

## PENENTUAN PRESISI DAN BIAS METODE PENGUJIAN AIR DAN AIR LIMBAH MELALUI UJI BANDING ANTAR LABORATORIUM

Anwar Hadi<sup>1</sup>

### ABSTRACT

Determination of method precision and bias for testing of water and wastewater can be conducted by inter-laboratory comparison. Performance evaluation sample was determined by provider as assign value and distributed to participants. The assign value is used as comparison with laboratory result and grand mean is calculated to determine method bias. The method precision is determined by standard deviation from result of all laboratories participant divided by grand mean. The result of inter-laboratory comparison for testing of  $\text{SO}_4^{2-}$  showed that method precision 5.4% and method bias 0.3% for assign value 19.9 mg/l. On the other hand, the standard methods for the Examination of water and wastewater showed that the method precision and bias for  $\text{SO}_4^{2-}$  are 1.7% and 9% for assign value 7.45 mg/l. For testing of Cl<sup>-</sup> in water and wastewater, the result of inter-laboratory comparison gave method precision and bias 7.4% and 2.1% for assign value 29.5 mg/l. The method precision and bias from the Standard Methods are 4.2% and 1.7% with assign value 241 Cl/l. Furthermore, the method precision from the standard methods for COD is 5.6% with assign value 195 mg/l and method precision from the result of inter-laboratory comparison is 6.4%, method bias 3.4% with assign value 194 mg/l. The participant of inter-laboratory comparison program could comply with the standard methods for testing of  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl<sup>-</sup>, COD in water and waste water.

**Keywords:** *Inter-laboratory comparisons, Method bias, Method precision, Water and wastewater testing, Chloride, Sulfate, COD*

### PENDAHULUAN

Untuk mendapatkan validitas data hasil pengujian, sampel harus diuji oleh personil yang kompeten dengan menggunakan peralatan atau instrumentasi yang telah dikalibrasi serta kondisi akomodasi dan lingkungan pengujian yang mendukung. Selain itu, penggunaan metode yang valid juga memegang peranan yang sangat penting. Validasi metode merupakan konfirmasi melalui pengujian dan pengadaan bukti yang objektif bahwa persyaratan tertentu untuk suatu maksud khusus dipenuhi.

Proses validasi metode merupakan kegiatan untuk mendapatkan informasi penting dalam menilai kemampuan sekaligus keterbatasan dari suatu metode pengujian. Dalam melakukan validasi metode, teknik yang digunakan untuk menentukan unjuk kerja suatu metode merupakan kombinasi dari hal-hal berikut:

- kalibrasi dengan menggunakan standar acuan atau bahan acuan;
- pembandingan hasil yang diperoleh dengan metode lain;
- uji banding antar laboratorium;
- asesmen yang sistematis dari faktor-faktor yang mempengaruhi hasil meliputi antara lain penentuan batas deteksi, linearitas, akurasi dan presisi metode, uji reprodusibilitas dan reproduktibilitas; serta
- asesmen pada ketidakpastian hasil yang berdasarkan pemahaman ilmiah dari prinsip teoritis metode dan pengalaman praktis<sup>(1)</sup>.

Bila suatu metode pengujian telah divalidasi oleh lembaga atau organisasi nasional maupun internasional yang kompeten maka metode tersebut dikenal dengan metode standar. Jika metode standar diadopsi oleh negara lain maka proses uji banding metode dilakukan untuk mengetahui kemampuan sekaligus keterbatasan penerapan metode standar oleh laboratorium-

<sup>1</sup>Pusat Sarana Pengendalian Dampak Lingkungan-Kementerian Negara Lingkungan Hidup (Pusarpedal-KNLH), d/a. Kawasan PUSPIPEK Gedung 210 Jl. Raya PUSPIPEK Serpong Tangerang-Banten, 08121127767, Email: cak\_war@yahoo.com

laboratorium yang mengadopsinya. Hal ini dilakukan karena setiap laboratorium memiliki kondisi yang berbeda, misalnya sarana akomodasi dan lingkungan, kompetensi personil, kemampuan peralatan, sehingga kinerja laboratorium yang satu berbeda dengan laboratorium lain. Namun demikian, untuk memperkecil perbedaan tersebut maka peserta uji banding metode pengujian adalah laboratorium yang telah diakreditasi berdasarkan ISO/IEC 17025: 2005 serta wajib mempertimbangkan kualitas lingkungan sekitar laboratorium dan pengaruh timbal-baliknya dengan laboratorium yang bersangkutan.

Secara umum metode pengujian air dan air limbah yang diterapkan di Indonesia diadopsi dari *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* yang diterbitkan oleh *American Public Health Association* (APHA). Namun demikian, hingga saat ini masih sedikit sekali metode pengujian yang telah distandardisasi di Indonesia telah divalidasi melalui uji banding antar laboratorium, sehingga bukti objektif presisi dan bias metode tidak dapat diketahui ketika laboratorium menerapkan metode standar tersebut.

Ruang lingkup penentuan presisi dan bias metode pengujian air dan air limbah melalui uji banding antar laboratorium dilakukan untuk parameter klorida ( $\text{Cl}^-$ )<sup>(2)</sup>, sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )<sup>(3)</sup> dan kebutuhan oksigen kimiawi (*Chemical Oxygen Demand*, COD)<sup>(4)</sup>. Tujuan dan sasaran melakukan uji banding metode pengujian antar laboratorium adalah mengetahui presisi dan bias metode pengujian air dan air limbah, sehingga penerapan suatu metode standar yang telah diadopsi berdasarkan bukti objektif atas kemampuan laboratorium-laboratorium di Indonesia.

## METODOLOGI

Sampel yang diuji (*performance evaluation sample*, *PE Sample*) dalam uji banding dengan tujuan penetapan kinerja metode pengujian khususnya penentuan presisi dan bias metode harus memiliki tingkat stabilitas dan homogenitas yang tinggi dalam jangka waktu tertentu. Pihak penyelenggara uji banding menetapkan dan mendistribusikan sampel uji yaitu klorida, sulfat dan COD dalam air dengan melampirkan metode pengujian kepada semua laboratorium peserta. Laboratorium peserta melakukan pengujian terhadap *PE Sample* sesuai tahapan prosedur metode pengujian dalam rentang waktu yang telah ditentukan oleh penyelenggara<sup>(5,6)</sup>.

Hasil uji banding diserahkan oleh laboratorium peserta kepada penyelenggara dan dibandingkan secara statistika dengan nilai benar *PE Sample*. Evaluasi dilakukan untuk mengetahui unjuk kerja masing-masing laboratorium peserta (*laboratory bias*) dalam menerapkan metode pengujian. Sedangkan presisi dan bias metode dapat ditentukan bila rerata hasil *PE Sample* seluruh peserta telah dihitung sebagai *grand mean* dan dibandingkan dengan nilai benar *PE Sample*.

Bila data hasil uji *PE Sample* diduga pencilan (*outlier*) dari sekumpulan data yang ada maka harus dilakukan uji pencilan (*outlier test*)<sup>(7)</sup>. Uji pencilan yang umum digunakan adalah Dixon's *test* atau Grubb's *test*. Namun dalam prakteknya Grubb's *test* lebih direkomendasikan penggunaannya karena dapat diterapkan untuk pembuktian dua pasang data sekaligus yang diduga pencilan. Langkah awal sebelum mengevaluasi data hasil uji banding adalah urutkan data mulai dari yang terkecil hingga yang terbesar. Kemudian dihitung dengan menggunakan rumus yang ditetapkan dan

dibandingkan antara nilai perhitungan dengan nilai tabel Grubb yang diberikan (Tabel 1). Jika nilai perhitungan melebihi nilai yang diberikan dalam tabel Grubb maka data yang diduga dapat disimpulkan merupakan data pencilan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan presisi dan bias metode pengujian air dan air limbah melalui uji banding diikuti oleh total 16 laboratorium peserta. Pemilihan laboratorium

peserta didasarkan kepada kompetensi laboratorium yang dibuktikan dengan akreditasi sesuai ISO/IEC 17025: 2005. Pihak penyelenggara mengirim *PE Sampel* yang mengandung khlorida, sulfat dan COD dalam air kepada 16 laboratorium peserta. Namun demikian, tidak semua laboratorium peserta memberikan hasil uji banding kepada penyelenggara disebabkan kendala teknis. Berikut ini hasil dan pembahasan uji banding metode pengujian.

Tabel 1. Nilai Kritis untuk Uji Grubb

N	95%G <sup>i</sup>	95%G <sup>ii</sup>	95%G <sup>iii</sup>
3	1,153	2,00	1,0000
4	1,463	2,43	0,9992
5	1,672	2,75	0,9817
6	1,822	3,01	0,9436
7	1,938	3,22	0,8980
8	2,032	3,40	0,8522
9	2,110	3,55	0,8091
10	2,176	3,68	0,7695
11	2,234	3,80	0,7333
12	2,285	3,91	0,7004
13	2,331	4,00	0,6705
14	2,371	4,09	0,6432
15	2,409	4,17	0,6182
16	2,443	4,24	0,5952
17	2,475	4,31	0,5741
18	2,504	4,38	0,5545
19	2,532	4,43	0,5364
20	2,557	4,49	0,5196

Sumber: Critical values for the Grubb's Test

### Hasil uji banding metode pengujian sulfat

Tabel 2. Evaluasi Uji Banding Metode Pengujian Sulfat

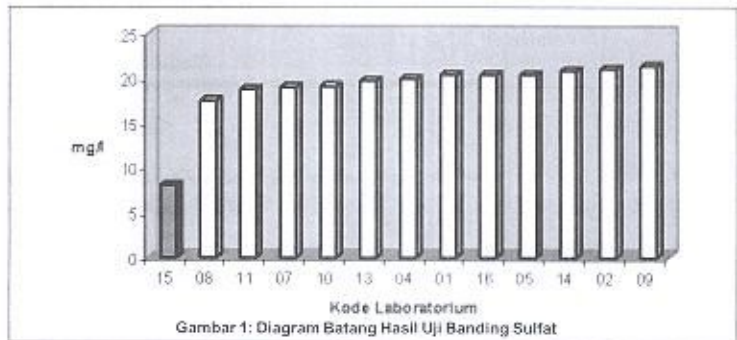
Nomor Lab	Alternatif - 1				Alternatif - 2		
	Kode Lab	Sulfat (mg/l)			Sulfat (mg/l)		
		Hasil	Rerata	Lab. Bias	Hasil	Rerata	Lab. Bias
1	UB-09	21.3	21.30	2.37	21.3	21.30	1.48
		21.3					
2	UB-02	20.6	21.00	2.07	20.6	21.00	1.16
		21.4					
3	UB-07	19.0	19.00	0.07	19.0	19.00	-0.84
		19.0					
4	UB-14	20.8	20.80	1.87	20.8	20.80	0.98
		20.8					
5	UB-05	20.4	20.36	1.43	20.4	20.36	0.52
		20.3					
6	UB-11	18.5	18.75	-0.18	18.5	18.75	-1.08
		19.0					
7	UB-10	19.1	19.10	0.17	19.1	19.10	-0.74
		19.1					
8	UB-13	19.9	19.70	0.77	19.9	19.70	-0.14
		19.5					
9	UB-16	20.6	20.35	1.42	20.6	20.35	0.51
		20.1					
10	UB-15	8.02	8.02	-10.91			
		8.02					
11	UB-04	19.9	19.90	0.97	19.9	19.90	0.08
		19.9					
12	UB-01	20.3	20.30	1.37	20.3	20.30	0.48
		20.3					
13	UB-08	17.5	17.50	-1.43	17.5	17.50	-2.34
		17.5					
	$\bar{y}$	18.93		19.84			
	sd	3.37		1.08			
	tv	19.9		19.9			
	$\frac{\sum (x_i - \bar{x})}{n}$	-0.97		-0.06			
	%RSD	17.8 %; 13 Lab		5.4 %; 12 Lab			
	%RSD <sub>lab</sub>	1.7%; 7.45 mg/l; 1 lab		1.7%; 7.45 mg/l; 1 lab			
	%Bias	-4.9 %		-0.3 %			
	%Bias <sub>lab</sub>	9 %		9 %			

Uji Pencilan (*Outlier Test*) Menggunakan *Grubb's Test*

Alternatif - 2

No. Lab	Kode lab	Hasil
1	15	8.02
2	08	17.50
3	11	18.75
4	07	19.00
5	10	19.10
6	13	19.70
7	04	19.90
8	01	20.30
9	16	20.35
10	05	20.36
11	14	20.80
12	02	21.00
13	09	21.30

Rerata 18.93  
 Sd<sub>n=13</sub> 3.44  
 G<sup>1</sup><sub>Hilang</sub> 3.171  
 G<sup>1</sup><sub>Tabel (n=13)</sub> 2.331



Gambar 1: Diagram Batang Hasil Uji Banding Sulfat

Syarat:  $G_{hitung} > G_{tabel}$  - Outlier

Kesimpulan UB-15: Outlier

$$G^1_{Terhitung} = \frac{|\bar{x} - x_i|}{sd}$$

Tabel 2 menunjukkan bahwa hanya 13 dari 16 laboratorium peserta memberikan hasil uji banding sulfat. Berdasarkan data dari masing-masing peserta uji banding tersebut maka dapat dihitung rerata pengujian dari seluruh laboratorium peserta uji banding yang melakukan secara simplo dan duplo dengan menggunakan rumus:

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

Keterangan:

- $\bar{x}$  Rerata hasil pengujian seluruh laboratorium peserta (*grand mean*)
- n Jumlah pengujian
- $x_i$  Pengulangan ke i

Bila hasil uji banding seluruh laboratorium peserta dihitung dengan menggunakan persamaan (1) maka diperoleh *grand mean*. Selisih antara rerata

hasil pengujian suatu laboratorium dengan *grand mean* disebut *laboratory bias*. Sedangkan selisih antara *grand mean* dengan nilai benar yang ditetapkan oleh penyelenggara disebut *method bias*. Hubungan antara *laboratory and method bias* pada Gambar 2. Secara persentasi *method bias* dapat dirumuskan dalam persamaan di bawah ini.

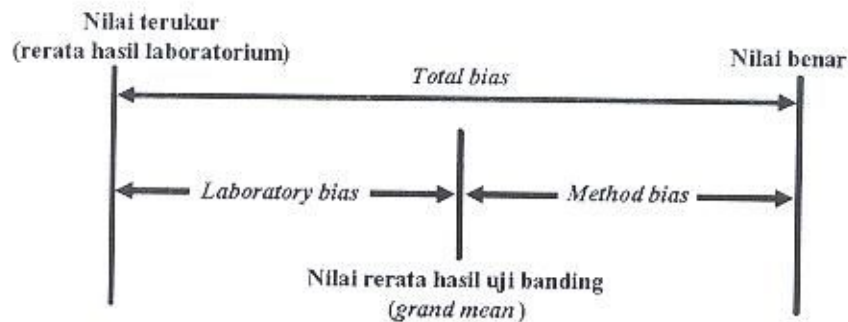
$$\%Bias = \frac{A - B}{B} \cdot 100\% \dots\dots\dots(2)$$

Keterangan:

- A Nilai *grand mean*
- B Nilai benar

Persamaan di bawah ini menunjukkan hubungan antara nilai terukur dari suatu hasil pengujian dengan nilai benar termasuk faktor-faktor yang mempengaruhinya.

$$\begin{matrix} x & = & \mu & + & \delta & + & \epsilon \\ \text{nilai terukur} & = & \text{nilai benar} & + & \text{kesalahan sistematika} & + & \text{kesalahan acak} \\ & & & & \text{bias} & & \text{presisi} \\ & & & & \text{[----- akurasi -----]} & & \end{matrix}$$



Gambar 2. Hubungan Antara *Laboratory Bias* dan *Method Bias*

Dari Tabel 2 diperoleh bahwa *grand mean* yaitu 18,93 mg/l sedangkan nilai benar yang ditetapkan oleh pihak penyelenggara untuk sulfat adalah 19,9 mg/l sehingga, diperoleh *method bias* 0,97 mg/l atau dengan menggunakan persamaan (2) diper-

oleh *method bias* 4,9%. Presisi antar laboratorium hasil uji banding yang lebih dikenal dengan *reproducibility between laboratory (%RSD<sub>R</sub>)* merupakan ukuran presisi suatu metode yang diungkapkan dengan persamaan di bawah ini.

$$\%RSD = \frac{sd}{\bar{x}} \cdot 100\% \dots\dots\dots(3)$$

Keterangan:

- sd Standar deviasi dari seluruh peserta laboratorium
- $\bar{x}$  Grand mean

Bila persamaan (3) digunakan untuk menghitung presisi metode maka dari Tabel 2 diperoleh bahwa  $\%RSD_R = 17,8\%$ . Jika hal ini dibandingkan dengan presisi metode dari *standard method* ( $\%RSD_{SM}$ ) yaitu 1,7% maka presisi metode hasil uji banding lebih besar 10 kali. Berdasarkan analisis data tersebut maka dari 13 laboratorium peserta uji banding diduga ada data pencilan. Sehubungan dengan hal tersebut maka dibuat diagram batang (Gambar 1) untuk mengetahui hasil uji banding masing-masing laboratorium dan diduga kode laboratorium 15 merupakan pencilan karena hasilnya lebih rendah bila dibandingkan dengan hasil dari laboratorium lain.

Uji Grubb tipe 1 diterapkan jika sekumpulan data hasil pengulangan pengujian memiliki satu data yang diduga pencilan berada pada nilai tertinggi atau terendah. Uji Grubb tipe 1 dirumuskan dengan persamaa sebagai berikut:

$$G_{Terendah / Tertinggi}^i = \left| \frac{\bar{x} - x_i}{sd} \right| \dots\dots\dots(4)$$

Keterangan:

- $G_{Terendah / Tertinggi}^i$  Uji Grubb tipe 1 untuk data terendah atau tertinggi yang diduga pencilan

- $\bar{x}$  Grand mean
- $x_i$  Data yang diduga pencilan
- sd Standar deviasi

Dengan memperhatikan uji Grubb tipe 1 maka standar deviasi (sd) dari seluruh laboratorium peserta uji banding dihitung dengan persamaan sebagai berikut.

$$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots(4)$$

Keterangan:

- $\bar{x}$  Grand mean
- $x_i$  Hasil pengujian dari laboratorium ke i
- n Jumlah pengujian

Berdasarkan data Tabel 2 dan uji Grubb tipe 1 dapat disimpulkan bahwa laboratorium peserta uji banding sulfat dengan kode laboratorium 15 merupakan data pencilan dan harus dikeluarkan dari kumpulan data yang lain. Dengan demikian laboratorium peserta uji banding hanya 12 dan dengan cara yang sama masing-masing dapat dihitung untuk:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 19,84 \text{ mg/l} \\ sd &= 1,08 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

$$\%RSD_R = 5,4\%$$

$$\text{bias metode} = 0,06 \text{ mg/l atau } 0,3\%$$

Dengan mengeluarkan data dari kode laboratorium 15 sebagai data pencilan maka nilai  $\%RSD_R$  turun menjadi 5,4% dan bias metode menjadi 0,06 mg/l atau 0,3%.

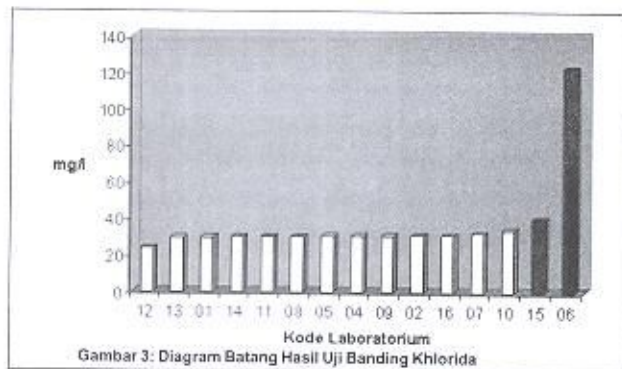
### Hasil uji banding metode pengujian khlorida

Tabel 3. Evaluasi Uji Banding Metode Pengujian Khlorida

Nomor Lab	Kode Lab	Alternatif - 1			Alternatif - 2		
		Khlorida (mg/l)			Khlorida (mg/l)		
		Hasil	Rerata	Lab. Bias	Hasil	Rerata	Lab. Bias
1	UB-08	30.6	30.75	-6.21	30.6	30.75	0.03
		31.0			31.0		
2	UB-02	30.8	30.85	-6.11	30.8	30.85	-0.73
		30.9			30.9		
3	UB-07	31.8	31.80	-5.16	31.8	31.80	1.68
		31.8			31.8		
4	UB-14	29.4	29.70	-7.26	29.4	29.70	-5.42
		30.0			30.0		
5	UB-05	30.3	30.30	-6.98	30.3	30.30	0.18
		30.3			30.3		
6	UB-11	30.0	30.00	-6.98	30.0	30.00	-0.12
		30.0			30.0		
7	UB-10	33.1	33.95	-3.01	33.1	33.95	3.83
		34.8			34.8		
8	UB-13	29.4	29.45	-7.51	29.4	29.45	-0.87
		29.5			29.5		
9	UB-16	30.8	30.95	-6.01	30.8	30.95	0.83
		31.1			31.1		
10	UB-12	23.7	23.70	-13.24	23.7	23.70	-6.42
		23.7			23.7		
11	UB-15	39.9	39.90	2.94			
		39.9					
12	UB-04	30.6	30.50	-6.45	30.6	30.50	0.38
		30.6			30.6		
13	UB-01	29.6	29.60	-7.38	29.6	29.60	-0.52
		29.6			29.6		
14	UB-08	30.0	30.00	-6.98	30.0	30.00	-0.12
		30.0			30.0		
15	UB-06	123.6	123.00	88.04			
		123.6					
		$\bar{X}$	36.96		30.12		
		sd	23.61		2.23		
		tv	29.5		29.5		
		$\bar{X} - tv$	7.46		0.82		
		%R60	63.9 %; 15 Lab		7.4 %; 13 Lab		
		%R80	4.2% ; 241 mg/l ; 41 lab		4.2% ; 241 mg/l ; 41 lab		
		%Bias	25.3 %		2.1 %		
		%Bias <sub>95%</sub>	1.7 %		1.7 %		

Uji Pencilan (*Outlier Test*) Menggunakan *Grubb's Test*

Alternatif - 2		
No. Lab	Kode lab	Hasil
1	12	23.70
2	13	29.46
3	01	29.60
4	14	29.70
5	11	30.00
6	08	30.00
7	05	30.30
8	04	30.50
9	09	30.76
10	02	30.85
11	16	30.95
12	07	31.80
13	10	33.95
14	15	39.90
15	06	123.00
Rerata		36.963
Sd <sub>n15</sub>		24.026
Sd <sub>n13</sub>		2.263
G <sup>3</sup> <sub>hitung</sub>		0.9924
G <sup>3</sup> <sub>tabel (n15)</sub>		0.6182



Gambar 3: Diagram Batang Hasil Uji Banding Khlorida

Syarat:  $G_{hitung} > G_{tabel}$  - Outlier

Kesimpulan UB-15 dan UB-06: Outlier

$$G^3_{hitung} - 2n_{99} = 1 - \frac{(n-3)sd^2}{(n-1)sd^2}$$

Dengan pengolahan dan analisis data sebagaimana hasil uji banding metode pengujian sulfat maka hasil uji banding metode pengujian khlorida dengan jumlah laboratorium peserta 15 dapat dilihat pada Tabel 3. Bila data hasil uji banding ke 15 laboratorium peserta dihitung tanpa mempertimbangkan uji pencilan maka diperoleh presisi metode 63,9% dengan bias metode 7,46 mg/l atau 25,3% pada nilai benar sulfat 29,5 mg/l.

Hal ini menunjukkan bahwa uji pencilan harus dilakukan untuk mengetahui data hasil uji banding yang berbeda dari kumpulan data yang lain. Berdasarkan grafik batang (Gambar 3) dapat dilihat bahwa kode laboratorium 06 dan 15 diduga sebagai sepasang data pencilan karena itu uji Grubb tipe 3 harus dilakukan.

Sehubungan dengan  $G_{Pasangan-tinggi}^{iii}$  perhitungan lebih besar dengan  $G_{Pasangan-tinggi}^{ii}$  tabel untuk tingkat kepercayaan 95% ( $G_{Perhitungan}^{iii} > G_{95\%}^{iii} =$

$0,9924 > 0,6182$ ) maka kedua data tersebut yaitu 123 mg/l untuk kode laboratorium 06 dan 39,9 mg/l untuk kode laboratorium 15 merupakan data pencilan. Hal ini berarti kedua data tersebut harus dikeluarkan dari kumpulan data yang lain dan perhitungan presisi metode serta bias metode dihitung ulang tanpa kedua data pencilan tersebut.

Berdasarkan data Tabel 3 maka laboratorium peserta uji banding hanya 13 dan dengan cara yang sama masing-masing dapat dihitung untuk:

$$30,12 \text{ mg/l}$$

$$sd = 2,23 \text{ mg/l}$$

$$\%RSD_R = 7,4\%$$

$$\text{bias metode} = 0,62 \text{ mg/l atau } 2,1\%$$

Dengan mengeluarkan data dari kode laboratorium 06 dan 15 sebagai data pencilan maka nilai  $\%RSD_R$  turun menjadi 7,4% dan bias metode menjadi 0,62 mg/l atau 2,1%.

### Hasil uji banding metode pengujian COD

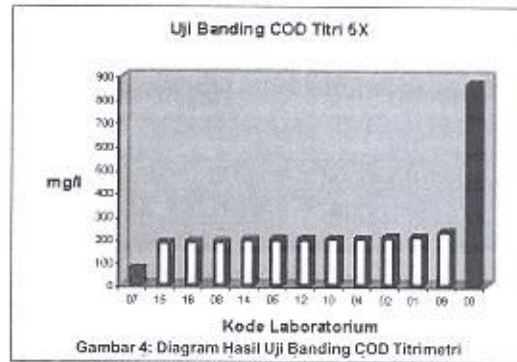
Tabel 4. Evaluasi Uji Banding Metode Pengujian COD Secara Titrimetri

Nomor Lab	Kode Lab	Alternatif - 1			Alternatif - 2		
		COD <sub>5t</sub> 5X (mg/l)			COD <sub>5t</sub> 5X (mg/l)		
		Hasil	Rerata	Lab. Bias	Hasil	Rerata	Lab. Bias
1	UB-09	233	231,5	-16,6	233	231,5	30,0
		230			230		
2	UB-02	212	207,5	-40,6	212	207,5	6,9
		203			200		
3	UB-07	72	72,8	-175,8			
		73					
4	UB-14	196	187,5	-50,0	196	187,5	-3,1
		196			196		
5	UB-05	193	190,0	-46,1	190	190,0	-1,9
		200			200		
6	UB-16	189	186,5	-61,6	186	186,5	-14,1
		187			187		
7	UB-12	198	199,0	-49,1	198	199,0	-1,6
		200			200		
8	UB-15	185	185,0	-63,1	185	185,0	-15,6
		185			185		
9	UB-04	201	201,0	-47,1	201	201,0	0,4
		201			201		
10	UB-10	199	200,5	6,5	199	200,5	6,5
		202			202		
11	UB-01	211	211,0	-37,1	211	211,0	10,4
		211			211		
12	UB-08	184	180,0	-60,1	180	180,0	-12,6
		188			188		
13	UB-03	919	946,0	697,9			
		973					
$\bar{X}$		243,1			200,6		
sd		208,9			12,9		
rv		194			194		
$\bar{X} - 2s$		54,1			6,6		
$\%RSD$		84,2 %; 13 Lab			6,4 %; 11 Lab		
$\%RSD_{lab}$		5,8% 195 mg/l; 6 lab			5,6% 195 mg/l; 6 lab		
$\%Bias$		27,9 %			3,4 %		
$\%Bias_{lab}$		— %			— %		



## Grubb's Test for Outlier Test

Alternatif - 2		
No. Lab	Kode lab	Hasil
1	07	72,3
2	15	185,0
3	16	186,6
4	08	188,0
5	14	197,5
6	05	198,0
7	12	199,0
8	10	200,5
9	04	201,0
10	02	207,5
11	01	211,0
12	09	231,5
13	03	870,0
Rerata		242,2
Sd <sub>n-12</sub>		192,3
G <sup>ii</sup> tabel		4,15
G <sup>ii</sup> Tabel (n-12)		3,91



Gambar 4: Diagram Hasil Uji Banding COD Titrimetri

Syarat:  $G_{hitung} > G_{tabel}$  - Outlier

Kesimpulan UB-03 dan UB-07: Outlier

$$G^i = \frac{x_n - x_1}{sd}$$

Evaluasi hasil uji banding metode pengujian COD secara titrimetri dilakukan sebagaimana evaluasi hasil uji banding metode pengujian sulfat dan khlorida dapat dilihat pada Tabel 4. Bila data hasil uji banding ke 13 laboratorium peserta dihitung tanpa mempertimbangkan uji pencilan maka diperoleh presisi metode 84,2% dengan bias metode 54,1 mg/l atau 27,9% pada nilai benar konsentrasi COD 194 mg/l.

Hal ini berarti bahwa uji pencilan harus dilakukan untuk mengetahui data hasil uji banding yang berbeda dari kumpulan data yang lain. Berdasarkan grafik batang (Gambar 4) dapat dilihat bahwa kode laboratorium 03 dan 07 diduga sebagai sepasang data yang diduga pencilan serta merupakan hasil terendah dan tertinggi dari sekumpulan data yang ada karena itu uji Grubb tipe 2 harus dilakukan.

Sehubungan dengan  $G^i$  perhitungan lebih besar dengan  $G^i_{95\%}$  tabel untuk tingkat kepercayaan 95% ( $G^i_{Perhitungan} > G^i_{95\%} = 4,15 > 3,91$ ) maka kedua data tersebut yaitu 870 mg/l untuk kode laboratorium 03 dan 72,3 mg/l untuk kode laboratorium 07 merupakan data pencilan. Hal

ini berarti kedua data tersebut harus dikeluarkan dari kumpulan data yang lain dan perhitungan presisi metode serta bias metode dihitung ulang tanpa kedua data pencilan tersebut.

Berdasarkan data Tabel 4 untuk alternatif 2 maka laboratorium peserta uji banding hanya 11 dan dengan cara yang sama masing-masing dapat dihitung untuk:

$$\bar{x} = 200,6 \text{ mg/l}$$

$$sd = 12,9 \text{ mg/l}$$

$$\%RSD_R = 6,4\%$$

$$\text{bias metode} = 6,6 \text{ mg/l atau } 3,4\%$$

Dengan mengeluarkan data dari kode laboratorium 03 dan 07 sebagai data pencilan maka nilai  $\%RSD_R$  turun menjadi 6,4% dan bias metode menjadi 6,6 mg/l atau 3,4%.

Berdasarkan pembahasan maka presisi dan bias metode yang dihasilkan dari uji banding metode pengujian sulfat, khlorida dan COD dapat ditindaklanjuti sebagai bagian yang disajikan dalam Standar Nasional Indonesia (SNI) sebagaimana presisi dan bias metode yang dicantumkan dalam *Standard Methods*.

## KESIMPULAN

Berdasarkan evaluasi hasil uji banding metode pengujian menunjukkan bahwa laboratorium peserta mampu menerapkan metode pengujian sulfat, khlorida serta COD dalam air dan air limbah yang diadopsi dari *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* yang diterbitkan oleh *American Public Health Association* (APHA). Hal ini dibuktikan dengan evaluasi presisi dan bias metode yang dihasilkan dari uji banding laboratorium peserta menunjukkan bahwa nilainya mendekati presisi dan bias metode dari *Standard Methods*.

Untuk pengujian sulfat, hasil uji banding dengan 12 laboratorium peserta menunjukkan bahwa presisi metode 5,4% dan bias metode 0,3% pada konsentrasi sulfat 19,9 mg/L. Sedangkan *Standard Methods* memberikan presisi 1,7% dan bias 9% yang dilakukan oleh satu laboratorium dengan konsentrasi sulfat 7,45 mg/l. Uji banding metode pengujian khlorida diikuti 13 laboratorium peserta memberikan presisi 7,4% dan bias 2,1% untuk konsentrasi 29,5 mg/l. Presisi dan bias metode pengujian khlorida yang diberikan *Standard Methods* adalah 4,2% dan 1,7% untuk konsentrasi 241 mg/l. Presisi metode pengujian COD secara titrimetri yang diberikan *Standard Methods* adalah 5,6% pada konsentrasi 195 mg/l dengan 6 laboratorium peserta tanpa informasi bias metode. Sedangkan hasil uji banding yang dilakukan 11 laboratorium peserta memberikan presisi 6,4% dan bias 3,4% pada konsentrasi COD 194 mg/l.

## Ucapan Terimakasih

Dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada semua pihak khususnya Ketua dan Anggota Sub-Panitia Teknis Kualitas Air – PT 13-03 Asdep Urusan Standardisasi, Teknologi dan Produksi Bersih Kementerian Negara Lingkungan Hidup.

## DAFTAR PUSTAKA

- (1) ISO/IEC 17025: 2005, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, 2005, ISO, Switzerland.
- (2) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>st</sup> edition, 4500-Cl, 2005, American Public Health Association (APHA), Washington DC USA.
- (3) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>st</sup> edition, 4500-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2005, American Public Health Association (APHA), Washington DC USA.
- (4) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>st</sup> edition, 5220-C, 2005, American Public Health Association (APHA), Washington DC USA.
- (5) ISO/IEC Guide 43-1, 1997, *Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons – Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes*.
- (6) ISO/IEC Guide 43-2, 1997, *Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons – Part 2: Selection and Use of Proficiency Testing Schemes by Laboratory Accreditation Bodies*.
- (7) Hadi, Anwar, 2007, *Pemahaman dan Penerapan ISO/IEC 17025: 2005*, Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.