pengukuran seperti: linearitas, Limit deteksi (LOD), Limit kuantisasi (LOQ) presisi dan uji akurasi dapat memberikan hasil yang baik, sehingga dapat diterapkan dalam penentuan fosfat (PO₄³⁻) dalam air limbah domestik sebagai pengujian rutin.

METODE

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Spektrofotometri UV-Vis Shimadzu UV-1900, peralatan gelas seperti pipet mikro, labu Erlenmeyer, labu ukur, pipet volume, pipet tetes, gelas ukur, corong, timbangan digital FS-AR210 Fujitsu, lemari asam, spatula, batang pengaduk, jerigen dengan bahan *polypropylene, polyethylene* atau PET.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah air limbah, aquabidest, H₂SO₄, ammonium molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), kalium antimonil ttrat (K(SbO)C₄H₄O₆·12H₂O), asam askorbat (C₆H₈O₆) Merk kGaA Darmstadt kualitas p.a. Diambil 2 mL larutan standar fosfat 500 ppm. Dimasukkan larutan ke dalam labu takar 100 mL. Ditambahkan *aquadest* hingga tanda tera lalu dihomogenkan. Diambil 0 mL, 2 mL, 4 mL, 8 mL dan 10 mL larutan standar fosfat 10 ppm. Dimasukkan larutan ke dalam labu takar 100 mL. Ditambahkan *aquabidest* hingga tanda tera lalu dihomogenkan. Akan didapatkan larutan seri standar 0,0 ppm, 0,2 ppm, 0,4 ppm, 0,8 ppm dan 1,0 ppm fosfat.

Diambil 50 mL larutan standar fosfat dengan berbagai konsentrasi 0,0 ppm, 0,2 ppm, 0,4 ppm, 0,8 ppm dan 1,0 ppm. Dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 50 mL. Ditambahkan 8 mL pereaksi fosfat yang berupa larutan campuran berupa ammonium molibdat, H₂SO₄ 5N, kalium antimonil ttrat dan asam askorbat 0.1 N. Didiamkan selama 10-30 menit. Absorbansinya diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 820-880 nm, lalu ditentukan panjang gelombang maksimum pengukuran.

Verifikasi Metode

Uji Linearitas

Disiapkan larutan blanko dan larutan standar dengan konsentrasi 0,0 ppm; 0,2 ppm; 0,4 ppm; 0,8 ppm; dan 10 ppm. Absorbansinya diukur dengan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 880 nm, lalu dicatat nilai absorbansinya.

Uji Limit Deteksidan Limit Kuantisasi

Batas deteksi dan batas kuantitas ditentukan dengan mengukur konsentrasi dan absorbansi dari blanko sebanyak 10 kali ulangan. Kemudian dihitung dengan rumus berikut:

$$LOD = X + 3 Sb \tag{1}$$

$$LOQ = X + 10 Sb \tag{2}$$

Keterangan :

X = konsentrasi rata-rata

Sb = simpangan baku

Uji Akurasi

Disiapkan larutan *spike* dan larutan sampel yang telah dipreparasi dengan cara disaring. Selanjutnya dianalisa dengan menggunakan spektrofotometri UV-Vis, serta dicatat nilai absorbansi dan konsentrasi larutan *spike* dan sampel. Pembacaan absorbansi dan konsentrasi pada masing-masing larutan sebanyak lima kali pengulangan.

Uji Presisi

Disiapkan larutan sampel yang telah disaring. Kemudian dilakukan pembacaan absorbansi dan konsentrasi pada masing-masing larutan, dilakukan sebanyak tujuh kali pengulangan. Hasil yang diperoleh dicatat. Lalu dihitung hasil uji presisi.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n - 1}} \tag{3}$$

$$\% CV = \frac{SD}{x} \times 100\% \tag{4}$$

$$\% CV \text{ Horwitz} = (2^{1-0,5 \times (\log(C \times 10^{-6}))}) \tag{5}$$

Keterangan:

SD adalah standar deviasi

xi adalah kadar sampel

x adalah rata-rata sampel

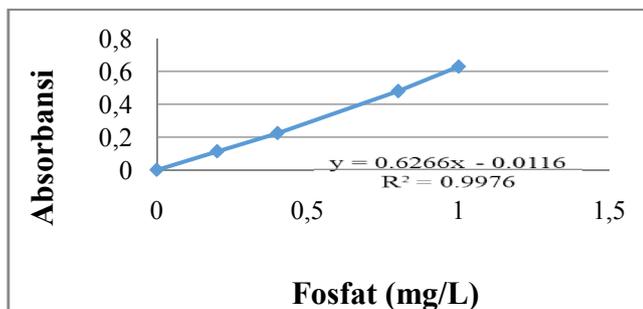
n adalah jumlah pengulangan

c adalah konsentrasi rata-rata analit

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Linearitas

Kurva kalibrasi ditentukan dengan mengukur absorbansi dari larutan seri standar yang konsentrasinya diatur meningkat menurut deret ukur. Linearitas diperoleh dengan memplotkan absorbansi terukur dengan konsentrasi larutan seri standar (Pangabean et al., 2018).



Gambar 1. Kurva Kalibrasi Standar Fosfat (PO₄³⁻)

Dari hasil pengukuran diperoleh persamaan garis linear (linearitas) yang nantinya akan digunakan untuk menentukan konsentrasi analit di dalam sampel (Harmita, 2004). Hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 1. Berdasarkan Gambar 1, didapatkan persamaan regresi $y = 0.6266x - 0.0116$ dengan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9976. Nilai koefisien korelasi memenuhi batas keterimaan yang telah ditentukan dalam SNI 06-6989.31-2005 yaitu nilai $r \geq 0,97$. Sehingga dapat dikatakan bahwa hasil data linearitas dinyatakan valid dan metode ini dapat memberikan hasil uji yang proporsional.

Uji Limit Deteksi dan Limit Kuantisasi

Limit deteksi (LOD) menyatakan massa minimum terkecil atau konsentrasi dari suatu analit dalam sampel yang masih dapat dideteksi oleh detektor suatu alat ukur (*instrument*), sedangkan Limit kuantisasi (LOQ) menyatakan konsentrasi terkecil analit dalam sampel yang masih memenuhi kriteria presisi dan akurasi (Harmita, 2004; Miller dan Miller, 2005).

Dari hasil pengukuran diperoleh nilai limit deteksi (LOD) adalah 0,0282 mg/L, sedangkan nilai limit kuantisasi (LOQ) adalah 0,1221 mg/L. Dari hasil uji tersebut menunjukkan bahwa pada konsentrasi 0,0282 mg/L, merupakan konsentrasi terkecil suatu sampel yang masih dapat dideteksi oleh sistem detektor spektrofotometer UV-Vis dan pada konsentrasi 0,1221 mg/L adalah konsentrasi terendah dari analit dalam sampel yang dapat diukur dengan tingkat akurasi dan presisi yang dapat diterima. Sehingga dapat diaplikasikan secara lengkap berdasarkan SNI 06.6989.31-2005 dengan kondisi pengujian yang disepakati dilaboratorium.

Uji Presisi

Sampel yang digunakan untuk uji presisi yaitu sampel air yang berasal dari limbah domestik. Menurut (Harmita, 2004; Panggabean et al., 2018), hasil presisi dapat dikatakan baik jika nilai $\% RSD \leq 2/3 CV$ Horwitz. Pengukuran presisi dilakukan sebanyak 7 kali pengulangan pada kondisi yang sama terhadap sampel air limbah domestik menggunakan spektrofotometri UV-Vis.

Berdasarkan hasil pengukuran nilai presisi, diperoleh nilai SD adalah 0,0007, nilai RSD (*relative standard deviation*) adalah 0,216 dan nilai $2/3 CV$ Horwitz adalah 3,1242. Hasil pengukuran menunjukkan nilai RSD lebih kecil dibandingkan dengan nilai $2/3 CV$ Horwitz, sehingga nilai uji tersebut menunjukkan hasil presisi yang baik.

Uji Akurasi

Akurasi (ketepatan) merupakan suatu besaran yang menyatakan kedekatan hasil pengukuran dengan hasil sebenarnya (standar). Menurut Riyanto (2014), akurasi dinyatakan sebagai $\% recovery$ atau persentase perolehan kembali analit yang ditambahkan. Pada penelitian ini, akurasi ditentukan dengan mengukur sampel yang ditambahkan dengan larutan standar 0,5 mg/L.

Berdasarkan hasil pengukuran, diperoleh nilai $\% recovery$ (persentase perolehan kembali) pada rentang 89,2-102,68%. Hasil pengukuran suatu metode dapat dikatakan valid apabila nilai perolehan kembali dari suatu standar berada diantara 80-110% (Harmita, 2004; Riyanto, 2014), sehingga hasil pengukuran ini menunjukkan tingkat akurasi yang baik.

SIMPULAN

Berdasarkan hasil pengukuran yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa hasil verifikasi metode penentuan fosfat (PO_4^{3-}) dalam sampel limbah domestik menggunakan metode asam askorbat yang mengacu pada SNI 06.6989.31-2005 dengan spektrofotometri UV-Vis memberikan hasil uji yang baik dan memenuhi syarat keterimaan, sehingga dapat diterapkan sebagai pengujian rutin di PT Global *Environment Laboratory*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Pimpinan dan Staf PT. Global *Environment Laboratory*, Samarinda untuk fasilitas laboratorium dan sampel yang disediakan dalam pelaksanaan penelitian ini.

REFERENSI

- Adha, L.S., Panggabean, A.S. dan Kartika, R. 2017. Optimasi Kinerja Analitik Terhadap Penentuan Kadar Fluorin Pada Batubara Dengan Metode Spektrofotometer Visible, *Jurnal Atomik*, 2(1). Hal. 143-145.
- Destiana, L.V., Panggabean, A.S., dan Kartika, R. 2017. Pengembangan Metode Rapid Test Preparation Dalam Penentuan Kadar Inherent Moisture Dan Total Sulfur Dengan Metode Yang Dipergunakan

- Oleh ISO (International Organization For Standardization, Jurnal Atomik, 2(1). Hal. 175-182.
- Harmita, 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. Majalah Ilmu Kefarmasian. 1(3).Hal. 117-135.
- Kusuma, E.A.S., Panggabean, A.S. dan Arafat, Y. 2015. Optimasi Kinerja Analitik Pada Penentuan Kadar Fosfor Sebagai P_2O_5 Pada Abu Batubara Dengan Metode Spektrofotometer Visible, Jurnal Kimia Mulawarman, 13(1). Hal. 9-14.
- Kusumaningtyas, D.I. dan Purnama, P. 2017. Analisa Kadar Fosfat ($P-PO_4$) di Perairan Sungai Citarum Dan Anak Sungainya Dengan Metode Asam Askorbat, Buletin Teknik Litkayasa, 15(1). Hal.23-27.
- Napitupulu, R.M., Julia, D., dan Panggabean, A.S. 2019. Validasi Metode Penentuan Mn Dalam Oli Lubrikan Dengan Metode Pengenceran Langsung Menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom, Indo. J. Chem. Res., 6(2). Hal. 36-42.
- Panggabean, A. S, Pasaribu, S. P, and Kristiana, F. 2018. The Utilization of Nitrogen Gas a Carrier Gas in Determination of Hg Ions Using Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometer (CV-AAS). Indones. J. Chem. 18 (2). pp. 279-285.
- Panggabean, A.S., Widyastuti, T. dan N Hindryawati, N. 2019. Validasi Metode Penentuan Benzena, Toluena dan Xilena pada Sampel Udara dan Tanah Menggunakan Kromatografi Gas, ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia 15(1).Hal. 177-189.
- Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 82 Tahun 2001 Tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air.
- Miller, J.N., and Miller, J.C., 2005. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 5th Edition. Pearson Education Limited, England.
- Riyanto. 2014. Validasi & Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi, Deepublish, Yogyakarta.
- Sugiharto. 2008. Dasar-Dasar Pengelolaan Air Limbah. Jakarta: UI-Press.