

VERIFIKASI KUALITAS ANALISIS MANGAN MENGGUNAKAN TEKNIK ICP-OES DALAM SAMPEL AIR MINUM

Risma Sari^{1*}, Fiotentinada Puspita Sutopo¹

¹Department of Chemistry Analysis, Politeknik ATI Padang, Jalan Bungo Pasang Tabing, Padang 25171, Indonesia

*Corresponding author: rismasari171@gmail.com

ABSTRACT. Drinking water quality, including the levels of dissolved metals, is an important public health consideration. Manganese (Mn) is a naturally occurring metal that can be present in drinking water sources, and excessive intake of Mn can have adverse health effects. The objective of this study was to verify the performance of the analytical method for the determination of manganese (Mn) concentration in drinking water samples using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) techniques at the PT XYZ Laboratory. The method verification included tests for analyte identity confirmation, linearity, precision, accuracy, as well as the determination of the Method Detection Limit (MDL) and Limit of Quantification (LOQ). The verification results showed that the ICP-OES method met the established performance requirements. The linearity test yielded a correlation coefficient (r) of 0.9998, fulfilling the criteria of $r \geq 0.995$. The percent relative standard deviation (% RSD) value in the precision test was 1.41%, meeting the requirement of $\% RSD \leq 2/3 \% CV$ Horwitz. The accuracy test provided an average percent recovery of 98.66%, which is within the acceptable range of 85-120%. The determined MDL was 0.0006 mg/L, while the LOQ was 0.002 mg/L, both meeting the criteria of $MDL < spiked\ concentration < 10\ MDL$ and $LOQ < environmental\ quality\ standard$. In conclusion, the method for the determination of Mn concentration in drinking water using ICP-OES has been verified and can be used for routine analysis at the PT. XYZ Laboratory, supporting the monitoring and control of Mn levels in drinking water to ensure public health protection.

Keywords: Drinking water, Method verification, Manganese metal, ICP-OES

PENDAHULUAN

Air merupakan sumber daya alam yang sangat penting bagi semua makhluk hidup. Kualitas air minum yang aman dan sehat harus memenuhi persyaratan fisik, kimia dan biologi, serta terbebas dari kontaminasi mikroorganisme dan bahan kimia berbahaya, tanpa bau, rasa, dan warna yang tidak wajar. Untuk memastikan air minum yang aman dikonsumsi masyarakat, dilakukan pengawasan kualitas air minum secara menyeluruh [1].

Manajemen air minum dapat dilakukan mulai dari yang sederhana hingga yang lengkap, tergantung tingkat kontaminasi sumber air. Semakin banyak zat pencemar seperti logam berat, organik, garam terlarut, atau bakteri, maka semakin banyak teknik yang dibutuhkan untuk pengolahan air agar memenuhi persyaratan konsumsi. Logam yang umum terdapat dalam air minum antara lain besi (Fe), Mangan (Mn), timbal (Pb), tembaga (Cu), seng (Zn), dan cadmium (Cd) [2].

Mn secara alami ditemukan dalam bentuk senyawa dengan berbagai tingkat valensi. Konsentrasi Mn yang berlebihan dalam air dapat menyebabkan perubahan rasa, warna (coklat/ungu/hitam), dan kekeruhan. Sumber kontaminasi Mn dalam air berasal dari aktivitas penambangan, pembuangan limbah, aktivitas mikroba pada mineral Mn, serta pembuangan baterai bekas.

Asupan Mn yang kurang atau berlebihan dapat memberikan dampak buruk bagi kesehatan. Kelebihan asupan Mn, terutama melalui inhalasi atau ingesti, dapat menyebabkan gangguan pada sistem saraf pusat. Konsentrasi maksimum Mn dalam air minum adalah 0,05 mg/L. Kekurangan Mn juga dapat menyebabkan kelainan seperti cacat tulang, infertilitas, penyakit jantung, hipertensi, dan perubahan metabolisme lipid dan karbohidrat [2].

Penggunaan Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) untuk analisis kadar (Mn) dalam air minum adalah teknik yang umum dan banyak diterapkan. Metode ini memanfaatkan plasma yang diinduksikan secara elektromagnetik untuk mengeksitasi atom dan ion dalam sampel, sehingga unsur-unsur tersebut akan memancarkan radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang spesifik. Intensitas emisi yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi unsur dalam sampel, sehingga dapat digunakan untuk menentukan kadar Mn.

ICP-OES merupakan teknik yang cukup kompleks, namun memiliki keunggulan dalam hal sensitivitas, selektivitas, dan kemampuan analisis multielemen. Metode ini mampu mengidentifikasi dan mengukur konsentrasi berbagai jenis logam dengan batas deteksi yang rendah, sehingga sangat sesuai untuk aplikasi pemantauan kualitas air minum [3].

ICP-OES juga merupakan salah satu teknik spektrofotometri untuk pengukuran logam yang memiliki tingkat sensitivitas yang tinggi. Metode ini mampu menganalisis banyak jenis logam secara bersamaan dan memiliki batas deteksi yang baik sehingga sesuai untuk berbagai aplikasi. [4].

Komponen-komponen utama dalam sistem ICP-OES meliputi pompa peristaltik, plasma, nebulizer, spray chamber, torch, RF generator, dan detektor. Validasi metode ICP-OES dilakukan dengan menetapkan pengukuran tertentu, seperti penentuan linieritas, akurasi, presisi, dan method detection limit (MDL). [5].

Secara ringkas, prinsip dasar ICP-OES adalah menggunakan plasma terinduksi untuk mengeksitasi sampel sehingga memancarkan emisi cahaya spesifik, yang kemudian dideteksi dan dianalisis untuk menentukan komposisi unsur-unsur dalam sampel secara kuantitatif. [6].

Verifikasi metode adalah proses validasi yang bersifat lebih terbatas dibandingkan validasi lengkap, karena hanya mencakup beberapa aspek karakteristik kinerja metode saja, tidak mengevaluasi seluruh karakteristik kinerja tertentu. Verifikasi dilakukan dengan menentukan nilai presisi, akurasi, dan batas deteksi pada suatu metode analisis. Terdapat beberapa parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam verifikasi metode, antara lain penentuan linieritas, akurasi, presisi, dan method detection limit (MDL).

Linieritas merefleksikan kemampuan metode analisis untuk menghasilkan data pengukuran yang proporsional terhadap konsentrasi analit yang sebenarnya terkandung dalam sampel yang dianalisis. Penentuan linieritas dilakukan dengan

menyiapkan setidaknya 5 tingkat konsentrasi larutan standar yang rentangnya mencakup konsentrasi analit dalam sampel yang akan diuji.

Presisi mengukur tingkat keselarasan atau kedekatan antara hasil pengukuran individual terhadap nilai rata-ratanya, ketika prosedur diulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran homogen. Presisi terdiri dari dua komponen, yaitu keterulangan (*repeatability*) dan ketertiruan (*reproducibility*). Keterulangan (*repeatability*) adalah nilai presisi yang diperoleh ketika seluruh pengukuran dilakukan oleh seorang analis tunggal, dalam satu periode rentang waktu tertentu, menggunakan sejumlah sampel yang sama, reagen yang sama, dan menggunakan alat yang sama. Ini menunjukkan seberapa konsisten hasil pengukuran yang diperoleh dalam kondisi percobaan yang terkontrol. Presisi dinyatakan sebagai Standar Deviasi Relatif (RSD) atau Koefisien Variasi (CV) yang dihitung dari beberapa pengulangan menggunakan rumus:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (xi - \bar{x})^2}{n-1}}$$
$$CV = \frac{SD}{Rerata} \times 100\%$$

Keterangan :

xi = Data hasil setiap pengukuran
 \bar{x} = Rata-rata data hasil pengukuran
 N = Jumlah data yang diukur
 SD = Simpangan baku
 CV = koefisien varian/simpangan buku realtif.

Penelitian ini menerapkan metoda presisi *repeatability* dan internal *reproducibility*. Nilai *repeatability* dan internal *reproducibility* bida diperbandingkan dengan kriteria Uji Horwitz. *Repeatability* layak

dipertimbangkan jika nilai %CV *repeatability* kecil dari 0,5 x %CV Horwitz. Internal *reproducibility* layak diterima jika nilai %CV internal *reproducibility* kurang dari 2/3 x % CV Horwitz. Jadi, hasil presisi metode penelitian ini dapat diterima jika memenuhi kriteria tersebut berdasarkan perbandingan.

1. Akurasi

Akurasi, atau presisi, adalah indikator yang mengukur tingkat kesesuaian antara hasil analisis dengan konsentras sesungguhnya dari analit dalam sampel yang bisa dipergunakan pada perhitungan akurasi, yaitu sampel dengan nilai yang diketahui melalui penggunaan Certified Reference Method (CRM), membandingkan hasil dengan laboratorium lain atau menggunakan CRM, serta pengujian perolehan kembali (*recovery*) dengan menambahkan analit pada sampel. Akurasi bisa diungkapkan sebagai persentase pemulihan (% *recovery*) dari analit yang ditambahkan ke dalam sampel.

Semakin mirip nilai duplikat analisis dengan sampel aslinya, semakin tinggi akurasi metode yang digunakan. Syarat yang ditetapkan APHA untuk nilai akurasi yang dapat diterima adalah antara 80% sampai 120%. Akurasi bisa diukur dengan dua metode, yaitu melalui simulasi (pemulihan spiked-placebo) atau dengan menambahkan standar (metode penambahan standar).Rumus untuk menghitung akurasi (% *Recovery*) adalah (Kadar terukur / Kadar sebenarnya) x 100%.

2. Method Detection Limit (MDL)

MDL adalah konsentrasi minimum dari analit dalam sampel yang bisa terdeteksi dan dibedakan dari blanko. Penentuan MDL tergantung pada metode analisis yang digunakan, apakah berdasarkan deteksi analit pada

pengenceran atau pengukuran respon blanko secara berulang. Batas deteksi suatu metode, atau yang dikenal sebagai MDL, menunjukkan konsentrasi minimal analit yang dapat diukur secara akurat dengan tingkat kepercayaan 99%. MDL ditetapkan melalui analisis sampel yang mengandung matriks tertentu serta analit target.

Dalam penentuan MDL, terdapat perbedaan antara analisis yang menetapkan limit deteksi instrumen dan yang tidak. Pada analisis tanpa limit deteksi instrumen, MDL diperoleh melalui deteksi analit pada pengenceran, sementara analisis dengan instrumen menggunakan pengukuran respon blanko berulang. MDL berfungsi sebagai indikator kinerja relatif pada laboratorium. Penentuan MDL dilakukan melalui penambahan standar analit ke dalam sampel pada konsentrasi yang berada di kurva kalibrasi.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan instrumen yang digunakan dalam eksperimen ini terbagi menjadi dua jenis, yaitu alat pokok dan alat pendukung. Alat utama yang digunakan adalah ICP-OES. Alat pendukung terdiri dari labu takar (50 mL dan 100 mL) terukur, gelas piala 250 mL, pipet volume (5 mL dan 10 mL) terkalibrasi, pipet takar (0,5 mL dan 1 mL) terukur, botol polietilena (PE), corong gelas, batang pengaduk, labu aquades.

Bahan uji yang digunakan yaitu sampel air minum dari perusahaan XYZ dan larutan baku logam Mn 1000 mg/L. Bahan kimia yang digunakan yaitu asam nitrat pekat (HNO_3 65 %), larutan HNO_3 30 %, air demineralisasi bebas logam (aquadest), kertas saring yang memiliki

lubang dengan diameter 0,45 mikrometer dan gas argo.

Tahapan Pengerjaan

1. Persiapan Sampel Uji

Contoh uji disiapkan setelah melewati penyaringan menggunakan saringan membran dengan pori berukuran 0,45 μm dan kemudian diawetkan dan diasamkan dengan HNO_3 30% sampai pH <2. Setelah itu masukkan ke dalam vial sebanyak 10 mL.

2. Pembuatan Larutan Uji Presisi

Sampel air minum disaring menggunakan saringan membran berukuran 0,45 μm , setelah itu dituangkan ke dalam 10 labu takar 100 ml yang berbeda sampai mencapai tanda batas (tanda tera). Pada masing-masing labu takar, HNO_3 30% sebanyak 1 mL telah ditambahkan.

3. Pembuatan Larutan uji Akurasi

Teknik spike dilakukan pada larutan uji akurasi, di mana sampel air minum dimasukkan ke dalam labu ukur sebanyak 10 kali pengulangan di dalam labu takar 50 mL. Standar induk sejumlah 1 mL dengan konsentrasi 100 mg/L ditambahkan ke setiap sampel tersebut. Sebanyak 1 mL HNO_3 30% ditambahkan ke setiap sampel, dan sampel ditambahkan hingga mencapai tanda tera.

4. Pembuatan Larutan Uji *Method Detection Limit (MDL)*

Dipipet sebanyak 2 mL larutan standar logam Mn 0,1 mg/L di dalam labu takar 100 mL (dibuat sebanyak 10 labu), lalu ditambahkan HNO_3 30% sebanyak 1 mL kemudian ditera dengan sampel hingga tanda tera.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengujian kadar logam Mn dalam air bersih dengan memakai metode

ICP-OES sudah diperoleh. Pengujian tersebut mencakup parameter-parameter seperti linieritas, Method Detection Limit (MDL), Limit of Quantification (LoQ), presisi (repeatability), dan akurasi (recovery). Data hasil pengujian dan syarat keberterimaan untuk masing-masing parameter tersebut akan dijelaskan selanjutnya pada Tabel 1 dibawah ini:

Tabel 1. Data Hasil Verifikasi Metode Uji Kadar Logam Mn Dalam Air Minum menggunakan Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

| No | Parameter | Syarat Keberterimaan | Hasil Uji | Simpulan |
|----|--|------------------------------|---------------------------|----------|
| 1 | Linearitas (r) | $r \geq 0,990$ | $r = 0,9998$ | *MS |
| 2 | Presisi | $\% RSD \leq 2/3$ Horwitz | $1,41 \leq 27,40$ | *MS |
| 3 | Akurasi | 85-120 % | 98,65 | *MS |
| 4 | Metode Detection Limit (MDL) dan Limit of Quantification (LoQ) | Terbaca Positif | MDL = 0,00062 mg/L | *MS |
| | | 2,5-10 | S/N = 9,20 | *MS |
| | | 85-120% | Recovery = 100,5 % | *MS |
| | | MDL < Spike < 10 MDL | $0,0006 < 0,0026 < 0,006$ | *MS |
| | | LoQ ≤ BML | $0,002 < 0,1$ | *MS |
| | | $\% RSD \leq 2/3$ Horwitz | $10,86 < 27,16$ | *MS |

*MS: Menenuhi Syarat

Berdasarkan hasil pengukuran linearitas deret standar Mn diperoleh nilai koefisien korelasi (r) sebesar 0,9998, ini mengartikan bahwa hasil koefisien korelasi yang didapatkan telah memenuhi syarat keberterimaan yang telah ditetapkan pada *American Public Health Association* (APHA) Edisi 23 Tahun 2017 yaitu $\geq 0,995$. Angka koefisien korelasi yang

memenuhi syarat keberterimaan mengartikan bahwa interaksi antara nilai konsentrasi dengan intensitas yang terukur dari hasil pengukuran berbanding lurus, dimana semakin tinggi konsentrasi logam Mn dalam larutan maka semakin besar intensitas yang terukur.

Nilai persentase relatif standar deviasi (%RSD) yang diperoleh lebih rendah dari 2/3 nilai koefisien variasi Horwitz, memenuhi persyaratan yang ditetapkan oleh PT XYZ. Pengujian presisi dilakukan melalui pengulangan untuk mengukur tingkat kesalahan acak yang dapat terjadi karena faktor-faktor seperti ketidakstabilan alat, variasi suhu, serta perbedaan teknik dan operator. Semakin kecil nilai %RSD, semakin tinggi tingkat ketelitian analisis. Hasil pengujian akurasi dihitung berdasarkan perolehan kembali (recovery). Perhitungan menunjukkan perolehan kembali berada pada rentang 96-101% dengan rata-rata 98,66%. Nilai tersebut memenuhi persyaratan 85-120% yang ditetapkan oleh laboratorium. Tingkat akurasi 98,66% mengindikasikan metode analisis yang digunakan sangat akurat dan dapat diandalkan.

Penentuan Method Detection Limit (MDL) dan Limit of Quantification (LoQ) dilakukan melalui pengukuran larutan yang telah dipreparasi dengan teknik spiking. Kadar spike harus memenuhi kriteria, yaitu $0,0006 < 0,002 < 0,006$ (MDL < Kadar spike < 10 MDL). Jika kadar spike melebihi 10 kali MDL, maka penentuan MDL harus diulang dengan kadar spike yang lebih rendah. Selanjutnya, MDL yang diperoleh dibandingkan dengan nilai Baku Mutu Lingkungan (BML). Namun, dalam praktiknya laboratorium dapat membandingkan nilai BML dengan LoQ yang diperoleh. Hasil uji menunjukkan

LoQ teoritis (0,002 mg/L) lebih kecil dari BML yang ditetapkan (0,1 mg/L). Jika LoQ lebih besar dari BML, laboratorium harus mencari metode pengujian lain. Keseluruhan hasil evaluasi parameter uji kinerja metode telah memenuhi persyaratan yang ditetapkan oleh PT XY Uji presisi dilakukan dengan melakukan sepuluh kali pengulangan atau *repeatability* terhadap sampel, alat, dan waktu yang sama. Hasil pengujian menunjukkan persentase tingkat variabilitas yang relatif (% RSD) sejumlah 1,41%. tingkat variabilitas yang relatif yang didapat kurang dari 2% menggambarkan tingkat ketelitian yang tinggi. Berdasarkan Tabel 1, hasil uji presisi memenuhi syarat batas keberterimaan $\% RSD \leq 2/3 \% CV$ Horwitz yaitu $1,41 \% \leq 27.40 \%$.

Oleh karena itu, Metode yang digunakan dapat dikatakan memiliki tingkat akurasi yang tinggi.

KESIMPULAN

Setelah mengevaluasi metode analisis, dapat disimpulkan bahwa verifikasi metode untuk mengukur kadar logam Mn dalam air bersih menggunakan teknik ICP-OES telah memenuhi semua kriteria yang ditetapkan oleh PT. XYZ. Hal ini dibuktikan dengan hasil uji yang memenuhi kriteria untuk parameter linieritas, MDL dan LoQ, presisi (Repeatability), serta akurasi (Recovery). Karena metode ICP-OES ini telah sesuai dengan persyaratan uji linearitas, presisi, akurasi, MDL dan LoQ, oleh karena itu dapat dikatakan bahwa metode ini layak dipakai secara rutin untuk analisis kadar logam Mn di PT. XYZ. Dengan demikian, metode ICP-OES telah terverifikasi dan memenuhi kriteria yang ditetapkan, sehingga dapat diadopsi sebagai metode analisis rutin di perusahaan.

DAFTAR PUSTAKA

- Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 492/menkes/per/IV/2023 tentang persyaratan kualitas air minum. 2023. Jakarta.
- Situmorang M, 2007. Kimia Lingkungan. Medan : UNIMED
- Fauziah, Adelina. 2010. Efektivitas Saringan Pasir Cepat Dalam Menurunkan Kadar Mangan (Mn) Pada Air Sumur Dengan Penambahan Kalium Permanganat (KMnO₄) 1%. Skripsi FKM USU: Medan
- APHA, American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Ed Ke-23*. 2017. Washington DC (US): APHA
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of Instrumental Analysis (7th ed.). Cengage Learning. Atomic Emission Spectrometry. (PP 274-287) Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)
- Hou, X., & Jones, B. T. (2000). Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. In R. A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry (pp. 9468–9485). John Wiley & Sons, Ltd.
- Boss, C. B., & Fredeen, K. J. (2004). Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (3rd ed.). Perkin Elmer
- Riyanto. 2014. *Validasi & Verifikasi Metode Uji: Sesuai dengan*

ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi.
Yogyakarta: Deepublish.

(NATA), National Association Of Testing Authorities. *Technical Note 17- Guidelines for the Validation and Verification of Quantitative and Qualitative Test Methods.* 2018. Australia.: Commonwealth of Australia.

Sukaryono ID, Hadianoto S, Fasa LR 2017. "Verifikasi metode pengujian cemaran logam pada Air Minum Dalam Kemasan (AMDK) dengan metode AAS- GFA." *Majalah BIAM*