

PENERAPAN KURVA KALIBRASI, BAGAN KENDALI AKURASI DAN PRESISI SEBAGAI PENGENDALIAN MUTU INTERNAL PADA PENGUJIAN COD DALAM AIR LIMBAH

(Application of Calibration Curve, Accuracy and Precision Chart as Internal Quality
Control at COD Testing in Wastewater)

Uray Lusiana

Baristand Industri Pontinak, Jl. Budi Utomo No.41 Pontianak

E-mail : padeci_babeda@yahoo.com

ABSTRAK. Jaminan mutu adalah salah satu persyaratan teknis yang termasuk dalam sistem manajemen mutu yang mengacu kepada SNI ISO/IEC 17025 : 2008. Jaminan mutu adalah keseluruhan proses yang direncanakan dan kegiatan yang sistematis yang diterapkan dalam pengujian, sehingga memberikan kepuasan kepada pelanggan atau pengguna data. Jaminan mutu yang diterapkan untuk pengujian COD dalam air limbah adalah kurva kalibrasi, bagan kendali akurasi dan presisi. Tujuan penerapan kurva kalibrasi, bagan kendali akurasi dan presisi adalah untuk mengendalikan data pengujian COD sehingga dapat menjamin keabsahan dan keandalan hasil pengujian yang dilaporkan dan untuk menjaga konsistensi hasil pengujian secara statistik sepanjang waktu. Kurva kalibrasi pengujian COD mempunyai nilai koefisien korelasi 0,99987 dan memenuhi persyaratan SNI karena nilai r yang diperoleh lebih besar atau sama dengan 0,995. Bagan kendali akurasi mempunyai garis kendali BTA = 104,95%, BPA = 102,97%, BIA = 100,98%, BTB = 93,03%, BPB = 95,02% and BIB = 97,0%. Data akurasi dapat diterima jika data berada diantara garis BPA dan BPB (± 2 SD), data akan diperingatkan jika data tersebut berada diantara BTA-BPA atau BTB-BPB (± 2 SD atau ± 3 SD), dan data dinyatakan outlier jika data berada diluar garis BTA dan BTB (± 3 SD). Data presisi dapat diterima jika nilai RPD tidak lebih dari 10 % dari nilai hasil pengujian COD.

Kata kunci : akurasi, bagan kendali, jaminan mutu, kurva kalibrasi, presisi

ABSTRACT. Quality assurance is one of the technical requirements that include in the quality management system based on SNI ISO/IEC 17025 : 2008. Quality assurance is all the process that planned and systematic activity that applied in analysis, so can give the confidence to the customer or data user. Quality assurance that is applied for COD testing in wastewater are calibration curve, accuracy and precision control chart. The purpose of calibration curve, accuracy and precision control chart applied was to control the data of COD testing so that guaranty the validity to report and to keep the consistence of testing result as statistic all the time. Calibration curve of COD testing have a coefficient correlation 0,99987. Accuracy control chart have limited line BTA = 104,95%, BPA = 102,97%, BIA = 100,98%, BTB = 93,03%, BPB = 95,02% and BIB = 97,0%. Accuracy data can be accepted if that data present between line of BPA and BPB (± 2 SD), data is warned if that data present between line BTA-BPA or BTB-BPB (± 2 SD and ± 3 SD), and data is outlier if that data present out of line BTA and BTB (± 3 SD). The precision data can accepted if that the RPD value is not more than 10 % of COD testing result.

Keywords: accuracy, calibration curve, control chart, precision, quality assurance

1. PENDAHULUAN

Pada sistem mutu SNI ISO/IEC 17025:2008, pada sub klausul 5.9.1 dinyatakan bahwa laboratorium harus

mempunyai prosedur pengendalian mutu untuk memantau keabsahan pengujian dan kalibrasi yang dilakukan. Data yang dihasilkan harus direkam sedemikian rupa sehingga semua kecenderungan dapat

dideteksi dan bila memungkinkan teknik statistik harus diterapkan pada pengkajian hasil pengujian.

Jaminan mutu (*quality assurance*) pengujian adalah keseluruhan tahapan kegiatan yang sistematis dan terencana yang diterapkan dalam pengujian sehingga memberikan keyakinan kepada pelanggan atau pengguna bahwa data yang dihasilkan memenuhi persyaratan mutu yang telah ditentukan. Tujuan jaminan mutu adalah untuk memastikan bahwa tahapan proses pengujian dapat berjalan secara efektif dan efisien dengan cara mengendalikan kesalahan-kesalahan (Anonim, 2011). Dalam SNI jaminan mutu mencakup penggunaan bahan acuan dan bahan kimia yang tertelusur, alat ukur yang terkalibrasi, peralatan untuk analisa yang bebas kontaminasi, dilakukan oleh analis yang kompeten, menggunakan metode uji yang standard dan sesuai dengan peruntukannya. Pengendalian mutu dilakukan dengan pengujian internal maupun eksternal. Yang antara lain meliputi repetibilitas pengujian, membuat grafik kendali (*control charts*), uji banding antar personel, uji profisiensi, keteraturan penggunaan bahan standar bersertifikat (SRM/CRM) (Achmad, Rahayu, dan Sumarriani, 2010).

Pengendalian mutu (*quality control*) merupakan suatu tahapan kegiatan dalam prosedur yang dilakukan untuk mengevaluasi aspek teknis pengujian. Pengendalian mutu dilakukan untuk pemantauan, pemeriksaan dan pengendalian data hasil analisis untuk memastikan bahwa mutu pengujian berada dalam batas kendali secara statistik. Pengendalian mutu yang diterapkan SNI adalah nilai koefisien korelasi ($r \geq 0,995$), analisis secara duplo dengan nilai RPD tidak boleh lebih besar atau sama dengan 10 % dan control akurasi dengan larutan standar KHP dengan nilai recovery antara 85 % sampai dengan 115 %.

Menurut Hardiani (2009), program pengendalian mutu yang dapat diterapkan dilaboratorium pengujian diantaranya adalah kurva kalibrasi, bagan kendali akurasi dan presisi untuk setiap parameter uji (*control chart*). Tujuan pengendalian mutu adalah untuk menjamin bahwa setiap hasil uji

ataupun analisa terhadap suatu sampel untuk parameter tertentu telah terjamin akurasi dan presisinya. Kurva kalibrasi adalah Metode statistik yang digunakan untuk mengetahui perbandingan pengaruh kadar analit dengan respon alat (instrumen). Presisi adalah variabilitas dari beberapa kali pengukuran/pengujian yang menggambarkan kecermatan data dan berkaitan dengan kesalahan random (acak). Sedangkan akurasi adalah kedekatan hasil analisis dengan nilai sebenarnya yang menggambarkan ketepatan data dan berkaitan dengan kesalahan sistematis atau bias. (Kantasubrata, 2008)

Untuk mendukung program pengendalian mutu yang dipersyaratkan didalam ISO/IEC 17025 maka Laboratorium Pengujian Baristand Industri Pontianak, menerapkan pengendalian mutu internal berupa kurva kalibrasi, bagan kendali akurasi dan presisi. Tujuan penerapan pengendalian mutu internal adalah untuk mengendalikan data hasil pengujian COD sehingga dapat menjamin kehandalan dan keabsahan data yang dilaporkan dan menjaga konsistensi hasil pengujian secara statistik sepanjang waktu. Bagan kendali (*control chart*) menggambarkan suatu grafik yang mendemonstrasikan pengendalian secara statistik, pemantauan proses pengujian, identifikasi akar penyebab permasalahan dalam pengujian dan secara umum dapat membantu dalam peningkatan berkelanjutan (Anonim, 2009).

2. METODE PENELITIAN

Penelitian penerapan kurva kalibrasi, bagan kendali akurasi dan presisi sebagai pengendalian mutu internal dalam pengujian COD pada air limbah dilakukan sesuai dengan metode SNI 6989.2 : 2009 yaitu cara uji COD (KOK) dengan refluks tertutup secara spektrofotometri. Bahan yang digunakan adalah air bebas organik, kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$), asam sulfat pekat (H_2SO_4), merkuri sulfat ($HgSO_4$), perak sulfat (Ag_2SO_4) dan standar kalium hydrogen phtalat (KHP), sedangkan alat yang digunakan adalah pipet, tabung

digestion, COD reactor dan spektrofotometer.

Untuk membuat kurva kalibrasi, terlebih dahulu dipersiapkan larutan kerja standar kalium hydrogen phtalat dengan konsentrasi 1000 mg/L, kemudian membuat beberapa deret konsentrasi larutan standar yang berbeda secara proporsional. Setelah didestruksi, diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 600 nm. Kemudian membuat kurva kalibrasi dan menghitung nilai koefisien korelasi (r) dengan rumus :

$$r = \frac{\sum (x_i - x_r)(y_i - y_r)}{\sqrt{[\sum (x_i - x_r)^2][\sum (y_i - y_r)^2]}} \dots\dots 1)$$

Menyiapkan larutan standar KHP yang merupakan nilai tengah dari deret kurva kalibrasi yang sudah ditetapkan untuk membuat bagan kendali akurasi. Konsentrasi nilai tengah yang diukur untuk penetapan awal bagan kendali akurasi adalah 500 mg/L, kemudian dilakukan pengujian terhadap larutan tersebut sebanyak 10 kali sesuai dengan metode pengujian dan diukur pada alat spektrofotometer, selanjutnya dihitung nilai rata-rata (mean) dan standar deviasi.

Nilai rata-rata dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \dots\dots\dots 2)$$

Nilai Standar Deviasi dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \dots\dots 3)$$

- Keterangan :
- \bar{x} = Nilai rata-rata pengujian
 - $\sum x$ = Jumlah nilai pengujian
 - SD = Standar Deviasi
 - x_1 = Pengujian ke-n pengulangan
 - n = Jumlah pengulangan pengujian

Kemudian menentukan nilai batas kendali bagan dan membuat bagan kendali akurasi dengan ketentuan sebagai berikut : Batas Tindakan Atas, BTA (*Upper Control Limit, UCL*), = $\bar{x} + 3sd$; Batas Peringatan Atas, BPA (*Upper Warning Limit, UWL*), = $\bar{x} + 2sd$; Batas Informasi Atas, BIA (*Upper Information Limit, UIL*), = $\bar{x} + 1sd$; Batas Tindakan Bawah, BTB (*Lower Control Limit, LCL*), = $\bar{x} - 3sd$; Batas Peringatan Bawah, BPB (*Lower Warning Limit, UWL*), = $\bar{x} - 2sd$; Batas Informasi Bawah, BIB (*Lower Information Limit, LIL*), = $\bar{x} - 1sd$

Setelah bagan kendali terbentuk, nilai recoveri larutan standar yang diukur diplotkan setiap kali pengujian pada bagan kendali akurasi sebagai kendali mutu hasil pengujian COD. Nilai recoveri dihitung dengan rumus :

$$\% Recovery = \frac{x}{\mu} \times 100 \dots\dots 4)$$

- Keterangan :
- x = Nilai konsentrasi yang terbaca
 - μ = Nilai yang sebenarnya

Bagan kendali presisi dibuat dari hasil selisih nilai pengujian duplo (*Relative Percent Different, RPD*) dibandingkan dengan nilai tetapan dari SNI yaitu tidak boleh lebih besar atau sama dengan 10 % dari hasil pengukuran. Nilai RPD dihitung dengan rumus :

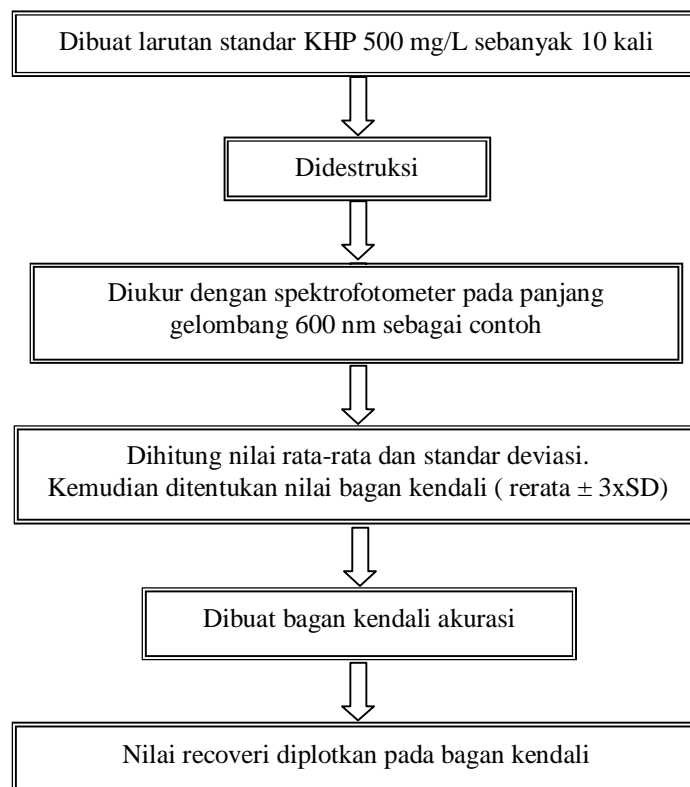
$$\% RPD = \frac{x_1 - x_2}{(x_1 + x_2)/2} \times 100 \dots\dots 5)$$

- Keterangan :
- RPD = *Relative Percent Different*
 - X_1 = Nilai pengujian tertinggi
 - X_2 = Nilai pengujian terendah

Diagram alir pembuatan kurva kalibrasi dapat dilihat pada Gambar 1. Sedangkan diagram alir pembuatan bagan kendali akurasi dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 1. Diagram alir pembuatan kurva kalibrasi pengujian COD



Gambar 2. Diagram alir pembuatan bagan kendali akurasi pengujian COD

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

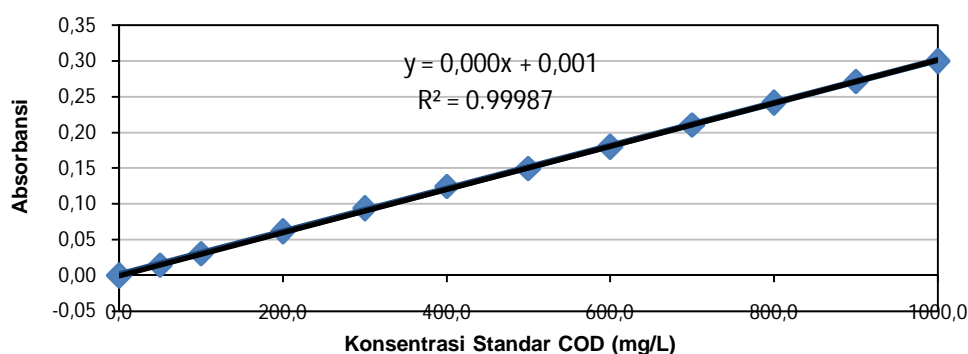
Hasil pengujian larutan standar KHP (Kalium Hidrogen Ptalat) yang dibuat deret untuk kurva dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data Deret Kurva Kalibrasi Pengujian COD dalam air limbah

No	Konsentrasi Larutan Standar (mg/L)	Absorbansi
1	0.0	0.000
2	50	0.015
3	100	0.031
4	200	0.062
5	300	0.094
6	400	0.125
7	500	0.150
8	600	0.180
9	700	0.211
10	800	0.242
11	900	0.272
12	1000	0.300
Koefisien Regresi (r)		0.99987
Slope (b)		0.00030
Intersep (a)		0.00144
Persamaan garis		$y = 0.0003 x + 0.00144$

Gambar 3 yaitu gambar kurva kalibrasi menunjukkan hubungan kadar larutan kerja dengan respon instrumen yang dinyatakan dalam grafik garis lurus (linier). Kurva kalibrasi pengujian COD dapat diterima jika nilai koefisien korelasi (r) $\geq 0,995$. Dari data Tabel 1 diatas diperoleh nilai koefisien korelasi kurva kalibrasi sebesar 0,99987 dengan persamaan garis regresi linier yaitu $y = 0,0003x + 0,0017$, berarti nilai kurva kalibrasi untuk pengujian COD memenuhi syarat keberterimaan sesuai dengan ketentuan yang ditetapkan oleh SNI yaitu $r \geq 0,995$.

Untuk membuat bagan kendali akurasi dilakukan pengujian terhadap larutan standar KHP konsentrasi 500 mg/L sebanyak 10 kali. Setelah dihitung secara statistic diperoleh nilai rata-rata 98,99 mg/L dan standar deviasi 1,9877, kemudian ditetapkan nilai batas kendali sebagai berikut : Batas Tindakan Atas (BTA) adalah 104,95% ; Batas Peringatan Atas (BPA) adalah 102,97 %; Batas Informasi Atas (BIA) adalah 100,98 %; Batas Tindakan Bawah (BTB) adalah 93,03 %; Batas Peringatan Bawah (BPB) adalah 95,02 %; Batas Informasi Bawah (BIB) adalah 97,0 %.



Gambar 3. Kurva kalibrasi larutan standar COD

Bagan kendali akurasi menggambarkan nilai recoveri dari pengukuran larutan standar sebagai sumbu vertikal (y) dan pengujian berulang selama waktu tertentu sebagai sumbu horizontal (x). Hasil pengujian larutan standar yang disertakan dalam pengujian COD sebagai kontrol akurasi dapat dilihat dalam Tabel 2. Sedangkan nilai recoveri dari hasil

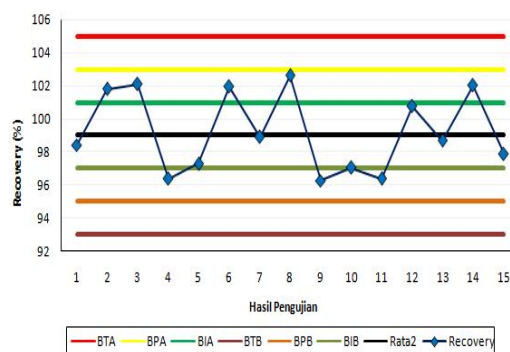
pengujian yang di plotkan pada bagan kendali dapat dilihat pada Gambar 4.

Akurasi merupakan kedekatan hasil pengujian dengan nilai benarnya yang ditunjukkan nilai persentase perolehan kembali yang dinyatakan dengan recoveri. Syarat yang ditetapkan oleh SNI untuk nilai keberterimaan recoveri adalah 85 % sampai dengan 115 %.

Data Tabel 2 memperlihatkan nilai recoveri pengujian masih berada dalam rentang keberterimaan. Nilai yang diploting pada Gambar 3 menunjukkan data hasil pengujian berada dalam garis batas 2 SD dan tersebar secara acak, tidak mempunyai kecenderungan (*trend*) naik, turun atau mengelompok pada suatu daerah tertentu. Dengan data tersebut maka dapat disimpulkan bahwa hasil pengujian larutan standar untuk akurasi mempunyai recoveri baik dan pengujian dapat dilanjutkan.

Tabel 2. Data Hasil Pengujian Larutan Standar sebagai kontrol akurasi pada Pengujian COD.

No.	Hasil pengujian	Recoveri (%)
1	492.06	98.412
2	509.05	101.81
3	510.39	102.078
4	481.74	96.348
5	486.4	97.28
6	509.72	101.944
7	494.4	98.88
8	513.05	102.61
9	484.73	96.26
10	485.23	97.046
11	481.74	96.348
12	503.72	100.744
13	493.4	98.68
14	510,05	102.01
15	489,4	97.88



Gambar 4. Bagan kendali akurasi pengujian COD

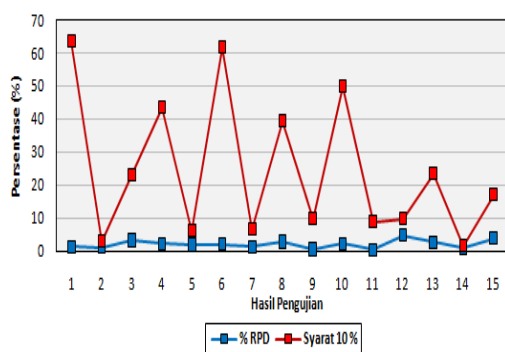
Jika data hasil pengujian berada diantara garis BPA dan BPB maka data tersebut diterima, jika data berada diantara

garis BTA-BPA atau BTB-BPB maka data meragukan atau diperingatkan, jika data berada diluar garis BTA dan BTB maka data tersebut ditolak (*outlier*) dan pengujian dihentikan.

Jika data hasil pengujian berada diluar pengendalian statistika atau terjadi kecenderungan khusus maka harus dilakukan tindakan perbaikan dan bila perlu dilakukan pengujian ulang. Ada beberapa pola kecenderungan yang dapat menyebabkan data hasil pengujian diluar pengendalian statistika (Anonim, 2009) antara lain, a) 3 dari 4 data hasil pengujian berturut-turut pada daerah tindakan atas atau daerah tindakan bawah. b) 4 dari 5 data hasil pengujian berturut-turut pada daerah peringatan atas atau daerah peringatan bawah. c) 8 berturut-turut data hasil pengujian diatas atau dibawah rerata (garis pusat). d) 8 berturut-turut data hasil pengujian diatas atau dibawah rerata namun berada pada daerah tindakan. e) 6 data hasil pengujian berturut-turut turun atau naik. f) 14 data hasil pengujian berturut-turut turun naik atau naik turun. g) 15 data hasil pengujian berada pada batas informasi atas atau batas informasi bawah.

Untuk data pengendalian mutu internal presisi diperoleh dari hasil pengujian COD secara duplo pada air limbah, dari data tersebut dihitung nilai % RPD dan dibandingkan dengan syarat keberterimaan yang ditetapkan dalam Standar Nasional Indonesia yaitu sebesar $\leq 10\%$ dari nilai pengujian. Bagan kendali presisi digambarkan dengan nilai selisih yang dihitung dengan persentase sebagai sumbu vertikal (y) dan pengujian berulang sebagai sumbu horizontal (x). Data pengujian COD dalam air limbah terdapat dalam Tabel 3, sedangkan hasil ploting nilai % RPD dibandingkan dengan 10% nilai pengujian dapat dilihat pada Gambar 5.

Presisi (repeatabilitas) merupakan pengulangan pengujian yang bertujuan mengukur keragaman nilai hasil pengujian terhadap contoh uji yang sama dari seorang analis dengan menggunakan metode pengujian dan peralatan tertentu dalam interval waktu yang sesingkat mungkin.



Gambar 5. Bagan kendali presisi pengujian COD

Bagan kendali presisi digunakan untuk melihat konsistensi analisis, kestabilan peralatan serta tingkat kesulitan metode pengujian yang digunakan, karena presisi merupakan tingkat kedapatulungan suatu rangkaian hasil pengujian diantara hasil-hasil itu sendiri. Dari Gambar 3 diketahui bahwa nilai pengujian COD pada air limbah secara duplo tidak lebih dari 10 % nilai pengujian sebagaimana yang ditetapkan dalam SNI, berarti nilai pengujian COD pada air limbah mempunyai presisi yang baik dan data dapat diterima.

Tabel 3. Data Hasil Pengujian COD

Kode	Hasil Pengujian		Selisih	% RPD	Syarat ≤ 10 %	
	Contoh	Simplo				Duplo
1		638.58	631.43	7.15	1.13	63.50
2		28.282	27.988	0.29	1.04	2.81
3		230.75	223.57	7.18	3.16	22.72
4		436.89	427.47	9.42	2.18	43.22
5		61.585	60.466	1.12	1.83	6.10
6		621.69	609.35	12.34	2.00	61.55
7		64.756	63.964	0.79	1.23	6.44
8		400.16	389.15	11.01	2.79	39.47
9		96.193	95.681	0.51	0.53	9.59
10		504.83	494.05	10.78	2.16	49.94
11		86.124	85.799	0.32	0.38	8.60
12		99.765	95.218	4.55	4.66	9.75
13		235.24	229.03	6.21	2.68	23.21
14		14.802	14.672	0.13	0.88	1.47
15		175.11	168.62	6.49	3.78	17.19

Keuntungan penggunaan bagan sebagai pengendali adalah : 1) sebagai sarana yang sangat berguna untuk pengendalian mutu internal, 2) jika terjadi perubahan dalam mutu analisis dapat diketahui dengan sangat cepat, dan 3) kemungkinan terbaik untuk mendemonstrasikan mutu dan profisiensi kepada pelanggan dan auditor (Tahid, 2006).

4. KESIMPULAN

Dari kegiatan penerapan kurva kalibrasi pengujian COD dalam air limbah

dinyatakan diterima karena nilai koefisien korelasi pengujian lebih besar yaitu $r = 0,99987$ daripada nilai koefisien korelasi yang ditetapkan SNI yaitu $r = 0,995$. Data akurasi diterima dan dinyatakan baik bila berada diantara garis BPA dan BPB (± 2 SD), data meragukan atau diperingatkan bila berada diantara garis BTA-BPA atau BTB-BPB (± 2 SD dan ± 3 SD), dan data ditolak (outlier) bila berada diluar garis BTA dan BTB (± 3 SD). Bagan kendali akurasi mempunyai garis kendali BTA = 104,95%, BPA = 102,97%, BIA = 100,98%, BTB = 93,03%, BPB = 95,02%

and BIB = 97,0%. Sedangkan data presisi dapat diterima jika nilai % RPD tidak lebih besar dari 10 % hasil pengujian.

DAFTAR PUSTAKA

- SNI ISO/IEC 17025 : 2008. Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi
- SNI 6989.2-2009, Cara uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (*Chemical Oxygen Demand/COD*) dengan refluks tertutup secara spektrofotometri.
- Anonim, 2011. Pengendalian Mutu Hasil Pengujian dan Kalibrasi.
- Anonim, 2009. Pedoman Pengendalian Mutu Internal Pengujian Parameter Kualitas Lingkungan. Kementrian lingkungan Hidup. Jakarta.
- Achmad, F., Rahayu, S., dan Sumarriani, Y. 2010. Penerapan Grafik-X dan Grafik-R sebagai Grafik Kendali Dalam Pengujian Kualitas Air. *Jurnal Standardisasi*. (12)1.
- Hardiani, H. 2009. Akurasi *Pengendalian Mutu Laboratorium*. Balai Pulp dan Kertas. Bandung.
- Kantasubrata, J. 2008, *Jaminan Mutu Data Hasil Pengujian : Kontrol Sampel dan Aplikasinya*. RC Chem Learning Centre. Bandung.
- Tahid. 2006. Grafik Pengendali Sarana Untuk Peningkatan Mutu Hasil Uji Laboratorium Pengujian. *Warta Kimia Analitik*. No. 15 Tahun XII, Pusat Penelitian Kimia-LIPI. Bandung.