

Tersedia online di: <http://ejournal-balitbang.kkp.go.id/index.php/btla>

PENENTUAN BATAS DETEKSI METODE, LIMIT DETEKSI, DAN LIMIT KUANTISASI PENGUJIAN KESADAHAN SECARA TITRIMETRI MENGUNAKAN ALAT TITRASI KONVENSIONAL

Deny Puji Utami, Dina Sri Wardhani, dan Inna Nurbayanti H.

Balai Riset Pemuliaan Ikan

Jl. Raya 2 Sukamandi, Patok Beusi, Subang, Jawa Barat 41263

E-mail: pt.bppi@gmail.com

ABSTRAK

Batas deteksi metode (MDL) adalah kadar analit yang ditentukan sesuai tahapan metode pengujian secara menyeluruh sehingga menghasilkan sinyal dengan probabilitas 99% di mana sinyal tersebut berbeda dengan blanko, sedangkan limit deteksi (LoD) merupakan konsentrasi atau jumlah terkecil atau terendah dari analit dalam sampel yang dapat terdeteksi, tetapi tidak perlu terkuantisasi dan merupakan parameter uji batas terkecil yang dimiliki oleh suatu alat/instrumen. Limit kuantisasi (LoQ) adalah konsentrasi atau jumlah terendah dari analit yang masih dapat ditentukan dan memenuhi kriteria akurasi dan presisi. Limit kuantisasi yang biasa disebut limit pelaporan. Berdasarkan hasil pengukuran diketahui bahwa nilai MDL, LoD, dan LoQ dari pengukuran kesadahan dengan metode titrimetri dengan alat titrasi konvensional adalah sebesar 4,63; 2,10; dan 5,92 mg/L. Hasil ini sesuai dengan SNI 06-6989.12-2004 yang menyatakan konsentrasi terendah yang dapat diukur adalah 5 mg/L.

KATA KUNCI: MDL; LoD; LoQ; titrasi; titrimetri

PENDAHULUAN

Laboratorium Pengujian Balai Riset Pemuliaan Ikan sebagai laboratorium terakreditasi KAN harus mampu menghasilkan data valid. Data uji dengan validitas tinggi perlu pengendalian mutu (*quality control*) dan jaminan mutu (*quality assurance*) dalam setiap kegiatan pengujiannya. Metode deteksi limit (MDL) adalah kadar analit yang ditentukan sesuai tahapan metode pengujian secara menyeluruh sehingga menghasilkan sinyal dengan probabilitas 99% di mana sinyal tersebut berbeda dengan blanko (Hadi, 2010), sedangkan limit deteksi (LoD) merupakan konsentrasi atau jumlah terkecil atau terendah dari analit dalam sampel yang dapat terdeteksi, tetapi tidak perlu terkuantisasi. Limit deteksi (LoD) merupakan parameter uji batas terkecil yang dimiliki oleh suatu alat/instrumen. Limit kuantisasi (LoQ) adalah konsentrasi atau jumlah terendah dari analit yang masih dapat ditentukan dan memenuhi kriteria akurasi dan presisi. Limit kuantisasi biasa disebut limit pelaporan (*limit of reporting*) (Torowati & Galuh, 2014).

Nilai MDL, LoD, dan LoQ harus valid maka persiapan yang dilakukan harus sedemikian rupa sehingga kaidah-kaidah penentuan dan batas keberterimaannya dapat

memenuhi syarat. Adapun hal-hal yang harus dipertimbangkan dalam penentuan MDL, LoD, LoQ di antaranya personil yang melakukan penentuan harus memiliki kompetensi berdasarkan pendidikan, pelatihan, serta pengalaman yang sesuai, kondisi akomodasi, dan lingkungan pengujian harus dapat memenuhi persyaratan dan bahan kimia yang digunakan harus pro analysis (Hadi, 2010).

Tujuan dari kegiatan ini adalah menentukan MDL, LoD, dan LoQ pengukuran kesadahan yang diharapkan dapat mengetahui konsentrasi atau jumlah analit kesadahan terkecil/terendah dalam sampel yang masih mampu dideteksi oleh alat titrasi konvensional (buret). Penentuan MDL, LoD, dan LoQ tidak menggunakan instrumen sehingga dilakukan dengan pengenceran bertingkat larutan uji yang mengandung CaCO_3 sampai tingkat analit terendah yang tidak bisa dideteksi oleh buret.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam kegiatan ini adalah larutan induk Na_2EDTA 0,01 M; larutan CaCO_3 0,01 M; indikator EBT; HCl ; buffer pH $10 \pm 0,1$; dan akuades.

Alat

Alat yang digunakan dalam kegiatan ini adalah buret 50 mL, erlenmeyer 50 mL, gelas ukur 25 mL, beaker gelas 50 mL, pipet ukur 10 mL, labu ukur 100 mL, labu ukur 250 mL, labu ukur 500 mL, spatula, dan nampan.

Cara Kerja

Penentuan MDL, LoD, dan LoQ ini dilakukan dengan cara menganalisis kandungan analit terkecil dalam sampel yang masih bisa diukur dengan cara pengenceran bertingkat sampai analit dalam sampel tidak bisa diukur. Pada kegiatan ini diawali dengan mengukur CaCO_3 5 mg/L kemudian 4 mg/L, 3 mg/L, dan 2 mg/L.

Pembuatan Titran Na_2EDTA 0,01M

Larutan baku Na_2EDTA 0,01 M dibuat dengan cara memasukkan larutan induk Na_2EDTA 0,01M ke dalam labu ukur 1.000 mL, kemudian ditambah akuades sampai tanda batas.

Pembuatan Larutan Kerja (Uji)

Pembuatan larutan induk CaCO_3 1.000 mg/L diawali dengan menimbang dengan seksama $1 \pm 0,005$ g CaCO_3 , kemudian dilarutkan dalam 50 mL akuades, ditambah beberapa tetes HCl, dimasukkan dalam labu ukur 1.000 mL ditambah akuades sampai tanda batas sehingga mempunyai konsentrasi akhir 1.000 mg/L.

Pembuatan Larutan Stok 50 mg/L

Pembuatan larutan stok 50 mg/L dilakukan dengan mengambil dari larutan induk CaCO_3 1.000 mg/L diencerkan menjadi 50 mg/L dengan cara memipet 12,5 mL CaCO_3 1.000 mg/L dimasukkan dalam labu ukur 250 mL, ditambah akuades sampai tanda batas sehingga mempunyai konsentrasi akhir 50 mg/L.

Pembuatan Larutan Kerja 5 mg/L

Pembuatan larutan kerja 5 mg/L dilakukan dengan cara memipet 50 mL larutan CaCO_3 50 mg/L, dimasukkan dalam labu ukur 500 mL kemudian ditambah akuades sampai tanda batas sehingga mempunyai konsentrasi akhir 5 mg/L.

Pembuatan Larutan Uji 4 mg/L

Pembuatan larutan uji 4 mg/L dilakukan dengan cara memipet 40 mL CaCO_3 50 mg/L dimasukkan dalam labu ukur 500 mL kemudian ditambah akuades sampai tanda batas sehingga mempunyai konsentrasi akhir 4 mg/L.

Pembuatan Larutan Uji 3 mg/L

Pembuatan larutan uji 3 mg/L dilakukan dengan cara memipet 30 mL larutan CaCO_3 50 mg/L, dimasukkan dalam labu ukur 500 mL kemudian ditambah akuades sampai tanda batas sehingga mempunyai konsentrasi akhir 3 mg/L.

Pembuatan Larutan Uji 2 mg/L

Pembuatan larutan uji 2 mg/L dilakukan dengan cara memipet 20 mL larutan CaCO_3 50 mg/L, dimasukkan dalam labu ukur 500 mL kemudian ditambah akuades sampai tanda batas sehingga mempunyai konsentrasi akhir 2 mg/L.

Standarisasi Larutan Baku Na_2EDTA 0,01M

Standarisasi larutan baku Na_2EDTA dilakukan dengan cara memipet sebanyak 10 mL CaCO_3 0,01M dimasukkan dalam erlenmeyer 50 mL, ditambahkan 1,0 mL larutan penyangga pH $10 \pm 0,1$ kemudian ditambahkan sedikit indikator EBT, lalu dititrasi dengan Na_2EDTA 0,01M sampai titik akhir berwarna biru, dilakukan minimal dua kali ulangan, kemudian dihitung konsentrasi Na_2EDTA dengan rumus sebagai berikut:

$$M_{\text{EDTA}} = \frac{M_{\text{CaCO}_3} \times V_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{EDTA}}} \text{ mmol/L}$$

di mana:

M EDTA = molaritas larutan baku Na_2EDTA (mmol/L)

V EDTA = volume rata-rata larutan baku Na_2EDTA (mL)

V CaCO_3 = volume larutan CaCO_3 (mL)

M CaCO_3 = molaritas larutan CaCO_3 (mmol/mL)

Penentuan MDL, LoD, dan LoQ

Pengukuran kesadahan dilakukan dengan memipet larutan kerja sebanyak 25 mL dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL, kemudian ditambahkan 1,0 mL larutan penyangga pH ($10 \pm 0,1$), ditambahkan sedikit indikator EBT kemudian dititrasi dengan Na_2EDTA 0,01 M sampai titik akhir titrasi berwarna biru, dilakukan 10 kali ulangan, kemudian dihitung nilai kesadahan total (KT) dengan rumus sebagai berikut:

$$KT = \frac{\text{mg CaCO}_3}{L} = \frac{1000}{V_{\text{sampel}}} \times V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} \times 100$$

di mana:

V sampel = banyaknya sampel yang dipipet (mL)

V EDTA = volume larutan baku Na_2EDTA untuk titrasi (mL)

M EDTA = molaritas larutan baku Na_2EDTA untuk titrasi (mmol/mL)

100 = massa relatif (MR) CaCO_3

Kemudian dihitung rata-rata, standar deviasi, % RSD (relative standar deviasi), CV Horwitz dan % perolehan kembali (%R).

HASIL DAN BAHASAN

Penentuan MDL, LoD, dan LoQ merupakan salah satu dari parameter validasi metode yang digunakan untuk mengetahui kemampuan alat tersebut dalam mendeteksi analit total kesadahan yang terkecil. Alat yang digunakan adalah rangkaian alat titrasi konvensional tanpa instrumen sehingga penentuan MDL, LoD, dan LoQ dilakukan dengan membuat larutan uji dengan konsentrasi terendah sesuai SNI 06-6989.12-2004 yaitu 5 mg/L yang kemudian dibuat lagi konsentrasi yang lebih rendah sampai tidak terdeteksi.

MDL dihitung menggunakan rumus:

$$MDL = t(0,01; n - 1)sd$$

Di mana tabel t dengan tingkat 99% dan tingkat kebebasan n-1, sd adalah standar deviasi (Tabel 1).

Penentuan MDL ini dikerjakan minimal tujuh kali ulangan, sehingga bisa dikatakan MDL = rata-rata + 3,143 SD, apabila dikerjakan dengan 10 kali ulangan maka MDL = rata-rata + 2,821 SD.

Penentuan LoD dikerjakan minimal tujuh kali ulangan dan dinyatakan dengan rumus LoD = rata-rata + 3 SD dari nilai pengukuran terendah yang masih bisa dideteksi suatu alat. Limit kuantisasi biasa disebut limit pelaporan (*limit of reporting*). LoQ dikerjakan minimal tujuh kali ulang, ditentukan dengan rumus LoQ = rata-rata + 10 SD.

Perkiraan perbandingan secara teoritis antara IDL:LoD:MDL:LoQ adalah 1:2:4:10. MDL dan LoQ mempunyai syarat keberterimaan yang harus dipenuhi dari segi persisi maupun akurasi. Adapun data hasil penentuan MDL, LoD, dan LoQ disajikan dalam Tabel 2.

Pengulangan pengujian dilakukan dalam rentang waktu minimal tiga hari yang bertujuan untuk melihat variabilitas hasil pengujian terhadap waktu dan kondisi akomodasi laboratorium. MDL dan LoQ dapat diterima apabila data hasil pengukuran pengujian memenuhi batas keberterimaan sebagai berikut:

1. Simpangan baku relatif (% RSD) tidak boleh melebihi 2/3 CV Horwitz ($0,67 \times 2^{1-0,5 \log c}$) atau bisa dirumuskan:

$$\% RSD = \frac{sd}{rata - rata} \times 100\% < (0,67 \times 2^{1-0,5 \log c})$$

2. Uji perolehan kembali (*recovery test*, % R) yang merupakan perbandingan nilai terukur dengan nilai target yang diperoleh dari hasil pengujian harus sesuai dengan persyaratan Tabel 3. Uji perolehan kembali (% R) dirumuskan:

$$\% R = \frac{\text{hasil pengukuran}}{\text{nilai target}} \times 100\%$$

Penentuan MDL, LoD, dan LoQ ini diukur mulai dari konsentrasi 5 mg/L, dari hasil pengukuran terlihat masih memberikan respons positif dengan nilai perolehan kembali (% R) 109,20%. Karena masih memberikan respons positif kemudian dilakukan pengukuran larutan kerja yang memiliki konsentrasi lebih rendah yaitu 4 mg/L, dari hasil pengukuran diperoleh nilai perolehan kembali (% R) sebesar 102,90%. Ternyata konsentrasi 4 mg/L juga masih memberikan respons positif maka dilakukan pengenceran lagi yaitu larutan kerja dengan konsentrasi 3 mg/L. Dari pengukuran diperoleh nilai perolehan kembali (%R) sebesar 70%. Konsentrasi 3 mg/L ini juga masih memberikan respons positif

Tabel 1. Nilai t tabel

Pr	0.25	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001
df	0.50	0.20	0.10	0.050	0.02	0.010	0.002
1	1.00000	3.07768	6.31375	12.70620	31.82052	63.65674	318.30884
2	0.81650	1.88562	2.91999	4.30265	6.96456	9.92484	22.32712
3	0.76489	1.63774	2.35338	3.18245	4.54070	5.84091	10.21453
4	0.74070	1.53321	2.13185	2.77645	3.74695	5.60409	7.17318
5	0.72669	1.47588	2.01505	2.57058	3.36493	4.03214	5.89343
6	0.71756	1.43976	1.94318	2.44691	3.14267	3.70743	5.20763
7	0.71114	1.41492	1.89458	2.36462	2.99795	3.49948	4.78529
8	0.70639	1.39682	1.85955	2.30600	2.89646	3.35539	4.50079
9	0.70272	1.38303	1.83311	2.26216	2.82144	3.24984	4.29681
10	0.69981	1.37218	1.81246	2.22814	2.76377	3.16927	4.14370
11	0.69745	1.36343	1.79588	2.20099	2.71808	3.10581	4.02470
12	0.69548	1.35622	1.78229	2.17881	2.68100	3.05454	3.92963

sumber: <https://www.spssstatistik.com/wp-content/uploads/2016/05/tabel-distribusi-t.jpg>

Tabel 2. Data hasil penentuan MDL, LoD, dan LoQ

Ulangan	V sampel (mL)	Target value 5 mg/L			Target value 4 mg/L		Target value 3 mg/L		Target value 2 mg/L	
		M EDTA (mol/L)	V EDTA (mL)	Kadar CaCO ₃ (mg/L)	V EDTA (mL)	Kadar CaCO ₃ (mg/L)	V EDTA (mL)	Kadar CaCO ₃ (mg/L)	V EDTA (mL)	Kadar CaCO ₃ (mg/L)
1	25	0,0105	0,15	6,3	0,1	4,2	0,05	2,1	0	0
2	25	0,0105	0,15	6,3	0,1	4,2	0,05	2,1	0	0
3	25	0,0105	0,1	4,2	0,1	4,2	0,05	2,1	0	0
4	25	0,0105	0,1	4,2	0,1	4,2	0,05	2,1	0	0
5	25	0,0105	0,1	4,2	0,09	3,78	0,05	2,1	0	0
6	25	0,0105	0,15	6,3	0,09	3,78	0,05	2,1	0	0
7	25	0,0105	0,15	6,3	0,1	4,2	0,05	2,1	0	0
8	25	0,0105	0,15	6,3	0,1	4,2	0,05	2,1	0	0
9	25	0,0105	0,1	4,2	0,1	4,2	0,05	2,1	0	0
10	25	0,0105	0,15	6,3	0,1	4,2	0,05	2,1	0	0
Rata-rata				5,46		4,12		2,1		0
SD				1,08		0,18		0		0
RSD				19,86		4,3		0		0
2/3 CV Horwitz				8,37		8,66		9,04		0
%R				109,2		102,9		70		0
2,821SD				3,0467		0,5078		0		0
3SD				3,24		0,54		0		0
10SD				10,8		1,8		0		0
MDL							4,63			
LoD							2,1			
LoQ							5,92			

Tabel 3. Batasan % R

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

Sumber: Statistika Pengendalian Mutu Internal mendukung penerapan ISO/IEC 17025:2017

akan tetapi tidak memenuhi syarat keberterimaan akurasi, kemudian dibuat lagi larutan kerja dengan konsentrasi 2 mg/L. Berdasarkan hasil pengukuran dengan sepuluh kali ulangan nilai konsentrasi yang dihasilkan adalah 0 di mana ini berarti sudah tidak ada respons lagi antara titran dan titrat sehingga pengujian dihentikan sampai konsentrasi 2 mg/L.

Pengukuran kesadahan dilakukan pada empat konsentrasi yaitu 5 mg/L, 4 mg/L, 3 mg/L dan 2 mg/L. Respons positif antara titran dan titrat terjadi sampai konsentrasi 3 mg/L, sedangkan konsentrasi 2 mg/L

sudah tidak ada respons sehingga bisa dikatakan bahwa limit deteksi (*limit of detection*, LoD) untuk pengukuran kesadahan dengan metode titrimetri menggunakan alat titrasi konvensional adalah sebesar 2,10 mg/L di mana berasal dari perolehan rata-rata + 3 SD. Penentuan nilai LoD tidak ada syarat keberterimaan presisi dan akurasi, sedangkan nilai limit kuantisasi (*limit of quantitation*, LoQ) sebesar 5,92 mg/L yang berasal dari rata-rata penentuan larutan kerja 4 mg/L + 10 SD dan nilai MDL sebesar 4,63 mg/L (rata-rata + 2,821 SD), di mana syarat presisi dan akurasi semua memenuhi syarat yaitu % R sebesar 102,90 (syarat keberterimaan 80%-115%), dan % RSD sebesar 4,30% (syarat keberterimaan < 8,66%). Hasil ini menunjukkan kesesuaian dengan metode dari SNI 06-6989.12-2004 yang menyatakan nilai kesadahan yang dapat dideteksi adalah 5 mg/L.

Penentuan batas deteksi (MDL, LoD, dan LoQ) mempunyai tujuan untuk menghindari penulisan laporan hasil pengujian tidak deteksi (*not detectable*, ND) yang merupakan informasi tidak informatif dan memberikan informasi tentang kemampuan sekaligus keterbatasan laboratorium dalam menerapkan suatu metode pengujian pada kadar rendah metode tersebut (Hadi, 2010).

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Berdasarkan hasil pengukuran diketahui bahwa nilai MDL, LoD, dan LoQ dari pengukuran kesadahan dengan metode titrimetri dengan alat titrasi konvensional adalah sebesar 4,63 mg/L; 2,10 mg/L; dan 5,92 mg/L.

Saran

Pengerjaan sampel untuk penentuan nilai kesadahan disarankan menggunakan alat titrasi otomatis karena dapat mempercepat dan mempermudah dalam proses pengukurannya.

DAFTAR ACUAN

- Hadi, A. (2010). Penentuan batas deteksi metode (method detection level) dan batas kuantifikasi (limit of quantitation) pengujian sulfida dalam air limbah dengan biru metilen secara spektrofotometri. *Ecolab*, 4(2). <http://ejournal.forda-mof.org/ejournal-litbang/index.php/JKLH/article/view/1495/1348>. 11 November 2019.
- Tim SPSS Statistik. (2016). Cara membaca tabel t. <https://www.spssstatistik.com/wp-content/uploads/2016/05/tabel-distribusi-t.jpg>. 22 November 2019.
- Torowati & Galuh, B.S. (2014). Penentuan nilai limit deteksi dan kuantitasi alat titrasi potensiometer untuk analisis uranium. <http://jurnal.batan.go.id/index.php/pin/article/download/1371/1302>. 5 November 2019.