



## Verifikasi Metode Uji COD secara Spektrofotometri UV-Vis untuk *Low Concentration* dan *High Concentration*

Iqbal Ramadhan<sup>a,\*</sup>, Yulirohyami<sup>a,\*\*</sup>, Rahmi Ahdiaty<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Program Studi DIII Analisis Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Islam Indonesia

<sup>b</sup> Dinas Lingkungan Hidup Kota Yogyakarta

\*corresponding author : [iqbalramadhan121299@gmail.com](mailto:iqbalramadhan121299@gmail.com)

\*\* corresponding author : [rohiami@uui.ac.id](mailto:rohiami@uui.ac.id)

DOI : [10.20885/ijca.vol5.iss1.art6](https://doi.org/10.20885/ijca.vol5.iss1.art6)

### ARTIKEL INFO

Diterima : 16 Desember 2021  
Direvisi : 08 Februari 2022  
Diterbitkan : 01 Maret 2022  
Kata kunci : COD *low-high concentration*, verifikasi metode, MDL, LOQ, presisi, akurasi, ketidakpastian pengukuran

### ABSTRAK

Telah dilakukan verifikasi metode uji chemical oxygen demand (COD) dengan metode spektrometri UV-Vis secara refluks tertutup. Verifikasi metode ini dilakukan untuk mengkonfirmasi metode SNI 6989.2:2019 untuk nilai COD *low concentration* dan *high concentration*. Parameter verifikasi metode meliputi penentuan lineritas, *method detection limit*, *limit of quantification*, presisi, dan akurasi. Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa metode penentuan COD untuk *low concentration* dan *high concentration* memiliki lineritas yang telah memenuhi persyaratan keberterimaan dalam standar dengan koefisien korelasi masing-masing -0,9985 dan 0,9993. Metode ini memiliki sensitivitas yang tinggi dengan nilai MDL pada *low concentration* dan *high concentration* masing-masing 2,05 dan 53,57 mg/L dan LOQ 6,53 dan 170,43 mg/L. Nilai MDL untuk *low concentration* telah memenuhi persyaratan keberterimaan dengan nilai % RSD 10,41%, % *Recovery* sebesar 99,20 %, nilai *signal to noise* sebesar 9,60 dan nilai 10% spike sebesar 0,63. Nilai MDL pada *high concentration* juga memenuhi persyaratan keberterimaan dengan nilai % RSD 10,52%, % *Recovery* 100,20 %, nilai *signal to noise* sebesar 9,50 dan nilai 10% spike sebesar 16,20. Pengujian COD pada *low concentration* dan *high concentration* memiliki presisi yang tinggi dengan % RSD masing-masing 3,70 dan 4,34 % yang berada di bawah nilai CV Horwitz. Hasil uji varian dengan selang kepercayaan 95% menunjukkan bahwa kedua metode ini memiliki presisi pengukuran yang tidak berbeda secara signifikan. Kedua metode ini juga memiliki akurasi yang tinggi dengan % *Recovery* masing-masing 101,02 dan 101,98%. Hasil uji rerata dengan selang kepercayaan 95% juga menunjukkan bahwa kedua metode ini memiliki akurasi yang tidak berbeda secara signifikan.

### ARTICLE INFO

Received : 16 December 2021  
Revised : 08 February 2022  
Published : 01 March 2022  
Keywords : COD *low-high*

### ABSTRACT

*Determination of chemical oxygen demand using UV-Vis spectrometric with close reflux has been verified. The verification method is carried out to confirm the SNI 6989.2:2019 low and high concentration COD values. Method verification parameters*



---

*concentration, verification method, MDL, LOQ, precision, accuracy, uncertainty*

---

*include linearity, method detection limit, the limit of quantification, precision, and accuracy. Based results of the study showed that the determination of COD at low and high concentrations has linearity following the acceptance requirements in the standard with the correlation coefficient of -0.9985 and 0.9993, respectively. This method has high sensitivity with method detection limit (MDL) values at low and high concentrations respectively 2.05 and 53.57 mg/L and limits of quantification 6.53 and 170.43 mg/L. The method detection limit value for low concentration has complied with the acceptability requirements with a % RSD value of 10.41%, % Recovery of 99.20%, signal to noise value of 9.60, and 10% spike value of 16.20. Determination of COD at low and high concentrations has high precision with % RSD of 3.70 and 4.34%, respectively, which is below the CV-Horwitz value. The results of the variance test with interval confidence of 95% indicate that low and high concentration levels have measurement precision that is not significantly different. Both of these methods also have high accuracy with % recovery of 101.2 and 101.98%, respectively. The average test results with interval confidence of 95% also show that these two methods have accuracy this not significantly different.*

---

## 1. PENDAHULUAN

Chemical oxygen demand (COD) merupakan parameter utama dalam pengujian kualitas air. Nilai COD dapat digunakan sebagai rujukan dalam mengukur kualitas air atau beban cemaran air [1], [2]. Beban cemaran air tersebut berasal dari kandungan oksigen terlarut dalam air. Nilai COD sendiri menyatakan kebutuhan oksigen kimiawi sebagai miligram O<sub>2</sub> yang digunakan untuk reaksi oksidasi zat-zat organik dalam 1 liter sampel air [3]. Nilai COD digunakan sebagai indeks terhadap pencemaran air yang dilakukan oleh zat-zat organik yang dapat dioksidasi melalui mikrobiologis, sehingga dampak yang ditimbulkan adalah berkurangnya oksigen terlarut dalam air. Oleh karena itu pengujian COD menjadi perhatian penting dalam pengujian kualitas air.

Metode uji COD berkembang mulai dari metode volumetri [4]–[8], spektrofotometri UV-Vis [3], [9]–[14], sensori [4], [5], [15], dan elektrokimia [16]. Metode standar yang digunakan dalam uji COD adalah metode refluks tertutup secara spektrofotometri UV-Vis yang mengacu pada SNI 6989.2:2019 [3]. Metode ini memiliki tingkat sensitifitasnya lebih tinggi dan waktu pengujian lebih singkat. Metode ini juga dapat berlaku untuk nilai COD pada rentang *low concentration* dan *high concentration* [3]. Metode refluks tertutup merupakan metode yang ramah lingkungan dengan meminimalkan jumlah sampel dan pereaksi [9][14]. Metode ini berlaku pada rentang *low concentration* dan *high concentration*. Oleh karena itu perlu dipelajari pengaruh *low concentration* dan *high concentration* terhadap linieritas, sensitivitas, presisi, dan akurasi sebelum digunakan sebagai prosedur uji rutin di laboratorium. Metode SNI 6989.2:2019 pada rentang *high concentration* telah diverifikasi dan memberikan linieritas, sensitivitas, presisi, dan akurasi yang baik [14]. Namun demikian, metode ini belum diverifikasi pada dua rentang sehingga perlu dilakukan verifikasi pada *low concentration* dan *high concentration*.

Penelitian ini difokuskan pada verifikasi metode uji COD pada rentang *low concentration* dan *high concentration*. Verifikasi metode uji dilakukan untuk memastikan bahwa metode dapat digunakan sebagai pengujian rutin di laboratorium pada level *low concentration* dan *high concentration*. Penelitian ini juga dilakukan untuk mempelajari keberterimaan dan signifikansi dalam pengendalian mutu hasil pengujian yang meliputi linieritas, *method detection limit*, *limit of quantification*, presisi, dan akurasi. Penelitian ini juga digunakan untuk menganalisis faktor penyumbang estimasi ketidakpastian pengukuran pada pengujian *low concentration* dan *high concentration*.

## 2. METODE

### 2.1. Bahan

Bahan yang digunakan meliputi air bebas organik, larutan standar COD 1.000 mg/L (*certified reference material*, CRM), asam sulfat (*analytical grade*), kalium dikromat (*analytical grade*), perak sulfat (*analytical grade*), dan merkuri sulfat (*analytical grade*).

### 2.2. Pembuatan *Digestion Solution*

Kalium dikromat yang telah dikering dalam oven 105°C selama 2 jam kemudian didinginkan dalam desikator. Sebanyak 1,022 g kalium dikromat ditimbang kemudian dimasukkan ke dalam gelas beaker 250 mL dan dilarutkan dengan 167 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat secara perlahan-lahan. Larutan didinginkan kemudian ditambah 33,3 gram HgSO<sub>4</sub>, diaduk hingga homogen. Larutan dipindahkan ke dalam labu ukur 1.000 mL kemudian ditera dan dihomogenkan.

### 2.3. Pembuatan Deret Standar COD

Sebanyak 5 mL larutan standar COD 1.000 mg/L dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL kemudian ditepatkan volumenya dengan akuades dan dihomogenkan. Deret standar *low concentration* dibuat dengan konsentrasi 10; 30; 50; 70; dan 90 mg/L sedangkan deret standar *high concentration* dibuat dengan konsentrasi 100; 300; 500; 700; dan 900 mg/L. masing-masing deret standar dipipet 2,5 mL dimasukkan ke dalam *digestion vessel*. Larutan ditambah dengan 1,5 mL *digestion solution* dan 3,5 mL asam sulfat pro-COD. Tabung dimasukkan ke dalam reaktor COD. Digesti dilakukan pada suhu 150°C selama 2 jam. Larutan yang telah didigesti didinginkan sampai suhu ruangan. Larutan deret standar COD diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 600 nm untuk *low concentration* dan 420 nm untuk *high concentration*.

### 2.4. Penentuan *Method Detection Limit* (MDL)

Penentuan MDL untuk *low concentration* menggunakan larutan standar COD 30 mg/L dan untuk *high concentration* menggunakan larutan standar COD 300 mg/L. Masing-masing larutan standar dipipet 2,5 mL kemudian dimasukkan ke dalam *digestion vessel*, ditambah 1,5 *digestion solution* dan 3,5 mL asam sulfat pro-COD. Digesti dilakukan pada suhu 150°C selama 2 jam. Larutan yang telah didigesti didinginkan sampai suhu ruangan. Larutan standar COD diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 600 nm untuk *low concentration* dan 420 nm untuk *high concentration*.

### 2.5. Penentuan Presisi

Sebanyak 2,5 mL sampel dimasukkan ke dalam *digestion vessel* dengan 7 kali pengulangan dan ditambahkan 1,5 mL *digestion solution* dan 3,5 mL asam sulfat pro-COD. *Digestion vessel* dimasukkan ke dalam COD reaktor pada suhu 150°C selama 2 jam. Hasil digesti didinginkan hingga suhu ruang. Contoh diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 420 nm.

### 2.6. Penentuan Akurasi

Larutan standar COD 10 mg/L dimasukkan ke dalam *digestion vessel* dengan 7 kali pengulangan dan ditambahkan 1,5 mL *digestion solution* dan 3,5 mL asam sulfat pro-COD. *Digestion vessel* dimasukkan ke dalam COD reaktor pada suhu 150°C selama 2 jam. Hasil digesti didinginkan hingga suhu ruang. Larutan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 420 nm.

### 2.7. Penentuan Ketidakpastian Pengukuran

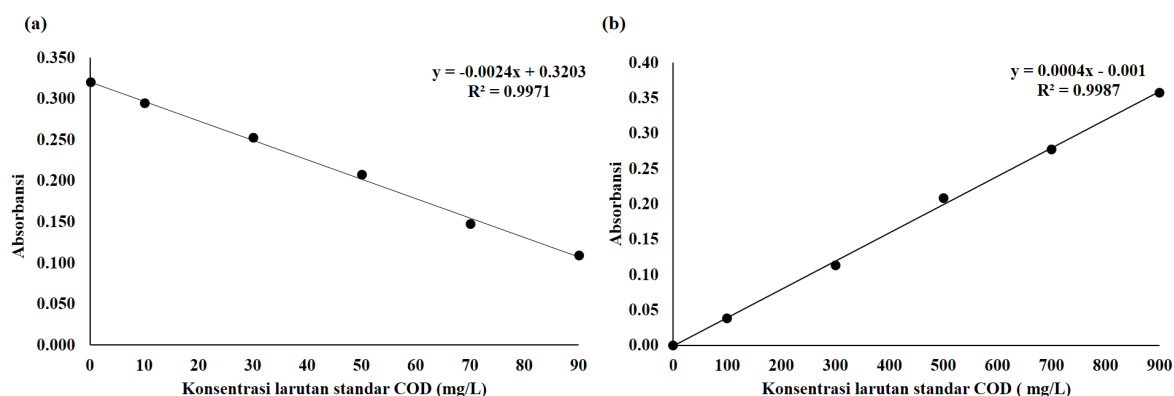
Ketidakpastian pengukuran ditentukan melalui tahapan 1) membuat skema kerja, 2) membuat diagram tulang ikan dari faktor-faktor yang memberikan kontribusi pada kesalahan pengukuran, 3) menentukan nilai ketidakpastian baku dari setiap sumber, 4) menentukan ketidakpastian gabungan dari ketidakpastian relatif, dan 5) menentukan ketidakpastian diperluas.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

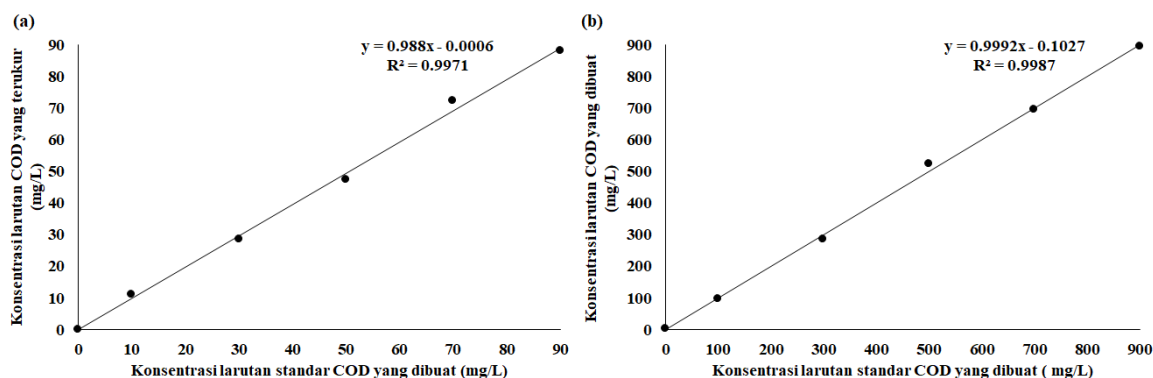
#### 3.1. Penentuan Lineritas Larutan Standar COD

Lineritas kurva kalibrasi larutan standar COD *low concentration* dan *high concentration* ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar 1 menunjukkan bahwa larutan standar COD *low concentration* dan *high concentration* memiliki lineritas yang memenuhi syarat keberterimaan dalam standar SNI 6989.2:2019 [3]. Koefisien korelasi kurva kalibrasi larutan standar COD *low concentration* dan *high concentration* masing-masing adalah -0,9985 dan 0,9990, yang memenuhi persyaratan dalam SNI 6989.2:2019 [3]. Kurva kalibrasi memiliki lineritas yang baik dengan koefien korelasi  $\geq 0,995$  dengan intersep lebih  $\leq$  batas deteksi [9][11][12].

Gambar 1. (a) menunjukkan kurva kalibrasi larutan standar COD *low concentration* dari deret larutan standar 0, 10, 30, 50, 70, dan 90 mg/L. Kurva kalibrasi larutan standar COD *low concentration* mengikuti persamaan  $y = -0,0024x + 0,3203$ . Persamaan tersebut memiliki intersep 0,3203 lebih kecil dari nilai batas deteksi, yaitu 2,05 mg/L. Kurva kalibrasi larutan standar COD *high concentration* pada Gambar 1. (b) mengikuti persamaan regresi linear  $y = 0,0004x - 0,001$ . Nilai intersep 0,001 lebih kecil dari batas deteksinya, yaitu 53,57 mg/L. Kedua deret larutan standar COD *low concentration* dan *high concentration* ini memiliki lineritas yang telah memenuhi persyaratan yang dipersyaratkan dalam SNI 6989.2:2019 [3]. Kurva kalibrasi *low concentration* dan *high concentration* memiliki lineritas yang baik [9], [12]–[14].



Gambar 1. Kurva kalibrasi larutan standar COD (a) *low concentration* (b) *high concentration*



Gambar 2. Konsentrasi larutan standar COD yang terukur (a) *low concentration* (b) *high concentration*

Berdasarkan hasil pengukuran deret larutan standar COD, hasil pengukuran konsentrasi yang dibuat memiliki korelasi yang baik dengan konsentrasi larutan standar COD yang terukur [9][11][12]. Larutan standar COD dibuat dari CRM pada *low concentration* dan *high concentration*. Gambar 2 menunjukkan kurva korelasi antara konsentrasi yang dibuat dengan konsentrasi yang terukur dengan koefisien korelasi -0,9985 untuk deret standar *low concentration* dan 0,9993 untuk deret standar *high concentration*. Gambar 2 (a) menunjukkan bahwa larutan

standar COD *low concentration* menunjukkan model regresi linear yang mengikuti persamaan  $y = 0,998 x - 0,0006$ . Model regresi untuk larutan standar COD *high concentration* ditunjukkan pada Gambar 2 (b) dengan persamaan  $y = 0,9992 x - 0,1027$ .

## 2.8. Penentuan *Method Detection Limit* (MDL) dan *Limit of Quantification* (LOQ)

Pengujian COD dengan deret standar COD *low concentration* dan *high concentration* memiliki nilai MDL yang memenuhi persyaratan keberterimaan dalam standar. Nilai MDL menunjukkan konsentrasi COD yang dapat ditentukan sesuai tahapan metode pengujian secara menyeluruh sehingga menghasilkan sinyal dengan kemungkinan 99%, yang berbeda dengan blanko. Nilai MDL juga menunjukkan kemampuan laboratorium untuk mengukur COD dengan metode ini dengan konsentrasi minimum sehingga dapat menghindari pengujian yang tidak terbaca atau tidak terdeteksi.

TABEL I. MDL dan LOQ untuk COD *low concentration* dan *high concentration*

Parameter	COD <i>low concentration</i>	COD <i>high concentration</i>
Rerata pengukuran (mg/L)	6,275	161,975
% <i>Recovery</i>	99,20	100,20
Standar deviasi (SD)	0,6534	17,0429
%RSD	10,41	10,52
MDL (3,143 x SD), mg/L	2,05	53,57
LOQ (10 x SD)	6,53	170,43
<i>Signal/Noise</i> (S/N)	9,60	9,50
10% <i>spike</i>	0,63	16,20

Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai MDL pada *low concentration* dan *high concentration* masing-masing 2,05 dan 53,57 mg/L dengan nilai LOQ 6,53 dan 170,43. Nilai MDL untuk *low concentration* memenuhi syarat keberterimaan dengan nilai %RSD tidak lebih dari 2/3 CV Horwitz, dengan nilai uji perolehan kembali atau *recovery test*  $\%R = 100\% \pm 50\%$ , nilai *signal to noise* rasio berada pada rentang 2,5-10, dan nilai 10% *spike*  $< MDL < spike$ . Tabel I menunjukkan nilai MDL telah memenuhi semua syarat keberterimaan dengan nilai % RSD 10,41%, % *Recovery* sebesar 99,20 %, nilai *signal to noise* sebesar 9,60 dan nilai 10% *spike* sebesar 0,63.

Tabel 1 juga menunjukkan bahwa nilai MDL pengujian COD dengan larutan standar *high concentration* telah memenuhi persyaratan keberterimaan data. Nilai MDL telah memenuhi semua syarat keberterimaan dengan nilai % RSD 10,52%, % *Recovery* sebesar 100,20 %, nilai *signal to noise* sebesar 9,50 dan nilai 10% *spike* sebesar 16,20. Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa pengujian COD pada *low concentration* dan *high concentration* memiliki sensitivitas yang baik [9][14].

## 3.2. Penentuan Presisi

Tabel 2 menunjukkan hasil penentuan presisi pengujian COD dengan menggunakan larutan standar COD *low concentration* dan *high concentration*. Tabel 2 menunjukkan bahwa pengujian COD *low concentration* dan *high concentration* memiliki % RSD masing-masing 3,70 dan 4,34 %. Hasil pengujian menunjukkan bahwa kedua metode pengujian ini memenuhi persyaratan keberterimaan dalam SNI 6989.2:2019 sebesar  $\approx 5,36\%$  [3]. Metode uji COD dengan menggunakan larutan standar COD *low concentration* dan *high concentration* memiliki nilai %RSD di bawah nilai CV Horwitz, sehingga kedua metode memiliki presisi yang tinggi [9][14].

Hasil uji varian untuk pengukuran COD *low concentration* dan *high concentration* dengan  $df = 6$  dan selang kepercayaan 95% diperoleh F hitung 0,0040 yang nilainya lebih kecil dari F tabel 0,1718. Berdasarkan hasil uji varian ini menunjukkan bahwa kedua metode ini memiliki variansi pengukuran yang sama, baik metode pengukuran COD *low concentration* maupun *high concentration*. Kedua metode ini memiliki presisi pengukuran yang tidak berbeda secara signifikan.



TABEL II. Penentuan presisi COD *low concentration* dan *high concentration*

Replikasi	Konsentrasi COD (mg/L)	
	<i>Low concentration</i>	<i>High concentration</i>
1	8,10	102,99
2	8,48	108,92
3	7,66	112,25
4	7,73	101,88
5	8,13	111,05
6	8,25	113,00
7	8,31	113,11
Rerata	8,09	109,03
Standar deviasi (SD)	0,30	4,73
%RSD	3,70	4,34
CV Horwitz	11,68	7,90
2/3 CV Horwitz	7,79	5,26

TABEL III. Penentuan akurasi COD *low concentration* dan *high concentration*

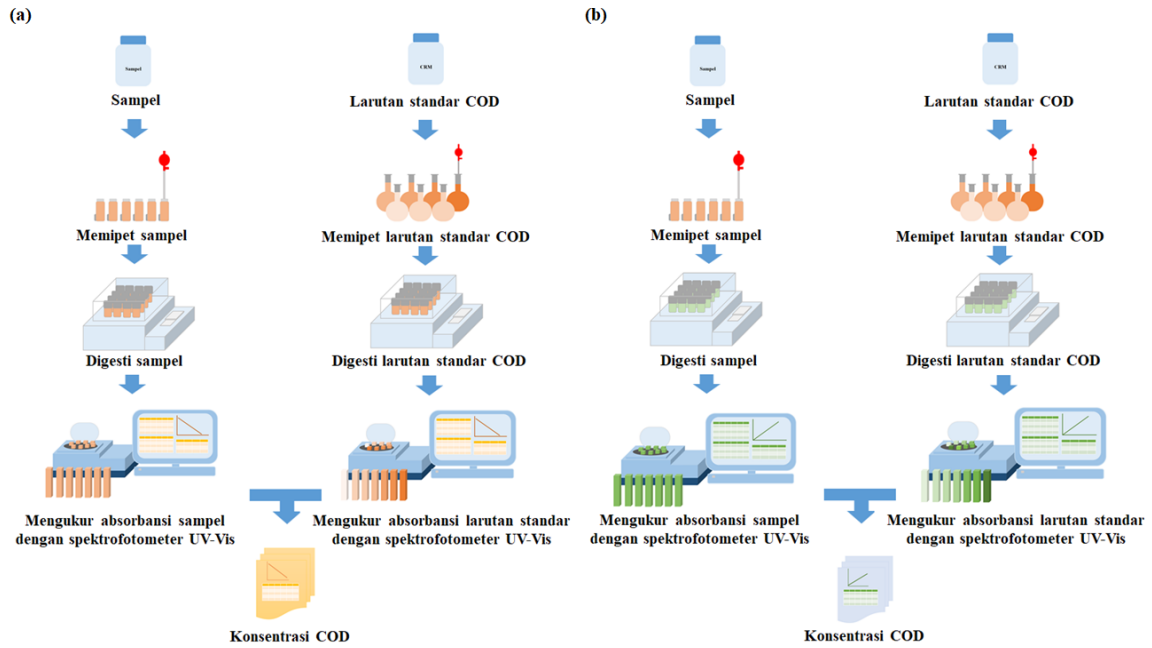
Replikasi	% Recovery	
	<i>Low concentration</i>	<i>High concentration</i>
1	95,17	101,68
2	107,71	103,40
3	101,87	103,63
4	97,04	102,07
5	112,38	98,47
6	96,76	102,13
7	96,18	102,49
Rerata	101,02	101,98

### 3.3. Penentuan Akurasi

Tabel 3 menunjukkan bahwa % *Recovery* pada penentuan COD dengan larutan standar COD *low concentration* dan *high concentration* masing-masing 101,02 dan 101,98%. Akurasi tersebut telah memenuhi persyaratan keberterimaan yang ditetapkan dalam SNI 6989.2:2019 dengan rentang 85-110% [3]. Kedua metode tersebut memiliki akurasi yang tinggi [9][14]. Hasil uji rerata untuk pengukuran COD *low concentration* dan *high concentration* dengan selang kepercayaan 95% diperoleh t hitung 0,3583 yang nilainya lebih kecil dari t tabel 0,3716. Berdasarkan hasil uji rerata ini menunjukkan bahwa metode penentuan COD *low concentration* dan *high concentration* menunjukkan akurasi pengujian yang tidak berbeda secara signifikan.

### 3.4. Penentuan Estimasi Ketidakpastian Pengukuran

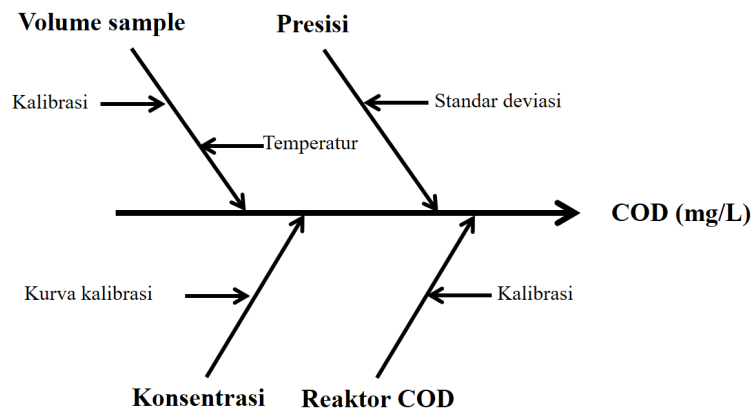
Ketidakpastian pengukuran pada penentuan COD dengan larutan standar *low concentration* dan *high concentration* dilakukan melalui tahapan 1) membuat skema kerja, 2) membuat diagram tulang ikan dari faktor-faktor yang memberikan kontribusi pada kesalahan pengukuran, 3) menentukan nilai ketidakpastian baku dari setiap sumber, 4) menentukan ketidakpastian gabungan dari ketidakpastian relatif, dan 5) menentukan ketidakpastian diperluas.



Gambar 3. Penentuan COD dengan larutan standar (a) *low concentration* (b) *high concentration*

Skema kerja penentuan COD ditunjukkan pada Gambar 3. Gambar 3 (a) dan 3 (b) menunjukkan skema kerja penentuan COD pada *low concentration* dan *high concentration*. Penentuan COD dilaksanakan melalui tahap memipet sampel dan larutan standar, mendigesti sampel dan larutan standar, serta mengukur absorbansi sampel dan larutan standar. Berdasarkan skema kerja pada Gambar 3 dapat dibuat diagram tulang ikan penentuan COD yang ditunjukkan pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan diagram tulang ikan penentuan COD secara spektrofotometri UV-Vis. Berdasarkan skema kerja pada Gambar 3. Dapat diidentifikasi sumber-sumber yang memberikan kontribusi pada kesalahan pada penentuan COD yang meliputi memipet sampel [9], konsentrasi COD [9], pengulangan [9][11], dan mendigesti sampel dengan reaktor COD. Ketidakpastian pengukuran dari memipet sampel berasal dari kalibrasi pipet ukur 5 mL dan faktor muai temperatur. Ketidakpastian konsentrasi COD berasal dari kurva kalibrasi larutan standar COD. Ketidakpastian pengulangan berasal dari presisi sedangkan ketidakpastian pengukuran dari reaktor COD berasal dari kalibrasi alat.

Tabel 4 menunjukkan sumber ketidakpastian pengukuran pada penentuan COD secara refluks tertutup dengan metode spektrofotometri UV-Vis, nilai ketidakpastian baku, ketidakpastian relative, ketidakpastian gabungan, dan ketidakpastian diperluas dengan menggunakan faktor kapasitas dengan selang kepercayaan 95%.

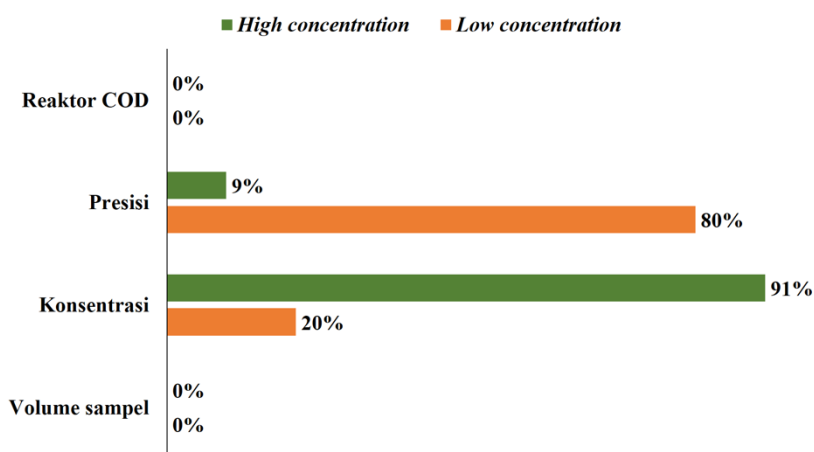


Gambar 4. Diagram tulang ikan penentuan COD secara refluks tertutup dengan spektrofotometri

## UV-Vis

TABEL IV. Penentuan ketidakpastian pengukuran *low concentration* dan *high concentration*

Sumber	Unit	<i>Low concentration</i>			<i>High concentration</i>		
		Value (x)	$(\mu_{(x)})$	$(\mu_{(x)})/x$	Value (x)	$(\mu_{(x)})$	$(\mu_{(x)})/x$
Volume sampel	mL	2,5	0,0017	0,0007	2,5	0,0017	0,0007
Konsentrasi	mg/L	8,094	-1,8244	-0,2254	109,028	13,7394	0,1260
Presisi	mg/L	8,094	3,6953	0,0457	109,028	4,3416	0,0398
Reaktor COD	°C	150	1,1000	0,0073	150	1,1000	0,0073
Ketidakpastian gabungan	mg/L		0,5092			0,1324	
Ketidakpastian diperluas	mg/L		1,02			0,26	



Gambar 5. Penyumbang ketidakpastian pengukuran pada penentuan COD secara refluks tertutup dengan spektrofotometri UV-Vis

Hasil penentuan ketidakpastian pengukuran ini digunakan untuk melaporkan hasil uji yang menyatakan batas keberterimaan data pengujian. Berdasarkan hasil perhitungan pada rerata hasil pada Tabel 2 dan penentuan estimasi ketidakpastian pengukuran pada Tabel 4 dapat dinyatakan nilai COD untuk *low concentration* dan *high concentration* adalah  $8,09 \pm 1,02$  dan  $109,03 \pm 0,26$  mg/L. Nilai ketidakpastian pengukuran pada pengukuran COD *low concentration* lebih tinggi dibandingkan pada pengukuran *high concentration*.

Berdasarkan hasil perhitungan dapat ditentukan nilai penyumbang ketidakpastian pengukuran terbesar pada penentuan COD secara refluks tertutup dengan spektrofotometri UV-Vis untuk *low concentration* berasal dari presisi, sedangkan pada *high concentration* berasal dari kurva kalibrasi. Pengujian COD pada *low concentration* membutuhkan kecermatan pengukuran mulai dari pengambilan contoh uji dan proses digesti sampel pada setiap replikasi pengujian. Keterulangan pengujian COD pada konsentrasi yang rendah memberikan kontribusi yang signifikan terhadap keterulangan nilai pengukuran [9]. Namun demikian, faktor keterulangan ini masih berada dalam batas yang dapat diterima sepanjang rentang keberterimaan ini dilaporkan dalam data hasil uji. Hal ini dapat dilihat dari presisi pengujian yang tinggi dan memenuhi persyaratan keberterimaan dalam standar [9].

Pengujian COD pada *low concentration* didasarkan pada pengukuran krom(VI) dari sisa kalium dikromat yang digunakan pada reaksi oksidasi senyawa organik. Berbeda dengan pengujian COD pada *high concentration* yang didasarkan pada pengukuran krom(III) dari reduksi kalium dikromat oleh senyawa organik dalam sampel uji. Nilai COD yang rendah menunjukkan bahwa kandungan senyawa organik dalam sampel yang lebih rendah sehingga kurang memberikan sensitivitas pada pembacaan absorbansi pada intensitas warna yang diberikan. Namun demikian,



pengaruh keterulangan pada *low concentration* ini masih berada dalam batas kemampuan alat untuk mendeteksi sampel. Hal ini ditunjukkan dari data nilai MDL dan LOQ pada *low concentration* masing-masing 2,05 dan 6,53 mg/L. Pengukuran COD pada sampel yang memiliki nilai COD  $8,09 \pm 1,02$  mg/L masih dapat dideteksi dan dikuantifikasikan dengan baik.

Kecermatan pengukuran juga memberikan kontribusi penyumbang ketidakpastian pengukuran pada kurva kalibrasi. Pengujian COD pada *high concentration* memiliki faktor penyumbang ketidakpastian pengukuran terbesar berasal dari kurva kalibrasi. Penyiapan deret standar dipengaruhi oleh kecermatan dalam memipet sejumlah tertentu larutan standar dan kecermatan dalam menepatkan volume larutan dalam labu ukur. Kesalahan dalam pembacaan meniskus untuk larutan yang memiliki konsentrasi tinggi akan memberikan kontribusi kesalahan yang lebih tinggi dibandingkan pada konsentrasi rendah.

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa metode penentuan COD untuk *low concentration* dan *high concentration* memiliki linearitas yang telah memenuhi persyaratan keberterimaan dalam standar dengan koefisien korelasi masing-masing -0,9985 dan 0,9993. Metode ini memiliki sensitivitas yang baik dengan nilai MDL pada *low concentration* dan *high concentration* masing-masing 2,05 dan 53,57 mg/L serta nilai LOQ 6,53 dan 170,43 mg/L. Nilai MDL untuk *low concentration* telah memenuhi persyaratan keberterimaan dengan nilai % RSD 10,41%, % *Recovery* sebesar 99,20 %, nilai *signal to noise* sebesar 9,60 dan nilai 10% *spike* sebesar 0,63. Nilai MDL pada *high concentration* juga memenuhi persyaratan keberterimaan dengan nilai % RSD 10,52%, % *Recovery* 100,20 %, nilai *signal to noise* sebesar 9,50 dan nilai 10% *spike* sebesar 16,20. Pengujian COD pada *low concentration* dan *high concentration* memiliki presisi yang tinggi dengan % RSD masing-masing 3,70 dan 4,34 % yang berada di bawah nilai CV Horwitz. Hasil uji varian dengan selang kepercayaan 95% menunjukkan bahwa kedua metode ini memiliki presisi pengukuran yang tidak berbeda secara signifikan. Kedua metode ini juga memiliki akurasi yang tinggi dengan % *Recovery* masing-masing 101,02 dan 101,98%. Hasil uji rerata dengan selang kepercayaan 95% juga menunjukkan bahwa kedua metode ini memiliki akurasi yang tidak berbeda secara signifikan.

#### Daftar Pustaka

- [1] T. E. Aniyikaiye, T. Oluseyi, J. O. Odiyo, and J. N. Edokpayi, 'Physico-chemical analysis of wastewater discharge from selected paint industries in Lagos, Nigeria', *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 16, no. 7, 2019.
- [2] M. Tamyiz, 'Perbandingan Rasio BOD/COD Pada Area Tambak Di Hulu Dan Hilir Terhadap Biodegradabilitas Bahan Organik', *J. Res. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 9–15, 2015.
- [3] SNI.6989.2:2019, "Analisa COD Refluks Tertutup secara Spektrofotometri", 2019.
- [4] J. Ma, 'Determination of chemical oxygen demand in aqueous samples with non-electrochemical methods', *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 14, no. April, pp. 37–43, 2017.
- [5] N. Yao, J. Wang, and Y. Zhou, 'Rapid determination of the chemical oxygen demand of water using a thermal biosensor', *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 6, pp. 9949–9960, 2014.
- [6] J. Zhang *et al.*, 'Wastewater COD characterization: RBCOD and SBCOD characterization analysis methods', *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, 2021.
- [7] A. Gnanavelu, T. S. Shanmuganathan, V. Deepesh, and S. Suresh, 'Validation of a Modified Procedure for the determination of Chemical Oxygen Demand using standard dichromate method in industrial wastewater samples with high calcium chloride content', *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 29, pp. 2391–2399, 2021.
- [8] S. Zhang, W. Chen, Y. Liu, P. Luo, and H. Gu, 'A Modified Method for the Accurate Determination of Chemical Oxygen Demand (COD) in High Chloride Oilfield Wastewater', *Open J. Yangtze Oil Gas*, vol. 03, no. 04, pp. 263–277, 2018.

- [9] Y. Rohyami, T. Aprianto, and Marjono, 'Validation Method on Determination of Chemical Oxygen Demand Using Indirect UV-Vis Spectrometry', *Adv. Mater. Res.*, vol. 1162, pp. 101–108, 2021.
- [10] J. Li, Y. Tong, L. Guan, S. Wu, and D. Li, 'A turbidity compensation method for COD measurements by UV-vis spectroscopy', *Optik (Stuttg.)*, vol. 186, no. April, pp. 129–136, 2019.
- [11] S. Dimitrova *et al.*, 'Comparison of spectrophotometric methods using cuvette tests and national standard methods for analysis of wastewater samples', *Int. J. Water Resour. Environ. Eng.*, vol. 5, no. 8, pp. 482–488, 2013.
- [12] C. Wang, W. Li, and M. Huang, 'High precision wide range online chemical oxygen demand measurement method based on ultraviolet absorption spectroscopy and full-spectrum data analysis', *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 300, no. August, p. 126943, 2019.
- [13] N. Kishimoto and M. Okumura, 'Feasibility of mercury-free chemical oxygen demand (COD) test with excessive addition of silver sulfate', *J. Water Environ. Technol.*, vol. 16, no. 6, pp. 221–232, 2018.
- [14] U. Hasanah, A. Heri Mulyati, D. Widiastuti, S. Warnasih, Y. Syahputri, and T. Panji, 'Development of Cod (Chemical Oxygen Demand) Analysis Method in Waste Water Using Uv-Vis Spectrophotometer', *J. Sci. Innovare*, vol. 03, no. 02, pp. 35–38, 2020.
- [15] G. Le, H. Yang, and X. Yu, 'Improved UV/O<sub>3</sub> method for measuring the chemical oxygen demand', *Water Sci. Technol.*, vol. 77, no. 5, pp. 1271–1279, 2018.
- [16] Y. Ge *et al.*, 'Electrochemical determination of chemical oxygen demand using Ti/TiO<sub>2</sub> electrode', *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, no. 12, pp. 9812–9821, 2016.