



Research Articles

Komparasi Metode Titrimetri Dengan Spektrofotometri UV-Vis pada Analisis Chemical Oxygen Demand (COD) Output IPAL Domestik Berdasarkan Linieritas, Akurasi dan Presisi

Comparison Of Titrimetric With UV-Vis Spectrophotometry Methods For The Analysis Of Chemical Oxygen Demand (COD) Output Domestic IPAL Based On Linierity, Accuracy and Precision

Ida Lestari, Peni Pujiastuti, Yari Mukti Wibowo*

Program Studi D3 Analis Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Setia Budi, Surakarta, Indonesia

**corresponding author, email: yari_mukti@setiabudi.ac.id*

Manuscript received: 28-03-2023. Accepted: 20-12-2023

ABSTRACT

Metode dari suatu pengujian harus dilakukan evaluasi dan pengujian untuk memastikan bahwa metode tersebut mampu menghasilkan data yang valid. Sehingga validasi perlu dilakukan sebagai kontrol kualitas yang memberikan jaminan bahwa pengukuran dan hasil yang diperoleh dapat diandalkan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui nilai dan perbandingan dari nilai linieritas, akurasi, dan presisi metode titrimetri dan spektrofotometri pada analisis COD. Penentuan nilai COD untuk metode titrimetri dilakukan dengan titrasi redoks menggunakan larutan Ferro Amonium Sulfat (FAS). Sedangkan metode spektrofotometri dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang 420 nm. Diperoleh hasil penelitian nilai regresi linier untuk metode titrimetri sebesar 0,9989, sedangkan metode spektrofotometri sebesar 0,9991, hal tersebut menunjukkan bahwa nilai regresi linier metode spektrofotometri lebih baik dari metode titrimetri. Hasil analisis akurasi untuk metode titrimetri diperoleh nilai sebesar 111,48%, sedangkan untuk metode spektrofotometri sebesar 103,11%, hal tersebut menunjukkan bahwa nilai akurasi metode spektrofotometri lebih baik dari metode titrimetri. Hasil analisis presisi untuk metode titrimetri diperoleh nilai sebesar 1,77%, sedangkan untuk metode spektrofotometri sebesar 1,55%, hal tersebut menunjukkan bahwa metode spektrofotometri mempunyai nilai presisi yang lebih baik dari metode titrimetri. Berdasarkan perbandingan hasil validasi secara statistik dengan T-test menunjukkan tidak ada perbedaan data yang signifikan antara metode titrimetri dan metode spektrofotometri.

Kata kunci: limbah domestik; COD; metode titrimetric; metode spektrofotometri; linieritas; akurasi; presisi

ABSTRAK

The method of a test must be evaluated and tested to ensure that the method is capable of producing valid data. So that validation needs to be done as a quality control that provides assurance that the measurements and results obtained are reliable. This study aims to determine the value and comparison of the values of linearity, accuracy, and precision of the titrimetric and spectrophotometric methods in

COD analysis. Determination of the COD value for the titrimetric method was carried out by redox titration using a solution of Ferro Ammonium Sulphate (FAS). While the spectrophotometric method was carried out using UV-Vis spectrophotometry at a wavelength of 420 nm. The research results obtained a linear regression value for the titrimetric method of 0.9989, while the spectrophotometric method was 0.9991, this indicates that the linear regression value of the spectrophotometric method is better than the titrimetric method. The results of the accuracy analysis for the titrimetric method obtained a value of 111.48%, while for the spectrophotometric method it was 103.11%, this shows that the accuracy value of the spectrophotometric method is better than the titrimetric method. The precision analysis results for the titrimetric method obtained a value of 1.77%, while for the spectrophotometric method it was 1.55%, this shows that the spectrophotometric method has a better precision value than the titrimetric method. Based on the comparison of the results of statistical validation using the T-test, there was no significant difference in data between the titrimetric method and the spectrophotometric method.

Key words: domestic waste; COD; titrimetric method; spectrophotometric method; linearity; accuracy; precision

PENDAHULUAN

Suatu metode yang digunakan dalam pengujian harus dilakukan evaluasi dan diuji sebagai kontrol kualitas, yang dapat memberikan jaminan bahwa pengukuran dan hasil yang diperoleh dapat diandalkan (Riyanto, 2014). Validasi metode merupakan salah satu upaya pengendalian mutu. Upaya pengendalian mutu diantaranya perhitungan linieritas, kontrol akurasi dan presisi. Linieritas metode ditunjukkan oleh nilai koefisien korelasi regresi linier, misalnya untuk Chemical Oxygen Demand (COD) sebesar $> 0,995$. Akurasi dihitung sebagai persen recovery, dengan rentang kesalahan yang dapat diterima misalnya untuk COD sebesar 85 – 115 % (SNI 6989.2:2009). Sedangkan presisi dihitung sebagai koefisien variasi atau Relative Standard Deviation (RSD) dengan nilai yang dapat diterima $< 2\%$.

COD adalah banyaknya oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi secara kimia bahan organik di dalam air. COD dapat dianalisis dengan menggunakan metode titrimetri dan metode spektrofotometri (Dan Wu et al., 2021). Metode titrimetri merupakan metode analisis klasik, didasarkan pada interaksi antara materi dan materi, sedangkan metode spektrofotometri merupakan metode instrumental, didasarkan pada interaksi antara energi dan materi. Cara-cara klasik mempunyai ketelitian besar (accurate). Banyak cara instrumen lebih bersifat cepat dan peka daripada tepat, lagi pula untuk kalibrasi dilakukan dengan cara-cara klasik (Harjadi, 1986), sehingga diperlukan adanya komparasi metode dan validasi sebagai kontrol akurasi maupun presisi.

Tujuan penelitian ini adalah untuk menganalisis nilai linieritas, akurasi, dan presisi, menganalisis perbandingan nilai linieritas, akurasi, dan presisi dari metode titrimetri (SNI 6989.73:2009) dan metode spektrofotometri (SNI 6989.2:2009) pada penentuan COD sampel output IPAL Domestik Kedung Tungkul Mojosong Surakarta.

Manfaat penelitian ini adalah sebagai hasil karya tulis ilmiah yang dapat berguna bagi pengembangan kajian dan penelitian lebih lanjut oleh pihak-pihak yang berkepentingan, sebagai bahan informasi kandungan zat organik dalam air yang berasal dari output IPAL tersebut, serta meningkatkan kemampuan dan pengetahuan mengenai perbandingan validasi metode uji.

BAHAN DAN METODE

Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan meliputi: sampel air limbah output IPAL Domestik Kedung Tungkul Mojosongo, air bebas organik, H₂SO₄ pekat (Merck), serbuk Ag₂SO₄ (Merck), 1,10-phenanthrolin monohidrat (Merck), FeSO₄·7H₂O (Merck), Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O (Merck), Kalium Hidrogen Ftalat (HOCC₆H₄COOK, KHP) (Merck), K₂Cr₂O₇ (Merck), dan HgSO₄ (Merck).

Alat Penelitian

Alat yang digunakan untuk analisis kimia antara lain : digestion vessel (ampul borosilikat), pemanas dengan lubang-lubang penyangga tabung/COD reaktor (Lovibond RD 125), mikroburet 10 mL, labu ukur (50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL dan 1000 mL), pipet volume (5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL dan 25 mL), pipet ukur (5 mL, 10 mL dan 25 mL), Erlenmeyer, gelas piala, magnetic stirrer (IKA® C-MAG HS 7), timbangan analitis dengan ketelitian 0,1 mg (Ohaus® Pioneer PA214), spektrofotometer sinar tampak (Hitachi U-2900) dan kuvet.

Cara Penelitian

a. Penentuan titik sampling (SNI 6989.59:2008)

Titik sampling dilakukan pada outlet IPAL Domestik Kedung Tungkul Mojosongo Surakarta. Pengambilan contoh pada outlet dilakukan pada lokasi setelah IPAL atau titik dimana air limbah yang mengalir sebelum memasuki badan air penerima (sungai). Pengambilan sampel dilakukan setiap hari selama enam (6) hari, pada pukul 07.30 yang merupakan jam puncak pembuangan limbah domestik.

b. Prosedur pengambilan sampel (SNI 6989.59:2008)

Untuk pengambilan sampel dengan menyelupkan botol dengan hati-hati ke dalam air dengan posisi mulut botol searah dengan aliran air, sehingga air masuk ke dalam botol dengan tenang, atau dapat pula dengan menggunakan sifon. Botol diisi sampai penuh dan dihindarkan terjadinya turbulensi dan gelembung udara selama pengisian, kemudian botol ditutup. Contoh uji siap untuk dianalisa. Apabila sampel tidak langsung dianalisa, perlu diawetkan dengan menambahkan H₂SO₄ sampai pH < 2 dan didinginkan. Lama penyimpanan maksimum yang dianjurkan yaitu 7 hari.

c. Analisis Chemical Oxygen Demand (COD) secara Titrimetri (SNI 6989.73:2009)

1. Standarisasi Larutan Baku FAS

Digestion solution dipipet sebanyak 5,0 mL ke dalam Erlenmeyer, ditambahkan air bebas organik sejumlah contoh uji dan didinginkan pada suhu ruang. Ditambahkan 1 tetes – 2 tetes indikator ferroin dan dilakukan titrasi dengan larutan titrasi FAS. Kemudian menghitung kembali molaritas larutan.

2. Prosedur pengujian

Contoh uji diambil sebanyak 2,5 mL, ditambahkan 1,5 mL digestion solution dan ditambahkan 3,5 mL larutan pereaksi asam sulfat ke dalam tabung atau ampul. Tabung ditutup dan dikocok perlahan sampai homogen. Tabung diletakkan pada pemanas yang

telah dipanaskan pada suhu 150°C, kemudian dilakukan digestion selama 2 jam. Mendinginkan perlahan-lahan contoh uji yang sudah direfluks sampai suhu ruang. Saat pendinginan sesekali tutup contoh uji dibuka untuk mencegah adanya tekanan gas. Kemudian memindahkan secara kuantitatif contoh uji dari tube atau ampul ke dalam erlenmeyer untuk dititrasi. Menambahkan indikator ferroin 0,05 mL – 0,1 mL atau 1 – 2 tetes dan diaduk dengan pengaduk magnetik sambil dititrasi dengan larutan baku FAS 0,05 M sampai terjadi perubahan warna yang jelas dari hijau – biru menjadi coklat – kemerahan, mencatat volume larutan FAS yang digunakan. Melakukan langkah 1 sampai dengan 6 terhadap air bebas organik sebagai blanko. Mencatat volume larutan FAS yang digunakan.

d. Analisis Chemical Oxygen Demand (COD) secara Spektrofotometri (SNI 6989.2:2009)

1. Pembuatan Larutan Induk 1000 mg/L

Kalium hidrogen ftalat dikeringkan pada temperatur 110°C selama 2 jam, didinginkan dalam desikator. Ditimbang dengan teliti 0,85 gram dan dilarutkan dalam labu ukur 1000 mL. Menambahkan akuades sampai tanda tera.

2. Pembuatan larutan baku 100 mg/L

Larutan induk 1000 mg/L dipipet 10 mL, dimasukkan ke dalam labu 100 mL. Menambahkan akuades sampai tanda tera.

3. Pembuatan larutan kerja pada kisaran konsentrasi rendah

Diambil 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 dan 20 mL larutan baku 100 mg/L dan dimasukkan ke dalam labu 50 mL. Menambahkan aquades sampai tanda tera. Sehingga diperoleh konsentrasi COD dalam larutan masing-masing 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L, 70 mg/L dan 80 mg/L.

4. Proses digestion

Diambil masing – masing 2,5 mL larutan kerja, contoh uji dan blanko (dengan akuades), ditambahkan 1,5 mL digestion solution dan ditambahkan 3,5 mL larutan pereaksi asam sulfat ke dalam tabung atau ampul. Tabung ditutup dan dikocok perlahan sampai homogen. Meletakkan tabung pada COD reaktor yang telah dipanaskan pada suhu 150°C, kemudian dilakukan digesti selama 2 jam.

5. Pembuatan Kurva Kalibrasi

Menghidupkan alat dan mengoptimalkan alat uji spektrofotometer sesuai petunjuk penggunaan alat untuk pengujian COD. Mengatur panjang gelombang 420 nm. Mengukur serapan masing – masing larutan kerja kemudian dicatat dan diplotkan terhadap kadar COD. Kemudian membuat kurva kalibrasi dari data dan menentukan persamaan garis lurusnya.

6. Pengukuran contoh uji

Mendinginkan perlahan-lahan contoh yang sudah direfluks sampai suhu ruang untuk mencegah terbentuknya endapan. Jika perlu, saat pendinginan sesekali tutup contoh dibuka untuk mencegah adanya tekanan gas. Suspensi dibiarkan mengendap dan memastikan bagian yang akan diukur benar-benar jernih. Menggunakan pereaksi air sebagai larutan referensi. Kemudian mengukur serapannya contoh uji pada panjang gelombang 420 nm (untuk nilai COD lebih

kecil atau sama dengan 90 mg/L). Menghitung nilai COD berdasarkan persamaan linier kurva kalibrasi.

e. Validasi Metode Uji (Harmita, 2004)

1. Linieritas

Dibuat deret standar untuk konsentrasi rendah dalam larutan masing-masing 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L, 70 mg/L dan 80 mg/L. Dibaca dengan metode kerja cara titrasi dan cara spektrofotometri. Kemudian dihitung koefisien korelasi (R).

2. Akurasi

Uji akurasi dilakukan dengan menggunakan metode adisi. Sampel dianalisis lalu sejumlah tertentu analit yang diperiksa ditambahkan ke dalam sampel, dicampur dan dianalisis lagi. Selisih keduanya dibandingkan dengan kadar yang sebenarnya.

3. Presisi

Uji Keterulangan (Repeatability). Dilakukan analisis sampel sebanyak 7 kali, kemudian dari hasil analisis dicari standar deviasi relatif. RSD yang didapat harus < 2%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perbandingan metode analisis antara titrimetri dengan spektrofotometri UV-Vis ini lebih dititikberatkan pada perbandingan secara statistik dari hasil validasi metode pada pengukuran beberapa macam parameter atau standar dari validasi metode. Untuk metode titrimetri menggunakan cara titrasi redoks dengan larutan FAS/Ferro Amonium Sulfat sebagai titran dan untuk metode spektrofotometri digunakan alat instrumen Spektrofotometer UV-Vis.

Metode titrasi.

Titrasi dilakukan apabila larutan yang setelah melalui proses digesti sudah dingin atau suhunya sama dengan suhu ruang. Hal tersebut dikarenakan indikator ferroin akan mudah terurai dan tidak stabil pada suhu yang tinggi. Indikator ferroin akan terurai pada suhu > 60°C.

Metode Spektrofotometri.

Sisa $K_2Cr_2O_7$ ditentukan dengan membaca absorbansinya pada panjang gelombang 420 nm, karena konsentrasi sampel masuk pada kisaran konsentrasi rendah. Reaksi yang terjadi antara zat organik dengan kalium dikromat setelah melalui proses digesti akan memberikan warna hijau pada larutan, sehingga sumber sinar yang digunakan yaitu sinar tampak (visible).

Analisis parameter validasi yang meliputi linieritas, akurasi dan presisi kemudian diuji dengan menggunakan metode titrimetri dan metode spektrofotometri.

Linieritas

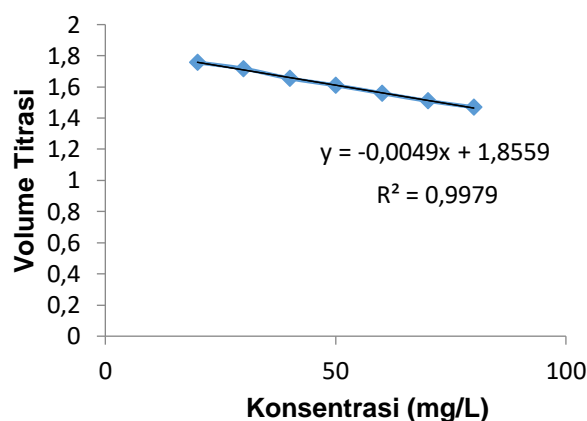
Linieritas ditentukan dengan pembuatan kurva kalibrasi dari beberapa larutan standar. Masing-masing larutan standar diukur dengan menggunakan metode titrimetri dan juga spektrofotometri, kemudian dibuat kurva yang merupakan hubungan antara respon detektor dengan konsentrasi. Untuk metode titrimetri merupakan hubungan antara volume titran dengan

konsentrasi, sedangkan untuk metode spektrofotometri merupakan hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi. Hasil uji linieritas disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Uji Linieritas

	Uji linieritas $r > 0,995$	Recovery 85 % - 115 %
Titrasi	0,9989	111,48 %
Spektrofotometri	0,9991	103,11%

Berdasarkan perhitungan linieritas yang diperoleh, jika dibandingkan dengan syarat keberterimaannya maka metode titrimetri masuk syarat keberterimaan karena nilai regresinya sebesar 0,9989. Grafik dan tabel uji linieritas metode titrimetri disajikan pada Gambar 1 dan Tabel 2.

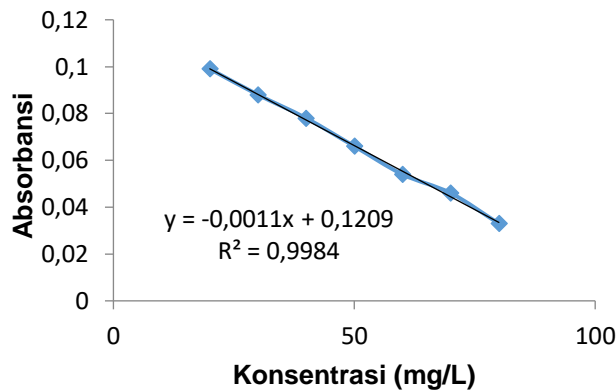


Gambar 1. Kurva Linieritas Metode Titrimetri

Tabel 2. Linieritas Metode Titrimetri

Metode Titrimetri	
Konsentrasi (mg/L)	Volume Titran (mL)
20	1,757
30	1,717
40	1,655
50	1,610
60	1,560
70	1,510
80	1,470
Slope	-0,0049
Intersep	1,8559
R	0,9989

Untuk metode spektrofotometri pun masuk syarat keberterimaan, yaitu nilai regresinya sebesar 0,9991. Gambar dan tabel uji linieritas metode spektrofotometri disajikan pada Gambar 2 dan Tabel 3.



Gambar 2. Kurva Linieritas Metode Spektrofotometri

Tabel 3. Linieritas Metode Spektrofotometri

Metode Spektrofotometri	
Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
20	0,099
30	0,088
40	0,078
50	0,066
60	0,054
70	0,046
80	0,033
Slope	-0,0011
Intersep	0,1209
R	0,9991

Dari kedua hasil yang diperoleh, maka dapat disimpulkan bahwa dari segi linieritas, kedua metode ini berada dalam performa yang baik. Namun, dari kedua metode tersebut metode spektrofotometri memiliki linieritas yang lebih baik karena nilai regresinya lebih mendekati 1, yaitu 0,9991 (Chenxi Wang, 2019).

Akurasi

Metode yang digunakan yaitu metode adisi, dimana sampel dianalisis lalu sejumlah analit yang telah diketahui kadarnya ditambahkan ke dalam sampel, dicampur dan dianalisis lagi (Harmita, 2004). Hasil uji recovery disajikan pada Tabel 1. Nilai akurasi dan persen *recovery* pada kedua metode menunjukkan hasil yang cukup baik. Hal tersebut dapat dilihat dari nilai % *recovery* pada kedua metode yang masuk dalam syarat keberterimaan, yaitu berada di angka 85 % sampai dengan 115 % (SNI 6989.2:2009). Namun nilai % *recovery* untuk metode spektrofotometri lebih baik karena lebih mendekati nilai 100%, yaitu 103,11%.

Presisi

Hasil uji repeatability untuk metode titrimetri dan spektrofotometri disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil Uji *Repeatability*

Syarat (%)	<i>Repeatability</i>	
	Titrimetri (%)	Spektrofotometri (%)
< 2	1,77	1,55

Hasil yang didapat dari perhitungan pada parameter *repeatability*, untuk metode titrimetri didapatkan % RSD nya sebesar 1,77, sedangkan untuk metode spektrofotometri didapatkan % RSD nya sebesar 1,55. Berdasarkan hasil tersebut, nilai presisi kedua metode masuk dalam syarat keberterimaan. Hal tersebut menunjukkan bahwa keduanya memperoleh nilai presisi yang baik. Namun, presisi dari metode spektrofotometri memiliki nilai yang lebih baik, yaitu 1,55 %.

Dari ketiga parameter validasi menunjukkan bahwa metode spektrofotometri lebih baik daripada metode titrimetri. Dalam Harjadi (1986), menyebutkan bahwa cara-cara klasik mempunyai ketelitian besar (accurate). Banyak cara instrumen lebih bersifat cepat dan peka daripada tepat, lagi pula untuk kalibrasi dilakukan dengan cara-cara klasik. Namun dalam penelitian yang telah dilakukan, memberikan hasil yang sebaliknya.

Ketelitian dipengaruhi oleh beberapa hal, salah satunya dari kemampuan analisa analisis. Jika dilihat dari uji presisi yang telah dilakukan dengan pengujian sampel secara berulang-ulang menunjukkan nilai % RSD cukup baik, yang menunjukkan bahwa analisis mampu melakukan penentuan nilai COD secara baik, dan juga teliti jika dilihat dari nilai akurasi metode. Selain itu ketelitian suatu metode juga dipengaruhi oleh sensitivitas dari metode itu sendiri. Metode titrimetri lebih sensitive jika digunakan dalam skala konsentrasi sampel yang besar/makro, sedangkan untuk metode spektrofotometri lebih sensitive jika dalam skala mikro. Hal tersebut menjelaskan dari hasil penelitian bahwa keakuratan metode lebih baik untuk metode spektrofotometri karena konsentrasi sampel yang digunakan dalam skala mikro.

Dalam artikel yang berjudul “A Critical Comparison of Methods for the Analysis of Indigo in Dyeing Liquors and Effluents”, dimana dalam artikel tersebut membandingkan metode titrimetri dan spektrofotometri, hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa ketelitian metode spektrofotometri lebih baik daripada metode titrimetri.

Perbandingan Kedua Metode

Analisis angka COD pada sampel dilakukan selama 6 (enam) hari berturut-turut dan dianalisis menggunakan metode titrimetri dan spektrofotometri. Berikut ini adalah hasil uji T-Test dari kedua metode berdasarkan parameter yang telah dihitung.

Tabel 5. Uji T-Test Kedua Metode

No.	Hari	Nilai COD (mg/L)	
		Metode Titrimetri	Metode Spektrofotometri
1.	Senin	47,57	48,09
2.	Selasa	50,34	49,91
3.	Rabu	48,96	41,73
4.	Kamis	55,21	43,55
5.	Jumat	46,87	45,36
6.	Sabtu	42,71	58,09
Rata-rata		48,61	47,79
SD		4,14	5,85
Standar Error		1,69	2,39
Sig. Levene's Test			0,48
Sig. (2-tailed) T-Test			0,79

Dari hasil perhitungan statistik di atas diperoleh hasil untuk Levene's Test dan T-test. Levene's Test digunakan untuk uji homogenitas (perbedaan variasi). Aturan untuk uji homogenitas dalam Widhiarso dan Suhapti (2009), data homogen apabila Sig. > 0,05. Dari data statistik pada Tabel 5 diperoleh Sig. Levene's Test sebesar 0,48. Karena $p > 0,05$, maka dapat dikatakan bahwa data homogen atau tidak ada perbedaan varians pada data dari metode titrimetri maupun metode spektrofotometri. Dari data statistik pada Tabel 5 diperoleh Sig. (2-tailed) = 0,79 (sig. > 0,05), atau nilai signifikan lebih besar dari 0,05 ($p > 0,05$) berarti nilai-t hitung tidak signifikan, artinya tidak ada perbedaan data yang signifikan antara metode titrimetri dan spektrofotometri. Dari kedua tes tersebut dapat disimpulkan bahwa nilai COD yang diperoleh dari metode titrimetri dan spektrofotometri tidak memiliki perbedaan yang signifikan.

KESIMPULAN

Berdasarkan analisis linieritas kedua metode diperoleh nilai regresi linier untuk titrimetri 0,9989, sedangkan spektrofotometri 0,9991. Nilai akurasi untuk metode titrimetri sebesar 111,48%, sedangkan spektrofotometri sebesar 103,11%. Nilai presisi untuk metode titrimetri sebesar 1,77%, sedangkan untuk spektrofotometri sebesar 1,55%. Jadi, bila dilihat dari nilai linieritas, akurasi, dan presisi, metode spektrofotometri lebih baik dibanding metode titrimetri dalam mengukur nilai COD limbah domestik.

DAFTAR PUSTAKA

- Alam, T. 2010. Estimation of Chemical Oxygen Demand in WasteWater Using UV-Vis Spectroscopy. Bangladesh.
- Alaerts, G. dan Santika, S.S. 1984. Metoda Penelitian Air. Surabaya: Usaha Nasional.
- APVMA. 2004. Guidelines for the Validation of Analytical Methods for Active Constituent, Agricultural and Venterinary Chemical Product. Australia: Kingston APVMA.
- Buscio V., Crespi M., and Bouzan C.G. 2014. A Critical Comparison of Methods for the Analysis of Indigo in Dyeing Liquors and Effluents, Materials, ISSN 1996-1944.
- Chenxi Wang, Wanxiang Li, and Meizhen Huang. 2019. High precision wide range online chemical oxygen demand measurement method based on ultraviolet absorption spectroscopy and full-spectrum data analysis. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126943>.

- Dan Wu, Yinglu Hu, and Ying Liu. 2021. A Review of Detection Techniques for Chemical Oxygen Demand in Wastewater. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 2022, 18 (1): 23.32.
- Gnanavelu A, Shanmuganathan TS, Deepesh V, and Suresh S. 2021. 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 Journal of Science and Technology* 14(29): 2391-2399. <https://doi.org/10.17485/IJST/v14i29.1412>.
- Guoqing Wu, W. B. 2011. Determination of Chemical Oxygen Demand in Water Using Near-infrared Transmission and UV Absorbance Method. *Chiese Optics Letters*, 09(s1).
- Harjadi, W. 1986. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Penerbit PT Gramedia.
- Harmita. 2004. Review Artikel Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Jurnal Majalah Ilmu Kefarmasian*, 1(3), 117-135.
- International Conference on Harmonisation/ICH. 1994. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1). ICH Harmonised Tripartite Guideline, 2(1): 6.
- Magnusson, B. and Örnemark, U. 2014. *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org.
- Mark, S. K. 1996. *Laboratory Statistics* (3th edition). Missouri: Mosby Year Book.
- Nurhadi, A. 2012. *Modul Pelatihan Validasi Metode Uji*. Bogor: AN Training.
- Pratiwi, D. E. 2010. Efektivitas Instalasi Pengolahan Air Limbah dalam Penurunan Kadar Chemical Oxygen Demand (COD) di Instalasi Pengolahan Air Limbah Mojosoongo Kota Surakarta.
- Riyanto. 2014. *Validasi & Verifikasi Metode Uji sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*. Yogyakarta: Deepublish.
- Siregar, S. 2005. *Instalasi Pengolahan Air Limbah*. Yogyakarta: Kanisius.
- Standar Internasional ISO/IEC 17025 (Versi Bahasa Indonesia) tentang Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi. 2005: KAN.
- Standar Nasional Indonesia 6989.2:2009 tentang Air dan Air Limbah - Bagian 2: Cara Uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (Chemical Oxygen Demand/COD) dengan Refluks Tertutup secara Spektrofotometri. 2009: BSN.
- Standar Nasional Indonesia 6989.59:2008 tentang Metoda Pengambilan Contoh Air Limbah. 2008: BSN.
- Standar Nasional Indonesia 6989.73:2009 tentang Air dan Air Limbah - Bagian 73: Cara Uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (Chemical Oxygen Demand/COD) dengan Refluks Tertutup secara Titrimetri. 2009: BSN.
- Vogel. 1994. *Buku Ajar Kimia Analisa Kuantitatif Anorganik* (Edisi Keempat ed.). Jakarta: Penerbit Buku Kedokteran, EGC.
- Waluya, L. 2001. *Bioremediasi Limbah Domestik Ramah Lingkungan di Kota Malang: Suatu Upaya Mengatasi Pencemaran Kawasan Padat Huni*.
- Wardhana, W. 2001. *Dampak Pencemaran Lingkungan*. Yogyakarta: Penerbit Andi.
- Wenclawiak, B. 2010. *Quality Assurance in Analytical Chemistry: Training and Teaching*. Heidelberg: Springer.

Widhiarso, W., dan Suhapti, R. 2009. Eksplorasi karakteristik item skala psikologis yang rentan terhadap tipuan respon. *Jurnal Psikologi*, 36(1), 73-91