

VALIDASI METODE UJI KADMIUM DALAM AIR SUMUR SECARA SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM

Ade Heri Mulyati¹, Sutanto²

^{1,2}Program Studi Kimia FMIPA Universitas Pakuan

Email : adeherimulyati@yahoo.com

ABSTRACT

This validation is refer to SNI 17025:2008 which detail linearity, precision, and accuracy that conducted 7 times. The detection limit is taken from making standard by using AAS graphic from PG type 990 and then the result used for analyzing of cadmium in well water. 2 liter of the sample (that take from one well in designated area) is aspired into AAS with 228,8 nm wave length. According to the result of this method, got the linearity with coefficient regrestion value 0,9997, detection limit 0,0028 mg/L, precision of unspike sample with RSD value RSD 10,77 % and precision of spike sample with RSD 0,16 %, and recovery for accuracy value 86,44 % - 90,30 %. This method give the result the meet the requirement for validation applied, so that the method can be used for routine of cadmium content in well water. Average of cadmium content in well water is 0,0247 mg/L.

Keyword : Validation methode, Cadmium, Well water, Atomic Absorption Spectrophotometer

PENDAHULUAN

Air diperlukan manusia untuk kehidupan sehari-hari, seperti mandi dan mencuci serta untuk air minum. Air yang baik harus memenuhi kriteria baku mutu air bersih sesuai dengan keputusan menteri kesehatan, Kepmenkes RI no.492/MENKES/PeR/IV/2010 tentang "syarat dan pengawasan kualitas air minum".

Sumber air alam dapat mengalami kontaminasi zat lain karena sumber air bersifat terbuka yang memungkinkan berbagai zat asing masuk ke dalamnya. Kontaminan air dapat masuk ke sumber air secara langsung maupun tidak langsung. Kemajuan di bidang industri dan semakin banyaknya pembangunan pabrik-pabrik maka semakin tinggi tingkat pencemaran. Pencemaran udara dapat menyebabkan hujan asam, dan hujan asam dapat melarutkan mineral-mineral dalam tanah termasuk mineral kadmium.

Kadmium termasuk logam berbahaya karena bersifat toksik apabila terakumulasi dalam tubuh organisme (Connell dan Miller,1995), sehingga

keberadaannya dalam air sumur perlu dipantau dengan seksama. Hasil pemantauan kadar kadmium dianggap benar, jika metode analisis kadmium valid. Oleh karena itu, perlu dilakukan validasi metode analisis kadmium.

Validasi metode analisis merupakan konfirmasi dengan pengujian dan pembuktian objektif yang memenuhi persyaratan khusus untuk tujuan yang khusus yaitu upaya untuk mendapatkan dan mendokumentasikan bukti yang menyatakan bahwa hasil analisis metode uji dapat dipercaya dalam batas yang sudah ditetapkan. Untuk itu setiap laboratorium penguji atau laboratorium lingkungan yang terlibat pemantauan kualitas lingkungan perlu menetapkan sistem mutu yang mengacu pada pedoman SNI 17025-2008 tentang Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi, untuk mendapatkan data yang absah dan dapat dipertanggungjawabkan.

Penelitian ini telah dilakukan validasi metode uji analisis kadmium secara spektrofotometri serapan atom (SSA).

Parameter validasi yang akan dilakukan meliputi presisi, akurasi, linieritas, limitdeteksi.

BAHAN DAN METODE

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah spektrofotometer Serapan Atom (SSA)-nyala, lampu katoda berongga (*hollow cathode lamp/HCL*), pemanas listrik, pipet tetes dan pipet volume 10 mL dan 5 mL, botol sampel, gelas ukur, gelas piala 100 mL dan 250 mL, kertas saring, kaca arloji, labu ukur, corong gelas, timbangan, Erlenmeyer 100 mL, labu semprot.

Bahan-bahan yang digunakan pada percobaan ini adalah larutan standar kadmium dari $CdCl_2 \cdot H_2O$, aquabides, dan sampel air dari air sumur Cibinong - Citeureup.

Metode Penelitian

Metode penelitian uji kadmium dalam air sumur ini berdasarkan SNI.6989.16:2009, yang terdiri dari preparasi sampel (air sumur), pembuatan larutan standar, validasi metode analisis dan pengolahan data mengacu pada kriteria penerimaan.

Preparasi Sampel (air sumur)

Dihomogenkan contoh uji, dipipet 500 mL contoh uji dan dimasukkan ke dalam gelas piala 500 mL atau erlenmeyer 500 mL. Dipanaskan perlahan-lahan sampai sisa volume ≤ 50 mL. Dibilas kaca arloji dan dimasukkan air bilasannya ke dalam gelas piala. Kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan aquabides sampai tanda tera dan dihomogenkan. Contoh uji siap diukur serapannya

Pembuatan Larutan Standar

a. Standar larutan $CdCl_2 \cdot H_2O$

Larutan induk (*stock solution*) kadmium dibuat dari kadmium klorida monohidrat ($CdCl_2 \cdot H_2O$), formula pembuatan larutan induk adalah sebagai Validasi Metode Uji Kadmium Dalam Air Sumur (Ade Heri, dkk.)

berikut: Berat molekul $CdCl_2 \cdot H_2O$ adalah 201,329 gram/mol dan berat molekul logam kadmium adalah 112.40 gram/mol serta konsentrasi larutan induk yang diinginkan adalah 1000 mg/L.

$$\frac{201,32 \text{ g/mol}}{112,4 \text{ g/mol}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 1,7911 \text{ gram}$$

b. Standar larutan induk logam kadmium 1000 mg/L

Ditimbang 1,7911 gram $CdCl_2 \cdot H_2O$ yang telah dikeringkan dalam labu ukur 1000 mL, kemudian ditambahkan 4 mL HNO_3 pekat sampai larut dan diimpitkan sampai tanda tera dengan aquabides, kemudian dihomogenkan.

c. Standar larutan standar logam kadmium 100 mg/L dan 10 mg/L.

Dipipet 10 mL larutan induk 1000 mg Cd/L, dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Kemudian ditambah aquabides sampai tanda tera dan dihomogenkan. Dipipet 10 mL larutan standar kadmium 100 mg/L, dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Kemudian ditambah aquabides sampai tanda tera dan dihomogenkan.

Validasi Metode Uji

1. Linieritas

Dibuat deret standar kadmium dengan konsentrasi 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; dan 5,0 mg/L sebanyak 0,0 ; 5; 10; 20; 30; 40; dan 50 mL larutan standar kadmium 10 mg/L, lalu dimasukan kedalam labu ukur 100 mL, selanjutnya ditambahkan aquabides sampai tanda tera dan dihomogenkan.

Diukur larutan standar kadmium dengan SSA kemudian dibuat kurva hubungan antara konsentrasi standar (sumbu x) dengan absorbansi (sumbu y) dan dihitung slope, intersep, serta koefisien korelasi (r).

2. Presisi

Uji Keterulangan (*Repeatability*)

Dihomogenkan contoh uji, dipipet 500 mL contoh uji dan dimasukkan ke dalam gelas piala 500 ml atau erlenmeyer

500 mL. Dipanaskan perlahan-lahan sampai sisa volume ≤ 50 mL. Dibilas kaca arloji dan dimasukkan air bilasannya ke dalam gelas piala. Kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan aquabides sampai tanda tera dan dihomogenkan. Pengulangan dilakukan sebanyak 7 kali. Contoh uji siap diukur serapannya. Kemudian dari hasil analisis dicari standar deviasi dan standar deviasi relatif-nya. RSD yang didapat dibandingkan dengan RSD Horwitz sebagai standar.

3. Akurasi

a. Unspike Sampel

Dihomogenkan contoh uji, dipipet 500 mL contoh uji dan dimasukkan ke dalam gelas piala 500 mL atau erlenmeyer 500 mL. Dipanaskan perlahan-lahan sampai sisa volume ≤ 50 mL. Dibilas kaca arloji dan dimasukkan air bilasannya ke dalam gelas piala. Kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan aquabides sampai tanda tera dan dihomogenkan. Pengulangan dilakukan sebanyak 7 kali. Contoh uji siap diukur serapannya. kemudian dari hasil analisis dicari standar deviasi dan standar deviasi relatif-nya. RSD yang didapat dibandingkan dengan RSD Horwitz sebagai standar.

b. Spike Sample

Dihomogenkan contoh uji, dipipet 500 mL contoh uji dan dimasukkan ke dalam gelas piala 500 mL atau erlenmeyer 500 mL. Kemudian ditambahkan 0,5 mL standar kadmium 1000 mg/L. Dipanaskan perlahan-lahan sampai sisa volume ≤ 50 mL. Dibilas kaca arloji dan dimasukkan air bilasannya ke dalam gelas piala. Kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan aquabides sampai tanda tera dan dihomogenkan. Contoh uji siap diukur serapannya.

Kemudian dari hasil analisis dicari standar deviasi dan standar deviasi relatifnya. RSD yang didapat dibandingkan dengan RSD Horwitz sebagai standar.

4. Limit Deteksi

Dibuat deret standar kadmium dengan konsentrasi larutan dari 20; 15; 10; 8; 5; 3; 2; 1; 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 mg/L. Dilakukan pengukuran serapan terhadap masing-masing larutan pada SSA panjang gelombang 228,8 nm. Dihitung konsentrasi masing-masing dan dicari standar devias Digunakan rentang kurva kalibrasi hanya sampai konsentrasi yang masih memberikan respon analitik yang linier (batas garis lurus pada pengamatan visual bentuk kurva).

Persiapan instrumen SSA

Spesifikasi SSA untuk logam kadmium dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Spesifikasi SSA analisis bCd

Parameter	Kondisi
Panjang gelombang	228,8nm
Faktor filter	1,0
Lampu nyala	2.0 ma
Waktu integrasi	5.0 sec
Tipe flame	Udara/asetilen
High Voltage	411.50 V
Sensitivitas	0,012mg/L
Limit deteksi	0,0028mg/L
Kecepatan rata-rata	0,02-2,20mg/L
Burner height	5 mm

Nama alat : Atomic Absorption Spectrofotometer (AAS)
 Merk alat : PG
 Type : 990
 Nominal voltase : AC 100–240V. 50/60 Hz
 Nominal daya : 220 ± 5 % KW

Pengolahan Data

1. Linieritas

Persamaan regresi : $y = bx + a$

$$b = \frac{\sum \{(x - \bar{x}_i) (y - \bar{y}_i)\}}{\sum (x - \bar{x}_i)^2}$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum \bar{x}_i}{n} \rightarrow y - \bar{b}x$$

$$n = \frac{\sum \{(x - \bar{x}_i) (y - \bar{y}_i)\}}{r}$$

$$r = \frac{\sum \{(x - \bar{x}_i) (y - \bar{y}_i)\}}{\sqrt{\sum (x - \bar{x}_i)^2 \sum (y - \bar{y}_i)^2}}$$

r = koefisien korelasi

y = absorban

x = konsentrasi (kandungan Kadmium)

b = slope

a = intercept

n = jumlah level konsentrasi (pengulangan)

2. Presisi (Ketrulangan)

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

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \%$$

$$RSD \text{ Horwitz} = 2/3 \times 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Keterangan :

SD = standar deviasi

RSD = standar deviasi relatif

x_i = nilai yang diperoleh dari setiap pengulangan

\bar{x} = nilai rata-rata seluruh pengulangan analisis

n = jumlah pengulangan analisis

C = fraksi konsentrasi nilai rata-rata ketrulangan

3. Akurasi

$$\% R = \frac{X_a - X_b}{X_c} \times 100 \%$$

Keterangan :

% R = % *recovery* (perolehan kembali)

X_a = konsentrasi contoh setelah ditambah standar/*Spiked Sample* (mg/L)

X_b = konsentrasi contoh tanpa standar/*Unspike Sample* (mg/L)

X_c = konsentrasi standar yang ditambahkan/*Spike Teoritis* (mg/L)

4. Limit Deteksi

Menggunakan metode grafik rentang kurva linieritas.

Kriteria Penerimaan

Menurut Wood (1998) kriteria penerimaan untuk sampel uji dengan konsentrasi sekitar 1 ppm, adalah sebagai berikut.

Tabel 2.Kriteria Penerimaan Validasi

No.	Parameter Validasi	Kriteria Penerimaan
1.	Linieritas	$r \geq 0,995$
2.	Presisi a. <i>Unspike Sample</i> b. <i>Spike Sample</i>	% RSD $\leq (2/3 \times RSD \text{ Horwitz})$ % RSD $\leq (2/3 \times RSD \text{ Horwitz})$
3.	Akurasi	80% -110 %
4.	Limit Deteksi	Konsentrasi terkecil analit

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan validasi metode uji kadmium dalam air sumur secara spektrofotometri serapan atom (SSA) yang mengacu pada SNI 17025:2008, dengan parameter yang dilakukan meliputi linieritas, presisi, akurasi, limit deteksi. Kandungan kadmium dalam air sumur ditetapkan secara spektrofotometri serapan atom berdasar serapan sumber radiasi terhadap atom kadmium pada panjang gelombang maksimum 228,8 nm SNI 6989.16:2009.

Berdasarkan hasil penelitian dan pengolahan data, untuk uji linieritas, presisi, dan akurasi ini masing-masing dilakukan pengulangan uji sebanyak 7 kali dan untuk limit deteksi dilakukan pengulangan uji sebanyak 12 kali.

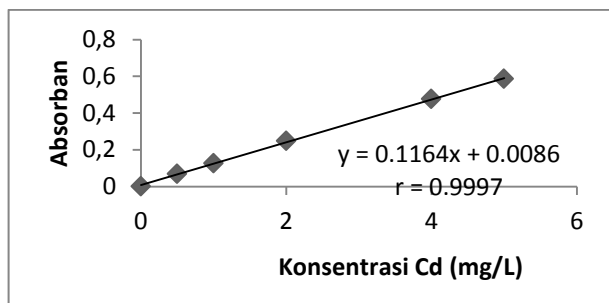
Validasi Metode Uji Kadmium Dalam Air Sumur (Ade Heri, dkk.)

Linieritas

Uji linieritas suatu metode uji bertujuan untuk membuktikan adanya hubungan yang linier antara konsentrasi analit dengan respon alat yang dinyatakan dalam koefisien korelasi (r). Uji linieritas dilakukan dengan mengukur absorbansi deret standar kalium dan data yang diperoleh dihitung secara statistik. Uji linieritas diperoleh berdasarkan Tabel 3. dan kurva linieritas seperti dilihat pada Gambar 1.

Tabel 3. Data Hasil Uji Linieritas

No.	Konsentrasi Standar (x)	Absorbansi (y)
1.	0	0,001
2.	0,5	0,065
3.	1	0,126
4.	2	0,249
5.	4	0,476
6.	5	0,586
Σ	12,5	1,503
\bar{x}	2,0833	0,2505



Gambar 1. Kurva Hasil Uji Linieritas Standar Kadmium

Berdasarkan hasil uji linieritas standar kalium didapatkan nilai slope 0.1164 ; intersep 0.0086 ; dan koefisien korelasi 0,9997, yang artinya respon alat linier terhadap konsentrasi analit. Persamaan garis yang didapat yaitu $y = 0,1164x + 0,0086$. Nilai tersebut telah memenuhi syarat validasi sesuai ketentuan nilai koefisien korelasi minimal $\geq 0,995$ (Wood, 1998).

Presisi

Uji Presisi yang dilakukan adalah keterulangan (ripitabilitas) merupakan kedekatan antara hasil pengujian individu dalam serangkaian pengukuran terhadap suatu sampel yang homogen. Presisi hasil analisis biasanya dinyatakan sebagai % *relative standar deviasi* (RSD). Uji presisi dilakukan untuk mengetahui keseragaman pengujian suatu metode uji (Wood, 1998).

Keterulangan menyatakan presisi yang dilakukan pada kondisi yang telah ditentukan pada laboratorium yang sama, dalam interval waktu yang singkat, oleh analis yang sama, dengan menggunakan peralatan dan pereaksi yang sama. Keterulangan dilakukan untuk mengetahui variabilitas data yang dihasilkan dari suatu pengujian dengan kondisi yang sama (Harmita, 2004). Keterulangan dilaksanakan dengan melakukan pengujian sampel sebanyak tujuh kali kemudian dicari standar deviasi dan standar deviasi relatif sampel tersebut. RSD yang didapat dibandingkan dengan RSD Horwitz sebagai standar. Hasil uji keterulangan dapat dilihat pada Tabel 4 dan Tabel 5.

Tabel 4. Hasil Uji Ripitabilitas *Unspiked Sample*

Replikat	Absorbansi	Kadar Hasil (mg/L)
1	0,014	0,0464
2	0,013	0,0378
3	0,013	0,0378
4	0,014	0,0464
5	0,014	0,0464
6	0,014	0,0464
7	0,013	0,0378
Σ		0,299
Rata-rata		0,0427
SD		0,0046
RSD		10,77%
RSD Horwitz		17,15 %

Nilai RSD Horwitz diperoleh dari :RSD Horwitz = $2/3 \times 2^{(1-(0,5 \log C))}$

Ripitabilitas Unspike Sample

Ripitabilitas tanpa spike (*Unspike Sample*) dilakukan dengan hanya mengukur contoh uji yang telah dipekatkan kemudian diukur serapannya dengan spektrofotometri serapan atom. Hasil uji keterulangan *Unspike Sample* dapat dilihat pada Tabel 4. Berdasarkan hasil uji keterulangan didapatkan nilai RSD sebesar 10,77% dan RSD Horwitz sebesar 17,15 %. Hasil ini dinyatakan memenuhi syarat validasi karena nilai RSD sampel lebih kecil dari RSD Horwitz (Wiley, 1995).

Ripitabilitas Spike Sample

Ripitabilitas dengan spike (*spiked Sample*) dilakukan dengan mengukur contoh uji yang telah ditambahkan spike dan dipekatkan kemudian diukur serapannya dengan spektrofotometri serapan atom. Hasil uji keterulangan *spiked Sample* dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil Uji Ripitabilitas *spiked*

Replikat	Absorbansi	Kadar Hasil (mg/L)
1	0,507	4,2818
2	0,506	4,2732
3	0,507	4,2818
4	0,507	4,2818
5	0,506	4,2732
6	0,505	4,2646
7	0,507	4,2818
Σ		29,9382
Rata-rata		4,2769
SD		0,0068
RSD		0,16 %
RSD Horwitz		8,57 %

Sample

Nilai RSD Horwitz diperoleh dari : $RSD\ Horwitz = 2/3 \times 2^{(1-(0,5 \log C))}$

Berdasarkan hasil uji keterulangan didapatkan nilai RSD sebesar 0,16 % dan RSD Horwitz sebesar 8,57 %. Hasil ini dinyatakan memenuhi syarat validasi

karena nilai RSD sampel lebih kecil dari RSD Horwitz (Wiley, 1995).

Akurasi

Akurasi menunjukkan kedekatan nilai benar dengan hasil uji yang diperoleh menggunakan metode uji tersebut dan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (% *Recovery*). Uji akurasi dilakukan dengan cara penambahan standar pada sampel (*spike*) pada satu konsentrasi yaitu ke dalam sampel. Hasil uji akurasi dapat dilihat pada Tabel 6.

Akurasi bertujuan untuk menguji keakuratan metode uji yang digunakan, dimana kriteria penerimaan akurasi adalah nilai %*recovery* berada dalam batas 80-110 % (Wood, 1998). Sedangkan % *recovery* untuk placebo (eksepian obat,cairan biologis) sekitar 80 %-120%. Nilai *recovery* yang diperoleh yaitu sebesar 86,44 %-90,30 %, hasil ini menunjukkan bahwa metode uji yang digunakan mempunyai akurasi yang tinggi dan memenuhi ketentuan kriteria penerimaan validasi karena masuk kedalam batas yang telah ditentukan.

Tabel 6. Data Hasil Uji Akurasi

Replikasi	Spike (ppm)	Spiked Sample (ppm)	Unspiked Sample (ppm)	% Reco very
1	4,9	4,2818	0,0464	86,44 %
2	4,9	4,2732	0,0378	86,44 %
3	4,8	4,2818	0,0378	88,42 %
4	4,8	4,2818	0,0464	88,24 %
5	4,7	4,2732	0,0464	89,93 %
6	4,7	4,2646	0,0464	89,75 %
7	4,7	4,2818	0,0378	90,30 %
Σ		29,9382	0,299	
x		4,2769	0,0427	88,50 %
SD		0,00677	0,0046	
RSD		0,16 %	10,77%	

Limit Deteksi

Uji limit deteksi dilakukan untuk mengetahui konsentrasi terendah dari analit

yang masih dapat terdeteksi oleh alat. Penentuan limit deteksi dilakukan dengan menggunakan metode grafik. Uji limit deteksi untuk kadar kadmium sebesar 0,0028 mg/L, artinya pada konsentrasi 0,0028 mg/L konsentrasi kadmium dalam sampel masih dapat terdeteksi oleh alat.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan hasil validasi metode uji kadmium dalam air sumur secara spektrofotometri serapan atom dapat disimpulkan bahwa :

- a. Hasil validasi diperoleh parameter sebagai berikut :
 - Linieritas dengan nilai koefisien regresi sebesar 0,9997
 - Limit deteksi dengan rentang 0,001 – 8,0 mg/L sebesar 0,0028 mg/L
 - Presisi RSD : presisi *unpike sample* dengan RSD sebesar 10,77 % dan presisi *spike sample* dengan RSD sebesar 0,16 %
 - Akurasi rata-rata dengan range ; 86,44 % - 90,30%.
- b. Metode uji kadmium dalam air sumur secara spektrofotometri serapan atom bersifat valid, sehingga dapat digunakan untuk kegiatan analisis rutin dalam rentang konsentrasi 0,001 – 8,0 mg/L.

Saran

Diperlukan analisis lebih lanjut terhadap nilai ketidakpastian pengukuran,

untuk mengetahui rentang besaran nilai yang diukur.

DAFTAR PUSTAKA

- Connell, D.W. dan G.J. Miller. 1995. Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran. Terjemahan Y. Koestoer. Penerbit Universitas Indonesia.
- Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara perhitungannya. Departemen Farmasi, FMIPA UI.
- Peraturan Menteri Kesehatan RI No 492/Menkes/per/IV/2010. Tentang Persyaratan Kualitas Air Minum.
- SNI 17025:2008. Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi. Badan Standarisasi Nasional.
- SNI 6989.16:2009. Tentang Cara Uji Kadmium Secara Spektrofotometri Serapan Atom. Badan Standarisasi Nasional.
- Wiley, John. 1995. Quality in the Analytical Chemistry Laboratory. Chichester : University of Greenwich.
- Wood, R. 1998. Quality in the Food Analysis Laboratory. Chambridge : The Royal Society of Chemistry.