

# PEMBUATAN BAGAN KENDALI (*Control Chart*) UJI KROM HAXAVALEN DENGAN MATRIKS AIR SUNGAI SECARA SPEKTROFOTOMETRI

Rika Mustika<sup>1</sup>, Novi Fitria<sup>2,3</sup>, Agie Adhitya Gunawan<sup>1</sup>, Tiny Agustini Koesmawati<sup>1,2</sup>, Amin Kanda<sup>1,3</sup>, Euis Yuliani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi S-1 Kimia, Sekolah Tinggi Analis Bakti Asih, Jalan Padasuka Atas No. 233, Bandung 40192, Indonesia

<sup>2</sup>Program Studi D3 Analis Kesehatan, Sekolah Tinggi Analis Bakti Asih, Jalan Padasuka Atas No. 233, Bandung 40192, Indonesia

<sup>3</sup>Pusat Riset dan Teknologi Bersih, Bdan Riset dan Inovasi Nasional, Jalan Sangkuriang, Bandung 40135, Indonesia

<sup>3</sup>Biofarma, Jalan Pasteur No.28 Sukajadi, Bandung 40161, Indonesia

E-mail: novie.fitria@gmail.com

## ABSTRAK

Diagram kendali atau Control Chart dengan matriks air sungai secara spektrofotometri sebagai salah satu pengendalian mutu yang dipersyaratkan oleh ISO: 17025. Bagan kendali dibuat dengan cara menggambarkan hasil uji recoveri unsur dalam sampel sebagai sumbu vertical dalam sederetan pengamatan berulang selama waktu 30 hari sebagai sumbu horizontal kriteria keberterimaan adalah  $\bar{x}$  (rata-rata)  $\pm 3sd$  atau berada diantar batas kendali atas (UCL) dan batas kendali bawah (LCL) serta berada diantara garis tengah  $\bar{x}$  (nilai target) dan masih berada dalam daerah antara batas peringatan atas (UWL) dan batas peringatan bawah (LWL) , berdasarkan bagan kendali dengan matriks air sungai menggunakan spektrofotometer ada beberapa data yang berada diantara  $x-2sd$  dan  $x-3sd$ , akan tetapi kontrol sampel dengan matriks air sungai masih dapat dijadikan sebagai jaminan mutu laboratorium sesuai dengan yang dipersyaratkan ISO:IEC 17025.

**Kata Kunci:** Control Chart, Krom Hexavalen, Matriks air sungai, , Spektrofotometri.

## ABSTRACT

*Control chart with river water matrix has been carried out spectrophotometrically as one of the quality controls required by ISO: 17025. The control chart is made by describing the test results of element recovery in the sample as a vertical axis in a series of repeated observations over a period of 30 days as the horizontal axis the criteria for acceptability are  $\bar{x}$  (average)  $\pm 3sd$  or are ushered in the upper control limit (UCL) and the lower control limit (LCL) and are between the midline  $\bar{x}$  (target value) and still in the area between the upper warning limit (UWL) and lower warning limit (LWL), based on the control chart with river water matrix using a spectrophotometer there are some data that are between  $x-2sd$  and  $x-3sd$ , but sample control with river water matrix can still be used as laboratory quality assurance in accordance with required by ISO: IEC 17025.*

**Keywords:** Control Chart, river water matrix, Hexavalent Chrome, spectrophotometry

## 1. PENDAHULUAN

Banyaknya laboratorium pengujian air di zaman sekarang tetapi, tidak semua yang dapat mengeluarkan sertifikat hasil uji. Hanya laboratorium yang terakreditasi Komite Akreditasi Nasional (KAN) yang dapat mengeluarkan sertifikat hasil pengujian. Akreditasi laboratorium menjadi tuntutan dari pasar internasional akan kualitas yang baik dari jasa dan produk yang diproduksi atau diperdagangkan. Hal ini dapat dicapai apabila laboratorium pengujian menerapkan sistem manajemen mutu sesuai dengan The International Organization for Standardization/the International Electrotechnical Commission (ISO/IEC 17025).

Tercapainya sistem manajemen mutu yang baik akan menghasilkan kualitas yang baik yang dapat diketahui dari data hasil analisis yang absah (andal)

terhadap komponen- komponen yang terkandung dalam bahan tersebut. Sebagai jaminan data yang dihasilkan selalu andal dapat digunakan bagan kendali (Control Chart) dengan menggunakan bahan acuan yang bersertifikat. Bahan acuan adalah suatu bahan yang memiliki sifat stabil dan homogen sehingga dapat digunakan untuk mengkalibrasi peralatan, menguji metode serta dapat digunakan sebagai standar dalam pengukuran contoh uji (Kantasubrata, 2008). Bahan acuan ada 2 macam, yaitu bahan acuan standar dan bahan acuan tersertifikasi. Bahan acuan primer adalah bahan acuan yang murni, biasanya digunakan sebagai standar pada pengujian contoh uji. Sebagai contoh NaCl, standar Fe. Bahan acuan tersertifikasi adalah bahan acuan yang tersertifikasi yang tertelusur ke dalam satuan internasional dan dihasilkan oleh standar

tekemuka seperti National Institute of Standards and Technology (NIST). Community Bureau of Reference (BCR), Laboratory of Government Chemist (LGC), memiliki matrik yang sama dengan contoh uji (Dara, 2010). Dari penelitian sebelumnya pada peta kendali hasil pengujian unsur Pb, Cr, dan Cd dalam air limbah dengan metoda F-AAS menunjukkan bahwa data yang diperoleh masih berada dalam daerah aman, dengan adanya pengendalian mutu menggunakan bagan kendali (control chart) Laboratorium Kimia Analitik – PTAPB dapat memonitor dan memastikan bahwa fluktuasi hasil pengukuran masih dalam batas kontrol statistik yang ditetapkan sehingga hasil pengujian dapat diterima dan metode uji masih layak serta handal dan konsisten dari waktu ke waktu dengan menggunakan spike matrik air limbah. (Supriyanto, dkk. 2011)

Krom hexavalen merupakan salah satu parameter pengujian kualitas air sungai, maka dalam pengujian kualitas air sungai, krom hexavalen banyak diminta oleh pelanggan mengingat efek yang ditimbulkannya sangat besar. Hal ini mengakibatkan seringnya pengujian krom hexavalen. Penggunaan Certified Reference Material untuk pengujian krom hexavalen sangat mahal dan sukar diperoleh, karena syarat bahan acuan yang dibutuhkan laboratorium ketersediannya harus kontinyu, tidak terlalu mahal dan mudah didapat. Hal ini dapat diatasi dengan membuat kontrol sampel sebagai acuan skunder (Charles & Siregar, 2007). Oleh karena itu penulis tertarik untuk melakukan percobaan / penelitian penggunaan kontrol sampel sebagai pengganti crm untuk pembuatan bagan kendali.

Kontrol sample atau in house reference material adalah suatu bahan acuan yang diproduksi secara internal memiliki matrik yang sama dengan contoh uji yang diuji. Bahan ini bersifat homogen dan telah dilakukan pengujian untuk memastikan apakah kondisi penyimpanan tepat agar kondisi bahan tetap stabil. Kontrol sample ini harus dikalibrasi terhadap bahan acuan bersertifikat (Charles & Siregar, 2007). Berdasarkan latar belakang di atas maka dilakukan kajian terkait hasil pembuatan bagan kendali dengan spike matrik sungai untuk pengujian krom hexavalen dapat dijadikan salah satu jaminan mutu sesuai yang dipersyaratkan ISO: 17025. Tujuannya adalah 1) Memperoleh contoh uji yang dapat digunakan sebagai bahan acuan skunder; 2) Untuk menetapkan nilai krom hexavalen dari spike matriks air Sungai; 3) Untuk mempertahankan keabsahan dalam pengujian krom hexavalen dengan melihat trens kurva pada bagan kendali

## 2. METODE PENELITIAN

6989.71:2009 Cara Uji Krom Hexavalen (Cr-VI) dalam contoh uji secara spektrofotometri. Sedangkan analisis yang dilakukan meliputi: teknik uji krom hexavalen dalam air sungai yang telah di spike dan pembuatan bagan kendali uji krom hexavalen. Bahan dan Alat yang digunakan adalah Aquadest, Air Sungai dari beberapa tempat, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%, Merck®), Serbuk K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Merck®), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pa. Merck®), Aseton

(Merck®), Diphenylcarbazide (Merck®), dan NaOH (Merck®). Sedangkan alat yang akan digunakan pada penelitian meliputi Gelas Kimia 100 mL dan 250 mL, Labu Ukur 100 dan 1000 mL, Buret, Pipet Seukuran 10 mL, Pipet Ukur 10 mL, Neraca Analitik, Spektrofotometer, pH meter, botol gelas atau polyetilen untuk tempat sampel, seperangkat alat saring vacum, membran ukuran pori 0,45 µm, botol semprot, desikator, dan Oven.

### 2.1. Verifikasi Metode Pengujian

Dalam Verifikasi terdapat beberapa tahapan pengujian. Tahapan pengujiannya adalah sebagai berikut Penentuan Presisi dan Akurasi :

- Lakukan pengujian bahan acuan sebagaimana pengujian contoh uji minimal 7 kali sesuai dengan tahapan metode yang akan divalidasi/verifikasi;
- Hitung nilai rerata dengan persamaan :

$$Xr = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Xi \quad \text{dan}$$

standar deviasi (sd) dengan persamaan :

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Xi - Xr)^2}{n-1}}$$

- Hitung bias dengan persamaan

$$:\% \text{ Bias} = \frac{Xr - \mu}{\mu} \times 100\%$$

- Hitung nilai Akurasi dengan menggunakan persamaan : "% Akurasi

$$\frac{Xr}{\mu} \times 100\%$$

- Hitung thitung dengan persamaan sebagai berikut

$$\frac{|Cbahan \text{ acuan} - C_{Hasil}|}{\sqrt{\left(ubahan \text{ acuan}^2 + \frac{sd_{hasil}^2}{n}\right)}}$$

dimana : thitung = t berdasarkan perhitungan, C<sub>bahan acuan</sub> = kadar baham acuan; C<sub>Hasil</sub> = kadar rerata hasil pengujian; □<sub>bahan acuan</sub> = ketidakpastian analit dalam certificate sd<sub>hasil</sub> = simpangan baku hasil pengujian dan n=jumlah pengulangan pengujian

- Hasil thitung dibandingkan dengan ttabel pada two-side test dengan tingkat kepercayaan 95% (α=0,05) dan derajat kebebasan sesuai persamaan Welch-Satterthwaite sebagai berikut

$$v_{eff} = \frac{\left(ubahan \text{ Acuan}^2 + \frac{Sd_{hasil}^2}{n}\right)^2}{\frac{ubahan \text{ Acuan}^2}{v_{eff}} + \frac{sd_{hasil}^4}{n-1}}$$

Dimana: V<sub>eff</sub> = derajat kebebasan efektif; □<sub>bahan Acuan</sub> = ketidakpastian analit dalam bahan acuan ; sd<sub>hasil</sub> = simpangan baku hasil pengujian; n = jumlah pengulangan pengujian

- Nilai akurasi dapat diterima jika thitung < ttabel
- Bila tidak tersedia Bahan Acuan tentukan nilai akurasi dapat menggunakan uji perolehan kembali (recovery test) dengan syarat : Konsentrasi akhir

contoh uji setelah ditambahkan analit (spiked) berkisar antara 2 – 5 kali konsentrasi contoh uji sebelum ditambahkan analit (unspiked);

- i. Nilai konsentrasi contoh uji yang telah ditambahkan analit tidak boleh melebihi batas rentang kerja tertinggi pada ruang lingkup metode pengujian yang digunakan. Konsentrasi contoh uji yang telah ditambahkan analit harus masuk dalam regresi linier kurva kalibrasi yang digunakan; Analit yang ditambahkan tidak mengubah matrik contoh uji atau menghindari pengenceran, serta volume analit yang ditambahkan tidak boleh melebihi 2%

$$\% \text{Recovery} = \frac{\text{Nilai terukur}}{\text{Nilai target}} \times 100\%$$

$$\text{Atau } \% \text{Recovery} = \frac{(C_{\text{contoh uji+spike}} - C_{\text{contoh uji}})}{C_{\text{spike}}} \times 100\%$$

$$\text{Dimana : Target} = \frac{(CV_{\text{contoh uji}} + CV_{\text{spike}})}{(V_{\text{contoh uji}} + C_{\text{spike}})}, \quad C = \text{Konsentrasi}$$

V=Volume

### 1.1. Uji Linieritas dan Penetapan LoL

Pembuatan pola dasar bagan kendali diambil dari minimal 7 data hasil pengujian. Siapkan air bebas analit sebagai blanko dan minimal 3 kadar larutan kerja yang berbeda sesuai dengan rentang kerja;

- a. Operasikan spektrofotometer dan optimasikan alat sesuai dengan metode yang diverifikasi;
- b. Lakukan uji linieritas dengan mempertimbangkan batas keberterimaan sebagai berikut :
  1. Koefisien regresi linier (r) > 0,995 atau koefisien determinasi (R<sup>2</sup>) > 0,990
  2. intersep (a) < estimasi Method Detection Limit (MDLest) atau MDL
  3. Persen perolehan kembali Laboratory control standar (%RLCS)

% RLCS dihitung dengan cara mengukur kadar larutan deret kerja independen untuk titik tengah kurva kalibrasi dengan batas keberterimaan + 10%

$$X_{\text{LCS}} = \frac{(\text{abs}_{\text{LCS}} - \text{intersept})}{\text{slope}}$$

$$\% \text{RLCS} = \frac{X_{\text{LCS}}}{X_{\text{target}}} \times 100\%$$

- c. Penetapan LoL
  1. Buat minimum 7 deret kadar larutan kerja tanpa blanko dengan mempertimbangkan rentang metode pengujian yang sedang diverifikasi;
  2. Buat kurva kalibrasi berdasarkan kadar larutan kerja dengan respon instrumen yang digunakan;
  3. Lakukan 10 kali pengulangan penukuran untuk kadar terendah dan kadar tertinggi pada larutan kerja tersebut;
  4. Evaluasi batas keberterimaan secara statistika menggunakan uji F;

$$F_{\text{Hitung}} = \frac{SD_1^2}{SD_2^2}$$

Dengan catatan sd1 > sd2; Fhitung = hasil uji F berdasar perhitungan; sd1 = simpang baku yang memiliki nilai lebih besar, sd2 = simpangan baku yang memiliki nilai lebih kecil

5. Hasil perhitungan Fhitung dibandingkan dengan nilai kritis dari tabel F(Ftabel). Untuk mendapat nilai kritis dari tabel F maka derajat kebebasan untuk kedua simpangan baku sd1 dan sd2 didasarkan kepada : df1 = n1 – 1 ; df2 = n2 – 1 dengan penjelasan : df1 = derajat kebebasan pengujian pertama; df2 = derajat kebebasan pengujian kedua; n1 = jumlah pengulangan pengujian pertama dan n2 = jumlah pengulangan pengujian kedua

### d. Penentuan Limit Deteksi

1. Lakukan pengujian minimal 7 kali pengulangan terhadap blanko reagen dari air bebas analit;
2. Hitung nilai rerata dan standar deviasi;
3. Jika absorbans negatif, spike blanko reagen dengan standar
4. Tentukan nilai IDL dengan menggunakan rumus : IDL = 3Sd

### e. Penentuan Repeatability

1. Lakukan pengujian CRM atau contoh uji dengan konsentrasi berada pada rentang kurva kalibrasi
2. Hitung %RSD
3. Hasil verifikasi diterima jika % RSD < 0.5 x Nilai Horwitz

### 1.2. Pengawetan Contoh Uji

Bila contoh uji tidak segera diuji, maka contoh uji disaring dan diawetkan dengan cara sebagai berikut:

- a. Wadah : Botol Plastik (polyethylene)
- b. Pengawet : Atur pH hingga 9 dengan NaOH
- c. Lama Penyimpanan : 30 hari
- d. Kondisi Penyimpanan : 4°C ± 2°C

Catatan: Contoh uji yang tidak diawetkan lama penyimpanan maksimum 24 jam pada suhu 4°C ± 2°C.

### 1.3. Pembuatan Kurva Kalibrasi Krom Hexavalent

1. 141.1 mg K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yang telah dikeringkan dengan oven dan didinginkan, dilarutkan dalam labu ukur 100 mL. Hitung kadar krom berdasarkan penimbangan;
2. Pipet 10 mL larutan diatas kedalam labu ukur 100 mL encerkan sampai tanda batas. Larutan ini mengandung 50 µg Cr-VI;

- Pipet 10 larutan yang mengandung 50 µg Cr-VI masukan kelabu ukur 100 mL encerkan sampai tanda batas. Larutan ini mengandung 5.0 µg Cr-VI;
- Buatlah deret larutan kerja dengan 1 blanko dan minimal 3 kadar yang berbeda secara proposional yang berada pada rentang pengukuran;
- Masukan kedalam gelas kimia 100 mL, tambahkan 0.25 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kedalam masing-masing larutan kerja;
- Atur pH larutan kerja hingga pH 2.0 ± 0.5 dengan penambahan asam sulfat 0.2 N;
- Tambahkan 2 mL larutan diphenylcarbazine, kocok dan diamkan hingga 10 menit;
- Ukur larutan kerja pada panjang gelombang 540 nm menggunakan spektrofotometer.

#### 1.4. Persiapan Contoh Uji Krom Hexavalen

- Siapkan Contoh uji yang telah disaring dengan menggunakan membran berpori 0.45 µm
- Pipet sejumlah (V) contoh uji masukan dalam gelas kimia 100 mL, tambahkan 0.25 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kedalam masing-masing larutan kerja
- Atur pH larutan kerja hingga pH 2.0 ± 0.5 dengan penambahan asam sulfat 0.2 N
- Tambahkan 2 mL larutan diphenylcarbazine, kocok dan diamkan hingga 10 menit
- Ukur larutan kerja pada panjang gelombang 540 nm menggunakan spektrofotometer

Kadar logam krom hexavalen dapat dihitung dengan menggunakan rumus:

$$CrVI = C \times \frac{102}{V} \times fp$$

Keterangan :

- C adalah kadar krom hexavalen yang didapat dari hasil pengukuran, dinyatakan dalam mg/L
- 102 adalah Volume Akhir yang dinyatakan dalam (mL)
- V adalah volume contoh uji dinyatakan dalam (mL)
- Fp adalah faktor pengenceran (bila diperlukan)

#### 1.5. Pembuatan Kontrol Sampel

- Ambil contoh uji atau contoh uji yang dispiki dengan larutan standar yang akan digunakan sebagai kontrol sampel (disediakan sesuai

jenis dan lama pengawetan)

- Contoh uji diaduk sehingga cukup homogen
- Contoh dikemas dalam bentuk kemasan sekali pakai
- Uji homogenitas dari kontrol sampel tersebut dengan cara sebagai berikut:
  - ambil 10 contoh uji secara random
  - analisis dilakukan secara duplo

#### 1.6. Penetapan Nilai Kontrol Sampel

- Ditetapkan minimal 7 kali dan diambil harga rata-rata dari 7 data analisis
- Dibandingkan terhadap CRM (apabila memang laboratorium ketetulan mempunyainya) atau dibandingkan terhadap konsentrasi standar. Apabila hasil analisis CRM yang dianalisis secara bersamaan dengan kontrol sampel menggunakan metoda yang sama dengan nilai yang sama dengan nilai sertifikatnya maka hasil analisis pada kontrol sampel dapat dikatakan valid dan nilai dapat digunakan sebagai nilai acuan.

#### 1.7. Membuat Bagan Kendali

- Pilih jenis kontrol sampel yang sesuai dan lakukan analisis terhadap contoh tersebut sekurang-kurangnya 7 kali
- Hitung rata-rata dan simpangan baku

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_r)^2}{n - 1}}$$

- Gambar harga rata-rata pada ketaas grafik

Gambarkan pula +/- 1; +/- 2; dan +/- 3 simpangan baku pada kertas grafik

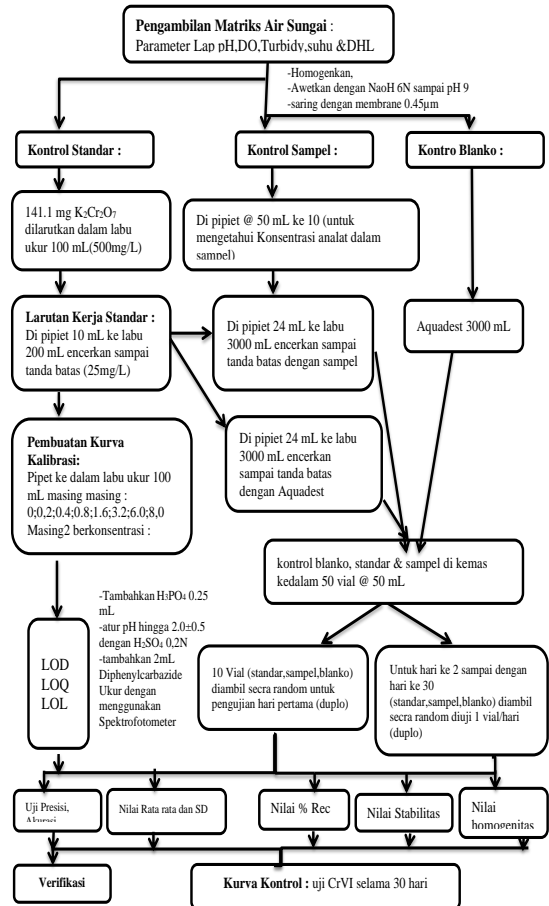
- Batas Kendali Atas (Upper Control Limit): UCL= X + 3SD
  - Batas Peringatan Atas (Upper Warning Limit): UWL= X + 2SD
  - Batas Kendali Bawah (Lower Control Limit): LCL = X - 3SD
  - Batas Peringatan Bawah (Lower Warning Limit): X - 2SD
- Gunakan kontrol sampel ini pada analisis berikutnya dan catat hasil yang diperoleh pada kurva control
  - Hasil analisis contoh yang dipengujian dapat dilaporkan apabila hasil pengujian kontrol sampel berada dalam batas X ± 1 dan X ± 2 dengan syarat tidak berlaku 15 titik terus-menerus

f. Hasil analisis contoh yang diperiksa harus segera dilakukan pengujian ulang jika:

- hasil analisis 3 dari 4 kontrol sampel berurutan lebih dari  $X \pm 2SD$
- hasil analisis kontrol sampel lebih besar dari  $X \pm 3SD$
- rentang analisis 2 kontrol sampel berurutan lebih dari 4 SD
- hasil analisis 4 dari 5 kontrol sampel secara berurutan lebih besar dari  $X+1SD$  atau lebih kecil dari  $X-1SD$
- hasil analisis 7 kontrol sampel secara berurutan berada pada 1 sisi.

g. Jika pengulangan analisis kontrol sampel:

- hasil analisis lebih kecil dari  $X \pm 2SD$  hasil pengujian contoh dapat diterima dan tidak perlu diadakan tindakan
- hasil analisis lebih besar  $X \pm 2SD$  dari hasil pengujian contoh tidak dapat diterima dan perlu diadakan tindakan perbaikan
- hasil analisis lebih kecil dari  $X + 1SD$  atau lebih besar  $X - 1SD$  tetapi tidak berada pada satu sisi yang sama maka hasil pengujian contoh dapat diterima dan tidak perlu diadakan perbaikan.
- hasil diatas  $X \pm 3SD$  tidak dapat diterima dan harus mengulangi pengukuran.



Gambar 1. Diagram alir penelitian

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1. Data Hasil Pengukuran Parameter Lapangan Air Sungai

Berdasarkan hasil pengukuran maka diperoleh data yang tersedia pada Tabel 1.

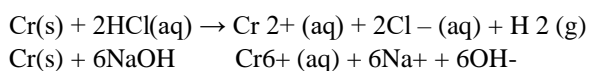
Tabel 1. Data pengukuran insitu dan lokasi sampling.

Parameter	Nilai	Satuan
Suhu	24	°C
pH	7.33	-
TDS	170	Mg/L
DHL	250	µs/cm
Salinitas	0.01	%
DO	1.3	Mg/L
Kekeruhan	21	NTU
Pengaewt : NaOH 6N sampai pH 9, botol polyethilen		
S : 06°54'25.3"		
E : 107041'13.2"		

Suhu (°C), derajat keasaman (pH), Daya Hantar Listrik (DHL), Oksigen terlarut (DO) merupakan pengukuran lapangan yang dapat menentukan validitas hasil pengujian (ISO/IEC 17025).

Metode yang digunakan dalam pengambilan sampel adalah metode grab sampler (metode sesaat), sampel air sungai diambil menggunakan ember berbahan polyethilen satu titik ditengah sungai, sungai cijalupang yg mengalir tidak begitu deras dengan kedalam 0,75meter dan lebar 5 meter. Parameter yang diuji pertama adalah suhu air sungai dukur menggunakan thermometer raksa pada saat pengambilan sampel suhu air sungai yang terukur adalah 24°C, kemudian pH (derajat keasaman) menggunakan pH meter, ph air sungai yang terukur 7.33. kemudian TDS (total disoulf solute) menggunakan TDS meter, hasil yang terukur adalah 170 mg/L, DHL (Daya Hantar Listrik) 250 µs/cm, salinitas (Kadar garam) yang terukur 0.01 %, DO menggunakan alat DO meter, DO yang terukur adalah 1.3 mg/L dan kekeruhan menggunakan alat turbidimeter, kekeruhan yang terukur adalah 21 NTU.

Sampel air sungai sebanyak 5000 mL di masukan dalam botol polyethilen agar krom hexavalent yang akan diuji tidak bereaksi dengan bahan wadah, dan di awetkan dengan NaOH 6 N sampai pH 9. Pengawetan krom hexavalent menggunakan NaOH agar krom hexavalent yang berada dalam sampel tidak berubah menjadi Cr<sup>2+</sup> yang jika diawetkan dengan asam (Azzafa.2011). Sampel dibawa ke laboratorium dan disaring menggunakan membrane 0.45 µm, sampel siap diuji dan telah stabil untuk 30 hari.

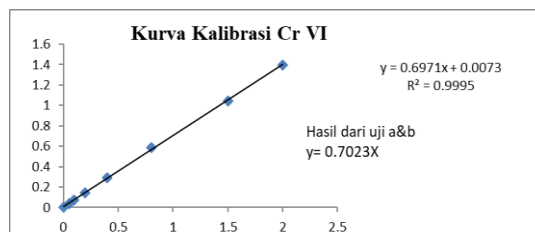


Untuk membuat kontrol standar larutan diatas dipipet 24 mL ke dalam labu ukur 3000 mL diencerkan dengan aquadest hingga tanda batas secara kuantitatif. Sampel dikemas menjadi 50 buah kedalam vial tertutup, masing masing vial berisi 50 mL. sebanyak 10 vial diambil secara random dan diuji berdasarkan metoda SNI 6989.71:2009 dalam waktu yang sama untuk menentukan nilai akurasi, presisi, dan uji homogenitas. Selanjutnya sisa vial di uji berdasarkan SNI 6989.71:2009 satu vial / hari selama 30 hari untuk melihat stabilitas dan konsistensi dalam waktu yang berbeda pada pengendalian statistika berupa bagan kendali

Kontrol standar dibuat sebagai standar IQC pada saat pengujian, kontrol standar dibuat sebagai salah satu jaminan mutu pengujian harian, untuk mengetahui berapa % kesalahan dalam pengujian satu dengan yang lainnya yang dihitung berdasarkan % recovery antara standar yang dibaca pada saat pengukuran dengan kadar standar sebenarnya yaitu hasil perhitungan. Kontrol

Standar diperlakukan sama dengan sampel yang akan diuji.

Larutan standar yang siap digunakan ( konsentrasi 25mg/L) dibuat 7 kadar yang berbeda secara proposional yang berada pada rentang pengukuran dengan 1 blanko, kadar tersebut dibuat dengan cara memipet kedalam labu ukur 100 mL masing masing 0.0; 0.2; 0.4; 0.8; 1; 6;3.2;6.8;8.0 mL, diecerkan sampai tandabatas kemudian dihomogenkan. Dalam masing-masing larutan tersebut mengandung CrVI 0;0.05;0.1;0.2;0.4;0.8;1.5; dan 2.0 mg/L. ditambahkan 0,25 mL (5 tetes) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kedalam masing – masing larutan, atur pH kerja hingga 2.0 ± 0.5 dengan penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2N, tambahkan larutan diphenycarbazide 2.0 mL diukur larutan tersebut menggunakan spektrofotometer dengan panjang gelombang 540 nm. Data kurva kalibrasi tersedia pada Gambar 2.



Gambar 2. Kurva kalibrasi Cr VI

Berdasarkan Gambar 4.1 didapatkan persamaan regresi linear uji krom hexavalent yaitu  $y = 0.6971x + 0.0073$  dengan nilai  $r^2 = 0.9995$ . setelah dilakukan pengujian rentang kepercayaan terhadap intercept (a) untuk mengetahui apakah terdapat galat system pada pengukuran, maka diperoleh rentang kepercayaan intercept (a) dengan tingkat kepercayaan 95% adalah dari -0.0029746421 sampai dengan 0.017643117, maka persamaan regresinya menjadi  $y = bx$ , dengan slope (b) berdasarkan hasil table penyesuaian adalah 0.7023, sehingga persamaan regresi menjadi  $y = 0.7023x$ . persamaan ini selanjutnya digunakan untuk menentukan konsentrasi analat yang di ukur menggunakan spektrofotometer.

Setelah mendapatkan persamaan regresi langkah selanjutnya adalah verifikasi metode. Verifikasi metode yang merupakan proses untuk menilai kemampuan sekaligus keterbatasan penerapan metode uji krom hexavalent dalam air seera spektrofotometri berdasarkan sumber daya yang tersedia. Sehingga dapat diperkirakan dengan pasti tingkat kepercayaan data yang dihasilkan adalah valid. Parameter verifikasi yang digunakan adalah penentuan LOD, LOQ, LOL, presisi dan akurasi. Hasil verifikasi uji krom hexavalent dalam air disajikan pada Tabel 2 sebagai berikut :

Tabel 2. Hasil verifikasi uji krom hexavalent

Parameter	Nilai	Keterangan
LOD	0.0048 mg/L	Memenuhi
LOQ	0.0162 mg/L	Memenuhi
LOL	2.01mg/L	Memenuhi
Presisi %CV Horwitz	%RSD : 6.37 %  10.25%	%RSD < CvH  6.73% < 10.25% (Presisi)
Akurasi	94.13%	Akurat

LOD (limit of detection) adalah konsentrasi terendah dari analit yang dapat terdeteksi, akan tetapi tidak perlu terkuantitasi, limit deteksi ini berada dibawah kondisi pengujian yang telah disepakati berdasarkan hasil percobaan (kantasubtrata,2012). LOD dari hasil penelitian pada uji krom hexavalent dalam air secara spektrofotometri adalah 0.0048 mg/L merupakan konsentrasi terendah yang dapat terdeteksi pada alat spektrofotometer di Laboratorium Sekolah Tinggi Analisis Bakti Asih hasil tersebut memenuhi. LOD merupakan limit deteksi yang tidak terkuantitasi. Limit Of Quantitation (LOQ) atau dapat disebut juga limit pelaporan (limit Of Reporting) adalah konsentrasi terendah dari analit yang dapat di tentukan dengan tingkat presisi dan akurasi yang dapat diterima, dibawah kondisi pengujian yang dapat diterima (Kantasubrata, 2012). LOQ dari hasil penelitian pada uji krom hexavalent dalam air secara spektrofotometri adalah 0.0162 mg/L merupakan batas terkecil dari kurva kalibrasi yang terkuantitasi. LOL (Limit Of Linearity) merupakan batas kadar tertinggi analit pada kurva kalibrasi regresi linear dari suatu metode pengujian. Rentang kadar antara LOQ dan LOL pada kurva kalibrasi regresi linear yang disebut dengan rentang kerja (working range) pada metode pengujian. (Asiah dan Hadi 2012). LOL dari hasil penelitian pada uji krom hexavalent dalam air secara spektrofotometri adalah 2.01 mg/L, merupakan konsentrasi terbesar dari kurva kalibrasi yang telah terkuantitasi.

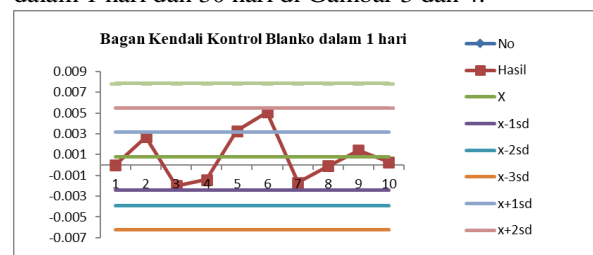
Presisi adalah tingkat kedapatulangan suatu rangkaian hasil pengujian diantara hasil-hasil itu sendiri. Presisi dapat dipengaruhi oleh kesalahan acak seperti ketidakstabilan instrument, variasi kondisii dan akomoasi, lingkungan pengujian, variasi bahan kimia, konsistensi analis dan lain lain. (asiah, 2015). Presisi dinyatakan dalam %RSD . %RSD yang di dapat dari hasil penelitian pada uji krom hexavalent dalam air secara spektrofotometri adalah 6.37% hasil tersebut memenuhi karena lebih kecil dari % CV horwitz yang di dapat dari hasil perhitungan adalah 10.25%. maka uji

presisi yang telah dilaksanakan menunjukkan hasil yang presisi

Menurut ISO akurasi didefinikan sebagai kesesuaian antara hasil analisis dengan nilai benar analit (nilai acuan analit yang dapat diterima). Akurasi dapat ditentukan dengan berbagai cara yaitu : CRM, Perbandingan dengan metode lain, pemakaian jumlah contoh yang berbeda dan standar yang telah di beri matriks (Weinberg,1995). Akurasi pada saat penelitain dilakanakan menggunakan standar yang telah di beri matrik (air sungai) yang dinyatakan dalam % recovery. hasil akurasi yang diperoleh pada uji krom hexavalent dalam ait secara spektrofotometri adalah 94,13%, sedangkan batas keberterimaan % recovery menurut AOAC untuk 1 ppm adalah 75 – 120%. Hasil dari penelitian menunjukkan hasil yang akurasi ( akurat) karena masih berada dalam batas keberterimaan menurut AOAC.

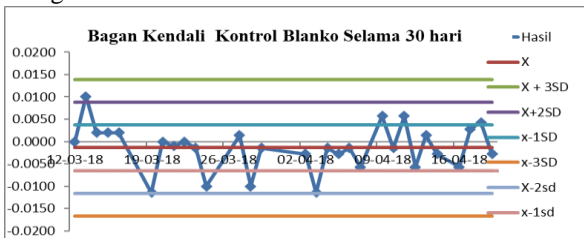
### 3.2. Diagram Kendali Kontrol Blanko

Kontrol sampel digunakan untuk membuat bagan kendali ( control chart ). Control chart merupakan perangkat statistika yang digunakan dalam penerapan pengendalian mutu (IQC) yang menggambarkan demonstrasi suatu grafik dari: pengendalian secara statistika, pemantauan proses pengujian, identifikasi akar penyebab permasalahan dalam pengujian, dan dapat membantu dalam peningkatan berkelanjutan (Asiah dan Hadi 2016). Pembuatan Kontrol sampel dibuat dengan cara memipet 24 mL Standar krom hexavalent 25mg/L, di encerkan dengan sampel air sungai sampai dengan 3000 mL secara kuantitatif. Sampel dikemas menjadi 50 buah kedalam vial tertutup, masing masing vial berisi 50 mL. sebanyak 10 vial diambil secara random dan diuji berdasarkan metoda SNI 6989.71:2009 dalam waktu yang sama untuk menentukan nilai akurasi, presisi, dan uji homogenitas. Selanjutnya sisa vial di uji berdasarkan SNI 6989.71:2009 satu vial / hari selama 30 hari untuk melihat stabilitas dan konsistensi dalam waktu yang berbeda pada pengendalian statistika berupa bagan kendali untuk melihat proses pengujian krom hexavalen dalam waktu tersebut. Tersedia kendali kontrol blanko dalam 1 hari dan 30 hari di Gambar 3 dan 4.



Gambar 3. Bagan kendali kontrol blanko dalam 1 hari

Hasil pengujian kontrol blanko pada hari ke 1 berada diantara rata-rata dan x-1sd tetapi lebih mendekati ke nilai rata-rata, hasil pengujian ke 2 berada di antara rata – rata dan x+1sd tetapi lebih mendekati ke x+ 1sd, hasil pengujian ke 3 berada pada batas garis x-1sd, pengujian ke 4 berada pada diantara rata-rata dan x-1sd tetapi lebih mendekati ke nilai x-1sd, pengujian ke 5 berada pada batas garis x+1sd, pengujian ke 6 mendekati x+2sd, pengujian ke 7 berada pada batas garis x-1sd, pengujian ke 8 berada diantara rata-rata dan x-1sd tetapi lebih mendekati ke nilai rata-rata. Pengujian ke 9 dan 10 berada menempel pada garis rata-rata. Hasil dari uji ini kemudian di jadikan batas dalam pengujian tahan selanjutnya yaitu pengujian selama 30 hari. Hasil pengujian dari 30 hari pada kontrol blanko adalah sebagai berikut

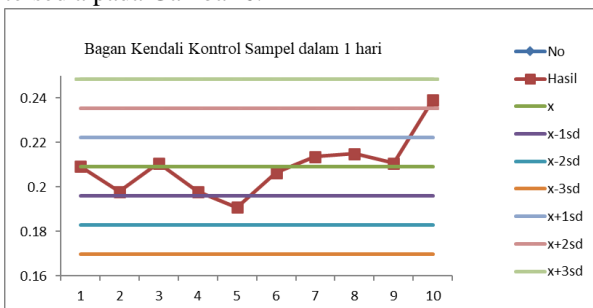


Gambar 4. Bagan kendali kontrol blanko dalam 30 hari

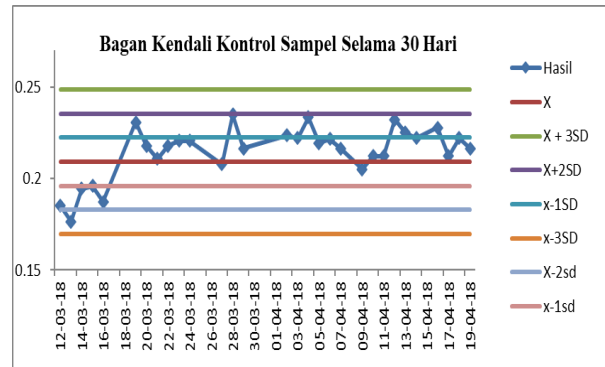
Hasil pengujian kontrol blanko pada hari 1, 3,4,5,7,9,12, dan 25 berada diantara rata-rata dan x+1sd pengujian hari ke 2 berada diatas x+2sd, pengujian hari ke 6 dan 16 berada di x-2sd, pengujian hari ke 8, 10, 14, 17, 19, dan 22 berada pada batas garis rata-rata, 15,18,25, dan 30 berada diantara rata-rata dan x-1sd, pengujian pada hari ke 19,23,dan 26 berada pada batas garis x-1sd, serta pengujian pada hari 11 dan 13 berada diantara x-1sd dan x-2sd.

### 3.3. Diagram Kendali Kontrol Sampel

Hasil pengujian 1,3,6, dan 9 berada pada batas nilai rata rata, hasil pada uji ke 2 dan 4 berada pada batas x-1Sd, hasil pengujian ke 5 berada pada daerah antara x-1sd dan x-2sd, hasil pengujian ke 7 dan 8 berada pada daerah antara rata rata dan x-1sd, dan hasil pengujian ke 10 berada di atas x+2sd yang merupakan batas peringatan atas (Gambar 5). Hasil dari uji ini kemudian di jadikan batas dalam pengujian tahan selanjutnya yaitu pengujian selama 30 hari. Hasil pengujian dari 30 hari tersedia pada Gambar 6.



Gambar 5. Bagan kendali kurva kontrol sampel selama 1 hari



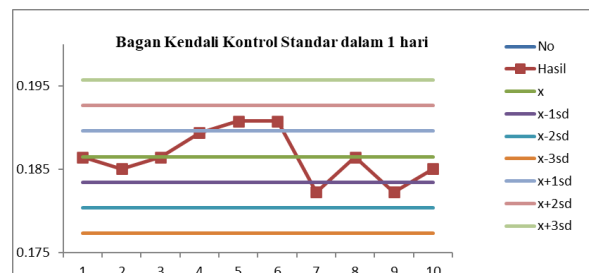
Gambar 6. Bagan kendali kurva kontrol ssampel elama 30 hari

Hasil uji hari 1dan ke 5 berada diantara x-1sd dan x-2sd, hasil uji pada hari ke 2 berada di antara x-2sd dan x-3sd, hasil pengujian ke 3 dan 4 berada pada titik x-1sd, hasil uji pada hari ke 6 melonjak berada pada x+1s dan x+2sd, hasil pengujian pada hari ke 7,9,14,20dan 30 berada di antara rata rata dan x+1sd, hasil uji hari ke 8,12,22,23,28 berada pada garis rata rata, hasil pengujian hari ke 10,11,15,16,17,24,25dan 28 berada pada garis x+1sd, dan pengujian pada hari ke 13, 17, dan 24 berada diantar batas garis rata-rata dan x+1sd

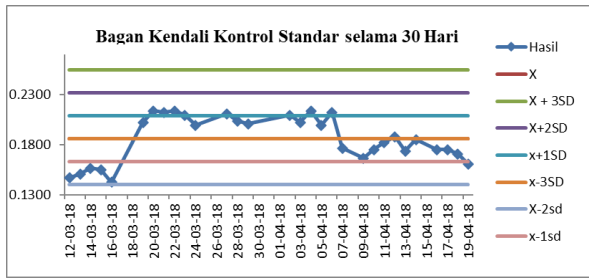
Hasil pengujian dapat dilaporkan apabila hasil pengujian kontrol sampel berada dalam batas  $x \pm 1sd$  dan  $x \pm 2sd$  dengan syarat tidak berlaku pada 15 titik yang terus menerus, hasil dari pembuatan bagan kendali dengan matrik air sungai yang berada di atas  $x \pm 2sd$  tidak ada. Maka hasil uji apat dilaporkan.

### 3.4 Diagram kendali kontrol standar

Hasil pengujian dari kontrol standar ke 1,3, dan ke 8 berada pada rata-rata, pengujian ke 2 dan 10 berada pada batas diantar rata-rata dan x-1sd, pengujian ke 4 berada pada batas x+1sd, pengujian ke 5dan 6 bera diantara batas x+1sd dan x+2sd, pengujian ke 7 dan 9 berada diantara x-1sd dan x-2sd, Hasil dari uji ini kemudian di jadikan batas dalam pengujian tahan selanjutnya yaitu pengujian selama 30 hari. Hasil pengujian dari 1 hari dan 30 hari tersedia pada Gambar 7 dan Gambar 8.



Gambar 7. Bagan kendali kontrol standar 1 hari



Gambar 8. Bagan kendali kontrol standar 30 hari

Hasil pengujian kontrol standar pada hari ke 1,2,3 dan 4 berada diantara batas  $x-2sd$  dan  $x-3sd$ , pengujian pada hari ke 5 berada pada batas garis  $x-3sd$ , pengujian pada hari ke 6,13,14 16 dan 18 berada diantara batas garis rata-rata dan  $x+1sd$ , 7,8,9,10,12, 15, 17, dan 19 berada pada garis  $x+1sd$ , pengujian pada hari ke 20, 22, 25, 27, 28, dan 29 berada diantara rata-rata dan  $x-1sd$ , pengujian pada hari ke 21 dan 30 berada pada  $x+1sd$ , pengujian pada hari ke 23,24,dan 26 berada diantar rata-rata dan  $x-1sd$ .

### 3.5 Interpretasi data hasil pembuatan bagan kendali

Jika diasumsikan bahwa data hasil yang plotkan ke bagan kendali merupakan distribusi normal maka probabilitas pola sebaran data hasil pengujian mengikuti kurva distribusi normal. Diharapkan 68,27% atau 2/3 data hasil pengujian yang diplotkan ke bagan kendali seharusnya berada di daerah informasi atau pada  $\pm 1$  sd.

Batas peringatan mewakili  $\pm 2$  sd dengan tingkat kepercayaan 95,45%. Hal ini berarti bahwa 95,45% atau 19/20 data hasil pengujian yang diplotkan ke bagan kendali seharusnya berada pada daerah batas peringatan atau hanya 4,55% data berada diluar batas peringatan atas atau batas peringatan bawah. Daerah  $\pm 3sd$  memiliki tingkat kepercayaan 99,73% yang berarti bahwa hanya 0,27% data hasil pengujian diplotkan ke bagan kendali diatas batas tindakan atas atau dibawah batas tindakan bawah. Bila 1000 data hasil pengujian diplotkan ke bagan kendali maka hanya diperkenankan 3 data diatas atau dibawah batas tindakan dan selebihnya merupakan diluar kendali statistika (outside) (Asiah.2014).

Secara prinsip penerapan control chart dalam pengendalian mutu internal adalah untuk mengendalikan akurasi dan presisi sehingga tetap dalam batasan keberterimaan yang telah ditetapkan. Tujuan bagan kendali untuk mengontrol suatu proses kerja yang ditentukan dengan % temubalik secara tehnik spiking atau memperlakukan bahan acuan bersertifikat (CRM/SRM), untuk mengetahui stabilitas kadar, al, CRM, larutan kerja, kalibrasian check standard an reagen blank (Asiah,2015). Peningkatan berkelanjutan sangat penting untuk mempertahankan kualitas proses yang dilaksanakan. Peningkatan berkelanjutan adalah kegiatan berulang untuk meningkatkan kemampuan yang memenuhi persyaratan tertentu. Tujuan

peningkatan laboratorium dapat melakukan perbaikan mutu sehingga pada akhirnya dapat mencapai kepuasan pelanggan.

## 5. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa hasil dari pembuatan bagan kendali uji krom hexavalen dengan matriks air sungai dapat dijadikan salah satu jaminan mutu yang dipersyaratkan ISO/IEC : 17025 tentang jaminan mutu hasil pengujian sebagai pengganti CRM.

## 6. DAFTAR PUSTAKA

1. APHA. 2005. APHA, AWWA, and WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water", 22 th Ed, APHA, Washington D.C. 1985
2. Alaerts, G dan Santika, S.S. 1984. Metoda Penelitian Air. Usaha Nasional. Surabaya
3. Anonim. Development and use of In House Reference Materials;
4. Anonim. 1994. Traceability of Measurement. ILAC-G2
5. Asiah. 2014 Verifikasi Metode Pengujian : PUSARPEDAL-KLHK
6. Asiah. 2015. Jaminan Mutu dan Pengendalian Mutu Pengujian Kimia Air.PUSARPEDAL-KLHK
7. Azzafa. 2011. Kromium <http://azzafacihuy.blogspot.com/2011/04/kromium.html>
8. Dara, F, 2010, Bahan Acuan (reference material) dalam Metrologi; [http://www.kimia\\_lipi.go.id/wp-content/uploads/2010/05/certified-reference-material-fitri-pdf](http://www.kimia_lipi.go.id/wp-content/uploads/2010/05/certified-reference-material-fitri-pdf)
9. Charles, J dan Siregar, P. 2007. Praktik Sistem Manajemen Laboratorium Pengujian yang baik. Penerbit Buku Kedokteran. Jakarta
10. Novie. (2013). Kimia lingkungan. All About Chemistry And Enviromental: <https://environmentalchemistry.wordpress.com/2013/07/26/uji-homogenitas/>.
11. Hadi, A. 2007. Pemahaman dan penerapan ISO/IEC 17025:2005. PT Gramedia pustaka utama. Jakarta
12. Hadi, A. 2014. Interpretasi Bagan Kendali Pengujian <http://www.infolabing.com/2014/06/interpretasi-bagan-kendali-pengujian.html#.W7IVdmgzBIU>. Html
13. Kantasubrata, J. 2008. Bahan acuan. Prosedur pembuatan contoh uji profesiensi dan bahan acuan analisis kimia. Pusat Penelitian Kimia-LIPI. Bandung
14. Kantasubrata,J. 2014. Ketertelusuran dan Validasi Metoda Analisis Kimia. Pusat Penelitian Kimia-LIPI. Bandung

15. SNI. (2009). Cara uji krom hexavalen dalam contoh uji. SNI (Standar Nasional Indonesia). ICS 13.060.50
16. Sudjana, 2005. Metode Statistika . PT Tarsito, Bandung
17. Supriyanto.C, dkk.2011. Pengendalian Mutu hasil analisis unsur Pb, Cd, dan Cr dalam Contoh air limbah . PTAPB – BATAN
18. Weinberg, S. 1995. Good laboratory Practice Regulations. Markel Dekker, Inc