

VALIDASI METODE DAN JAMINAN MUTU PENGUJIAN SILVER (Ag) METODE SPEKTRIFOTOMETRI SEBAGAI PENGUJIAN ALTERNATIF PADA INDUSTRI AIR MINUM DALAM KEMASAN (AMDK)

Aini

Prodi DIII Tehnologi Laboratorium Medik Politeknik Media Farma Husada Mataram

email : ainiemfh@gmail.com

ABSTRAK

Pesatnya perkembangan industri air minum dalam kemasan membutuhkan pengujian yang mudah dilakukan dan memberikan hasil yang valid. Validasi dilakukan untuk mengetahui kelayakan suatu metode baru atau metode yang dimodifikasi. Jaminan mutu adalah keseluruhan proses yang direncanakan yang diterapkan dalam pengujian sehingga memberikan kepuasan pada pengguna data. Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai validasi metode dan jaminan mutu terhadap pengujian silver dalam air. Menurut SNI 3554 2015 cara uji untuk ion silver adalah dengan menggunakan metode AAS (*automatic absorban spektrofotometri*) sedangkan dalam penelitian ini menggunakan spektrofotometer HACH DR 3900. Hasil dari penelitian ini diperoleh nilai linearitas metode berdasarkan kurva baku sebesar 0,996 yang artinya memenuhi persyaratan SNI $\geq 0,99$. Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini memenuhi persyaratan karena hasil pengujian berada diantara nilai BPA dan BPB yaitu dengan nilai BPA sebesar 516.712 dan nilai BPB sebesar 478.837. Pengukuran persen recovery yang diperoleh nilai 98.848 % sampai 102.07 % sehingga memenuhi persyaratan SNI untuk persen recovery adalah 85% sampai dengan 115%. Nilai untuk presisi diperoleh *relative standart deviation* dengan nilai 1.902 yang memenuhi persyaratan karena kurang dari 2%.

Kata kunci : Validasi metode, silver, spektrofotometer, AMDK

PENDAHULUAN

Pertumbuhan industri air minum dalam kemasan mengalami pertumbuhan yang signifikan setiap tahun. Pertumbuhan industri air minum dalam kemasan (AMDK) tidak hanya terjadi di kota besar melainkan merata pada seluruh wilayah Indonesia. Pertumbuhan sektor industri agro sebesar 6,75% pada triwulan II tahun 2016. Besarnya pertumbuhan ini membutuhkan perhatian agar mampu mempertahankan kualitas produk yang dihasilkan (Aspadin, 2017).

Regulasi tentang persyaratan teknis untuk industri air minum dalam kemasan sudah diatur oleh pemerintah dalam Permenperin No 96 tahun 2011. Desinfektan yang boleh digunakan untuk air minum dalam kemasan adalah

dengan menggunakan ozon atau menggunakan ion silver. Batas maksimum penggunaan untuk ion silver adalah 25 *part per billion* (ppb) (SNI, 2015).

Menurut SNI (2015) Penggunaan ion silver di kalangan industri membutuhkan prasarana alat yang canggih seperti *Automatic absorbansi Spektrofotometer* (AAS). Investasi yang harus disediakan cukup besar dan pemanfaatan yang hanya untuk internal menyebabkan hampir tidak ada industri yang mempunyai alat AAS. Alternatif yang dapat digunakan untuk pengujian silver adalah dengan menggunakan spektrofotometri sehingga untuk mengetahui metode ini dibutuhkan validasi.

Validasi metode dibutuhkan untuk mengetahui kelayakan suatu metode baru atau metode yang dimodifikasi agar dapat memberikan jaminan hasil yang valid. Metode yang digunakan di laboratorium kimia analitik harus dievaluasi dan diuji untuk memastikan bahwa metode tersebut mampu menghasilkan data yang valid dan sesuai dengan tujuan (Riyanto, 2002). Selain validasi metode pada ISO 17025/2008 mensyaratkan jaminan mutu untuk kalibrasi dan verifikasi hasil (Riyanto, 2002)

Jaminan mutu merupakan persyaratan teknis yang termasuk dalam ISO 17025/2008. Jaminan mutu yang digunakan dalam pengujian silver untuk memberikan jaminan mutu bagi pengujian silver tanpa menggunakan AAS.

Metode alternative yang digunakan untuk pengujian ion silver selain menggunakan AAS seperti yang dipersyaratkan oleh SNI adalah menggunakan spektrofotometer. Pengujian yang menggunakan spektrofotometer membutuhkan validasi dan jaminan mutu untuk menjamin hasil pengujian yang dihasilkan. Berdasarkan latar belakang tersebut dibutuhkan penggunaan bagan kendali untuk mengetahui hasil pemeriksaan menggunakan metode spektrofotometer.

METODE PENELITIAN

1.1 Desain Penelitian

Desain penelitian merupakan penelitian pre ekperimental yang memenuhi replikasi dan control (Notoatmojo, 2005).

1.2 Lokasi Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Politeknik Medica Farma Husada Mataram

1.3 Bahan dan Alat penelitian

Bahan Penelitian :

- larutan standar Silver HACH cat : 1461342 1000 mg/L
- Reagen Silver yang terdiri dari 3 kit reagen yaitu HACH R1 PP PK/50 , R2 SOLN PN WS PK/50 dan R3 Sodiun thiosulfate PW PK/50
- Pembuatan larutan standar bertingkat dengan membuat larutan stok 500 mg/l. Pengenceran selanjutnya dilakukan menjadi 0,1,0,2, 0,3, 0,4 dan 0,5 mg/L dari larutan stok 500 mg/l.

1.4 Koleksi dan Tahapan Penelitian

1. Pembuatan larutan stok dari larutan standar 1000 mg/L HACH cat : 1461342.

Pembuatan larutan stok 500 mg/L sebanyak 100 ml dibuat dengan memipet 50,0 ml standar 1000 mg/l kemudian ditambahkan aquadest sampai 100 ml.

Pembuatan larutan dengan konsentrasi 0,1, 0,2 , 0,3, 0,4 dan 0,5mg/L dilakukan secara bertahap dari larutan stok 500 mg/l masing masing sebanyak 100 ml dengan memipet 0,02 ml, 0,04 ml, 0,06 ml, 0,08 ml, dan 0,1 ml dari larutan stock 500 ml kemudian ditambahkan aquadest sampai 100,0 ml dalam labu ukur.

2. Penentuan linearitas metode dengan Pembuatan Kurva kalibrasi

Pembuatan kurva kalibrasi dilakukan dengan menggunakan standar silver HACH 1000 mg/L dengan catt 1461342 . Dari larutan standar 1000 ppm dibuat beberapa deret konsentrasi yang berbeda yaitu 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 dan 0,5 mg/L. Berdasarkan hasil pembacaan beberapa deret larutan kalibrasi digunakan untuk membuat kurva standart. Hasil dari kurva standar dapat menentukan nilai koefisien relasi (r) untuk acuan linearitas. Kurva yang diperoleh

ditentukan persamaan regresi sehingga diperoleh persamaan berikut:

$$y = bx + a$$

Ket:

b = slope

a = Intercept

Nilai absorbansi pada sumbu y

x = kadar larutan standar pada sumbu x

3. Penetapan bagan kendali

Konsentrasi tengah larutan yang diukur untuk penetapan awal bagan kendali adalah 500 ppm. Larutan konsentrasi 500 ppm yang telah dibuat diukur sebanyak 10 kali sesuai dengan metode pengujian dan hasil pengujian diukur menggunakan spektrofotometer. Selanjutnya dihitung nilai mean dan standar deviasi.

Penentuan nilai batas Bagan kendali

Penentuan bagan kendali dilakukan dengan : membuat Batas tindakan atas = $\bar{x} + 3SD$; Batas peringatan atas (*upper warning limit*) = $\bar{x} + 2SD$; Batas informasi atas (*upper information limit*) = $\bar{x} + 1SD$; Batas tindakan bawah (*lower control limit*) = $\bar{x} - 3SD$; Batas peringatan bawah (*lower warning limit*) = $\bar{x} - 2SD$;

4. Penentuan persen recovery.

Accuracy adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Accuracy dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (recovery).

Penentuan persen recovery digunakan untuk nilai akurasi metode. Penentuan persen recovery dilakukan dengan menggunakan kadar hasil pembacaan dibagi dengan kadar sebenarnya. kadar

kadar ditentukan dengan menggunakan rumus:

$$\% \text{ recovery} = \frac{\text{Kadar pembacaan}}{\text{Kadar sebenarnya}} \times 100\%$$

5. Penentuan presisi

Penentuan presisi dilakukan dengan menghitung standart deviasi (SD dihitung) dari data yang diperoleh, selanjutnya presisi *relatife standar deviation* (RSD) dengan rumur :

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

6. Penentuan sensitivitas diperoleh dari harga slope (b) yang berasal dari regresi linier kurva standart $y = bx + a$

7. Tahapan pengujian silver menggunakan Spektrofotometer terhadap masing- masing pengeceran dilakukan dengan memasukkan secara berurutan HACH reagen 1 dan HACH reagen 2 ke dalam gelas ukur 50 ml dan campur hingga merata. Setelah merata masukkan sampel silver sebanyak 50 ml kedalam gelas ukur dan homogenkan lalu ditutup dengan aluminium foil dan biarkan selama 1 menit. Setelah 1 menit masukkan 1 ml sampel kedalam kuvet sebagai sampel sedangkan sisa di dalam gelas ukur ditambahkan HACH reagen 3 lalu inkubasi selama 2 menit selanjutnya dibaca sebagai blanko. Blanko dan sampel dibaca pada HACH spektrofotometer sebagai blanko dan sampel.

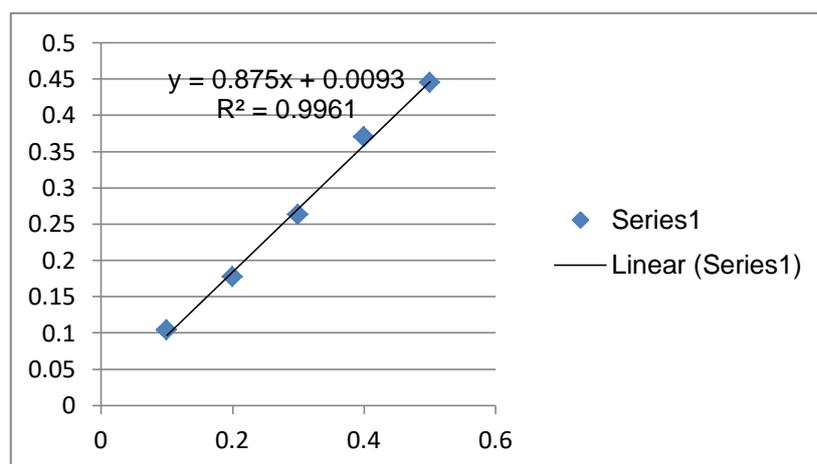
1.5 Analisa Data

Data yang diperoleh dari hasil penelitian ditabulasi dan dianalisa.

Hasil penelitian :

1. Hasil pengukuran larutan standar Ag yang dibuat kurva kalibrasi

No.	Kons larutan standard Ag	Absorbansi						\bar{x}
		1	2	3	4	5	6	
1	0.1	0.103	0.103	0.105	0.104	0.107	0.106	0.104
2	0.2	0.176	0.173	0.176	0.178	0.176	0.177	0.177
3	0.3	0.264	0.263	0.265	0.266	0.262	0.259	0.263
4	0.4	0.371	0.372	0.372	0.362	0.377	0.371	0.370
5	0.5	0.444	0.447	0.450	0.449	0.447	0.449	0.445
Koefisien regresi (r)		= 0.996						
Slope (b)		= 0.087						
Intersep (a)		= 0.009						
Persamaan garis		y= 0.0875x + 0.009						



Gambar 1 Hubungan larutan kerja dengan kadar absorbansi

Gambar 1 menunjukkan hubungan larutan kerja dengan kadar absorbansi. Kurva kalibrasi dapat diterima jika kadar $r \geq 0,99$. Data pada tabel 1 menunjukkan nilai koefisien relasi sebesar 0,996 dengan persamaan garis regresi linier $y = 0.087x + 0.009$. Berarti nilai kurva memenuhi syarat keberterimaan $SNI \geq 0.099$.

2. Pengukuran bagan Kendali akurasi

Pengukuran bagan kendali dilakukan dengan membuat larutan dengan konsentrasi tengan yaitu 500 pp kemudian diperlakukan sebagai contoh dan diukur pada spektrofotometer. Hasil pengukuran pada spektrofotometer digunakan untuk perhitungan standar deviasi (SD). Hasil Perhitungan dpat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Tabel hasil pengukuran larutan standart.

No	Hasil pengujian	Recovery (%)
1	498.05	99.61
2	510.35	102.07
3	495.5	99.1
4	494.5	98.9
5	509.80	101.96
6	495.6	99.12
7	485.23	97.046
8	509.75	101.95
9	484.73	96.946
10	494.24	98.848
Rata-rata	497.775	-
Standar deviasi	9.468572	-

Pengukuran

$$\begin{aligned} \text{Batas Tindakan Atas} &= \bar{x} + 3SD \\ &= 497.775 + 3 (9.468572) \\ &= 526.180716 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Batas Tindakan Bawah} &= \bar{x} - 3SD \\ &= 497.775 - 3 (9.468572) \\ &= 469.369 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Batas peringatan atas} &= \bar{x} + 2SD \\ &= 516.712 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Batas peringatan bawah} &= \bar{x} - 2SD \\ &= 478.837 \end{aligned}$$

Hasil perhitungan untuk bagan kendali dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3. Perhitungan bagan kendali

No.	Bagan Kendali	Nilai
-----	---------------	-------

1	Batas Peringatan Atas	516.712
2	Batas Peringatan Bawah	478.837
3	Batas Tindakan Atas	526.180
4	Batas Tindakan Bawah	469.369
5	Batas Informasi Atas	507.243
6	Batas Informasi Bawah	488.306

3. Perhitungan persen recovery.

Penentuan akurasi dalam pengujian ditentukan dengan menggunakan persen recovery. Syarat yang ditetapkan oleh SNI untuk persen recovery adalah 85% sampai dengan 115%. Data pada Tabel 2. menunjukkan nilai recovery pengujian masih dalam batas keberterimaan. Nilai recovery yang diperoleh dari 98.848 sampai 102.07 artinya hasil pengukuran larutan standar mempunyai recovery baik dan pengujian dapat dilanjutkan.

4. Penentuan presisi

Tabel 4. Tabel perhitungan presisi

N o.	Stand art	Perhitun gan	Absorba nsi hitung
1.	0.1	0.875 X 0.1 + 0.009	0.096

N o.	Stand art	Perhitun gan	Absorba nsi hitung
2	0.2	0.875 X 0.2 + 0.009	0.184
3	0.3	0.875 X 0.3 + 0.009	0.2715
4	0.4	0.875 X 0.4 + 0.009	0.359
5	0.5	0.875 X 0.5 + 0.009	0.4465

Tabel perhitungan nilai $\sum (y_i - y)^2$

No.	Konsentrasi Standart	Absorbansi ukur (y_i)	Absorbansi hitung (y)	$(y_i - y)^2$
1	0.1	0.104	0.096	0.000064
2	0.2	0.177	0.184	0.000049
3	0.3	0.263	0.2715	0.00007225
4	0.4	0.370	0.359	0.000121
5	0.5	0.445	0.4465	0.00000225
				0.0003085
				0.0000617

Perhitungan standar deviasi dilakukan dengan

$$\begin{aligned}SD &= \frac{\sqrt{\sum(y_i - \bar{y})^2}}{n-2} \\ &= \frac{\sqrt{\sum 0.0003085}}{5-2} \\SD &= \sqrt{0.0001028} \\SD &= 0.010141\end{aligned}$$

Penentuan koefisien variasi

Penentuan koefisien variasi atau simbbangan baku relative digunakan dengan cara :

$$\begin{aligned}RSD &= \frac{SD}{x} \times 100\% \\ RSD &= \frac{9.468}{497.775} \times 100\% \\ &= 1.902.1\end{aligned}$$

5. Penentuan nilai sensitifitas.

Penentuan sensitifitas diperoleh dari nilai slope B.

PEMBAHASAN

Validasi metode adalah konfirmasi melalui pengujian dan penyediaan bukti objektif bahwa persyaratan tertentu ntuk suatu masud khusus dipenuhi. Laboratorium harus memvalidasi metode tidak baku yan digunakan diluar ruang lingkup seta metode vaku yang dimodifikasi untuk mengkonfirmasi bahwa metode itu sesuai dengan penggunaan dimaksud (SNI-ISO-IEC, 2008). Salah satu cara yang dapat digunakan untuk mengkalibrasi adalah menggunakan standar atau bahan acuan.

Jaminan mutu adalah keseluruhan tahapan dari persiapan pengambilan sampel hingga memberikan hasil pengujian. Jaminan mutu dapat diberikan dengan menggunakan kurva kalibrasi dan pengukuran badan kendali. Pembuatan kurva kalibrasi menggunakan larutan standar komersil yang telah diketahui dengan pasti. Standar yang digunakan dalam penelitian ini adalah standar silver hach dengan menggunakan R1 PP PK/50 dan R2 SOLN PN WS PK/50 dan

R3 Sodiun thiosulfate PW PK/50. Spectrofotometer yang digunakan adalah Tipe HACH DR 3900. Konsentrasi yang digunakan pada pembuatan kurva baku adalah 0.1, 0.2,0.3,0.4 dan 0.5 ppm. Pengukuran absorbansi pada satu absorbansi dilakukan pengulangan sebanyak 5 kali.

Pembuatan Kurva kalibrasi digunakan untuk mengetahui linearitas metode. Hasil pengukuran pada penelitian ini diperoleh kurva kalibrasi diperoleh persamaan $y = 0.875x + 0.0009$ dengan nilai regresi $R^2 = 0.996$. Menurut Standart Nasional Indonesia (SNI) nilai regresi kurva kalibrasi yang diperoleh dalam penelitian ini memenuhi standar Menurut SNI. Persyaratan linieritas metode menggunakan kurva kalibrasi dianggap memenuhi syarat jika diperoleh hasil $R^2 > 0.995$. Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini menunjukkan bahwa linieritas metode pengukuran ion silver dengan menggunakan spektrofotometer memenuhi persyaratan linieritas. Penggunaan linieritas sebagai alat ukur karena

Linearitas dan jangkauan kerja, metode yang digambarkan sebagai linear ketika ada berbanding lurus hubungan antara respon metode dan konsentrasi analit dalam matriks selama rentang konsentrasi analit (jangkauan kerja). Jangkauan kerja yang telah ditetapkan oleh tujuan metode dan mungkin mencerminkan hanya bagian dari rentang linier penuh. Sebuah koefisien korelasi yang tinggi (R^2) dari 0,99 sering digunakan sebagai kriteria(Riyanto, 2002)

Penetapan bagan kendali dilakukan dengan membuat konsentrasi tengah dari larutan standart. Konsentrasi larutan standar komersil adalah 1000 ppm sehingga konsentrasi tengah yang

digunakan adalah 500 ppm. Pada konsentrasi larutan 500 ppm dilakukan pengukuran sebanyak 10 kali. Pengukuran bagan kendali dilakukan pengukuran sehingga diperoleh nilai BTB sebesar = 478.837 dan diperoleh nilai BTA sebesar = 516.712. Hasil perhitungan batas peringatan atas = 516.712 dan batas peringatan bawah = 478.837 dan batas informasi atas dan bawah dengan nilai masing-masing sebesar = 507.243 dan 488.306. Jika hasil pengujian berada diantara BPA dan BPB maka hasil pengujian tersebut dapat diterima. Jika data berada di garis BTA-BPA atau BTB-BPB maka hasil yang diperoleh meragukan. Jika berada diluar Garis BTA atau BTB maka hasil pengujian dianggap outlier (Lusiana, 2012). Secara keseluruhan hasil yang diperoleh dalam pengukuran linieritas ini memenuhi persyaratan karena berada diantara nilai BTA dan BTP.

Hasil pengukuran % recovery seperti yang dilihat pada tabel 2. dan diperoleh hasil 98.848 sampai 102.07 %. Hasil pengukuran yang diperoleh pada penelitian ini diperoleh persen recovery masih memenuhi persyaratan untuk persen recovery yaitu 95-115% (Lusia, 2012).

Hasil pengukuran presisi terhadap pengukuran ion silver dengan metode spektrofotometer dinyatakan sebagai *relatif standar deviation* (RSD) atau koefisien variasi dengan nilai 1.902.1. Menurut Riyanto (2002) Kriteria seksama diberikan jika metode memberikan nilai $\%RSD \leq 2\%$. Hasil pengukuran prasisi terhadap pengujian silver dengan metode spektrofotometer memenuhi criteria presisi.

Nilai sensitifitas diperoleh sebesar 0.0875 yang artinya Nilai ini mengindikasikan bahwa setiap peningkatan 1 ppm silver dalam sampel terjadi peningkatan absorbansi sekitar

0,882. Semakin tinggi nilai sensitifitas mengindikasikan semakin pekanya suatu metode (Harmita, 2004).

KESIMPULAN

Hasil pengukuran linearitas metode dengan pembuatan kurva kalibrasi pada pengukuran ion silver dengan metode spectrophotometer dengan nilai regresi linier $y = 0.087x + 0.009$ dengan nilai r sebesar 0,996, pengukuran bagan kendali diperoleh batas peringatan atas = 516.712 batas peringatan bawah = 478.837 batas tindakan atas = 526.180 pengukuran persen recovery yang diperoleh dari 98.848 sampai 102.07, Penentuan presisi diperoleh dengan nilai 1.902.1 dan Nilai sensitivitas diperoleh sebesar 0.0875.

DAFTAR PUSTAKA

- Direktur Jendral Industri Agro , 2010. Disampaikan dalam Sosialisasi Penerapan Standar Nasional Indonesia 2015 Bagi Industri. Denpasar Februari 2017.
- Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. Majalah Ilmu Kefarmasian Volume 1 No 3. ISSN 1693 9883.
- Lusiana, U. 2012. Penerapan Kurva Kalibrasi Sebagai Bagan Kendali Akurasi dan Presisi Sebagai Pengandali Mutu Internal Pada Pengujian COD Dalam air Limbah. Biopropan Industri Volume 3 ISSN 2089 8877.
- Maruni, W. Danuyanti, I, Sumantri, B. 2015. Senyawa Pengupling α Naftilamin untuk Validasi Metode Spektrofotometri Penentuan Nitrit di dalam Air. Jurnal Kesehatan Prima Volume 9 No. 1.
- Peraturan Menteri Perindustrian No 96. 2011. Tentang Persyaratan Teknis Industri Air Minum Dalam Kemasan.

Riyanto. 2002. Validasi dan verifikasi metode uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi. Deepublish. Yogyakarta.
SNI-ISO-IEC, 2008. International Organization for Standardization/International

Electrothechnical Commission) / Persyaratan Umum Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi.
Standar Nasional Indonesia. 2015. SNI 3554 2015 tentang cara uji air minum dalam kemasan.
Standar Nasional Indonesia. 2015. SNI 3553 2015 Tentang Persyaratan Uji Air Minum Dalam Kemasan