

Pengujian Kadar Chemical Oxygen Demand (COD) pada Air Limbah Tinggi Kalsium Klorida Menggunakan Metode Refluks Terbuka

Dyah Setyaningrum^{1*}, Zuffa Anisa², Hani Prima Rasyda³

^{1,2}Universitas Bojonegoro

³Universitas Negeri Semarang

ABSTRAK: Penentuan parameter kualitas air, *Chemical Oxygen Demand* (COD) penting karena nilai hasil pengukurannya menentukan jumlah bahan organik yang ditemukan dalam air. Penentuan COD dengan menggunakan metode konvensional secara destruktif mudah mengalami gangguan, utamanya karena adanya ion klorida. Oleh karena itu, perlu adanya modifikasi prosedur untuk mendapatkan hasil analisis yang lebih presisi dan akurat. Prosedur modifikasi yang dimaksud adalah penambahan waktu pencampuran antara sampel tinggi kalsium klorida dengan merkuri sulfat. Pada akhir prosedur, setelah proses refluks, dilakukan pengenceran sebanyak dua kali volume campuran. Berdasarkan data penelitian, kedua prosedur telah memenuhi pedoman WHO untuk akurasi dan presisi yang tinggi. Baik prosedur konvensional maupun prosedur modifikasi dapat diterapkan untuk penentuan kadar COD dengan sampel yang sesuai.

Keywords: COD, Kalsium Klorida, Metode Validasi

Determination of Chemical Oxygen Demand (COD) in Wasting Water Samples with High Calcium Chloride Using Open Reflux Method

Dyah Setyaningrum^{1*}, Zuffa Anisa², Hani Prima Rasydta³

^{1,2}Universitas Bojonegoro

³Universitas Negeri Semarang

ABSTRACT: Determination of water quality parameters, Chemical Oxygen Demand (COD) is important because the value of the measurement results determines the amount of organic matter found in water. Determination of COD using conventional methods encounters the problems of chloride ions interference. Therefore, it is necessary to modify the procedure to obtain more precise and accurate results. The modification procedure is to increase the mixing time between samples high in calcium chloride and mercury sulfate. Then, after the reflux process, the mixture is diluted twice its volume. Based on research data, both procedures met WHO guidelines for high accuracy and precision. Both conventional procedures and modified procedures can be applied for determination of COD levels with suitable samples.

Keywords: COD, Calcium Chloride, Validation Method

Submitted: 08-08-2022; Revised: 19-08-2022; Accepted: 26-08-2022

***Corresponding Author:** dyahds@gmail.com

PENDAHULUAN

Campuran dari beberapa bahan pencemar yang terbawa oleh air, baik dalam keadaan tersuspensi maupun terlarut disebut sebagai limbah cair (Afiifah, 2020). Umumnya limbah cair ini diakibatkan dari aktivitas domestik (perkantoran, perumahan, perdagangan, laboratorium terpadu, dll). Limbah cair terdiri dari 99,7% air dan 0,3% bahan lain (anorganik dan organik), seperti bahan padat, koloid, dan terlarut (South & Nazir, 2016).

Limbah cair, utamanya limbah laboratorium, merupakan air sisa dari aktivitas pengujian di laboratorium dan dikategorikan sebagai limbah yang berbahaya. Limbah cair laboratorium memiliki konsentrasi dan kuantitas tertentu (Sandra, 2019). Sehingga tingkat bahayanya juga tergantung pada jenis dan karakteristik limbah tersebut. Kualitas limbah cair dapat diidentifikasi dengan parameter biologis, fisika, dan kimia (Sara et al., 2018).

Salah satu parameter kimia dalam kualitas air yang digunakan untuk mengetahui kandungan bahan pencemar adalah COD (*Chemical Oxygen Demand*). Parameter COD adalah banyaknya oksigen yang yang dikonsumsi mikroorganisme selama oksidasi bahan organik yang dapat teroksidasi dengan bantuan zat pengoksidasi kuat (Sara et al., 2018). Nilai hasil pengukuran COD menentukan jumlah bahan organik yang ditemukan dalam air (Aulia et al., 2017).

Berdasarkan uraian di atas, maka perlu adanya pengujian kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD) pada air limbah laboratorium. Pengujian ini dilakukan dengan menggunakan metode refluks terbuka yang mengacu pada SNI-6989.15.2019 (Nasional, 2019). Selain itu juga untuk mengetahui hasil validasi metode dengan prosedur penentuan COD menggunakan sampel laboratorium yang memiliki kadar kalsium klorida tinggi.

KAJIAN TEORI

1. Limbah Cair Laboratorium

Limbah cair laboratorium dihasilkan dari sisa kegiatan pengujian, penelitian, dan pengembangan produk di laboratorium. Limbah cair ini terdiri dari bahan organik dan anorganik dengan konsentrasi dan kadar tertentu (Sandra, 2019). Umumnya limbah cair laboratorium mengandung zat - zat berbahaya dan dapat mencemari lingkungan apabila tidak diolah terlebih dahulu.

Pencemaran limbah cair laboratorium merupakan salah satu masalah lingkungan yang perlu diperhatikan, sebelum menimbulkan permasalahan lainnya yang lebih serius. Salah satu parameter yang umumnya diuji dalam limbah cair laboratorium adalah kadar COD (*Chemical Oxygen Demand*). Hal ini dikarenakan, parameter COD dianggap sebagai indikator paling kuat pencemaran limbah organik di dalam air, dibandingkan dengan BOD, TOC, dan TOD (Gnanavelu et al., 2021).

2. Pengujian COD (*Chemical Oxygen Demand*)

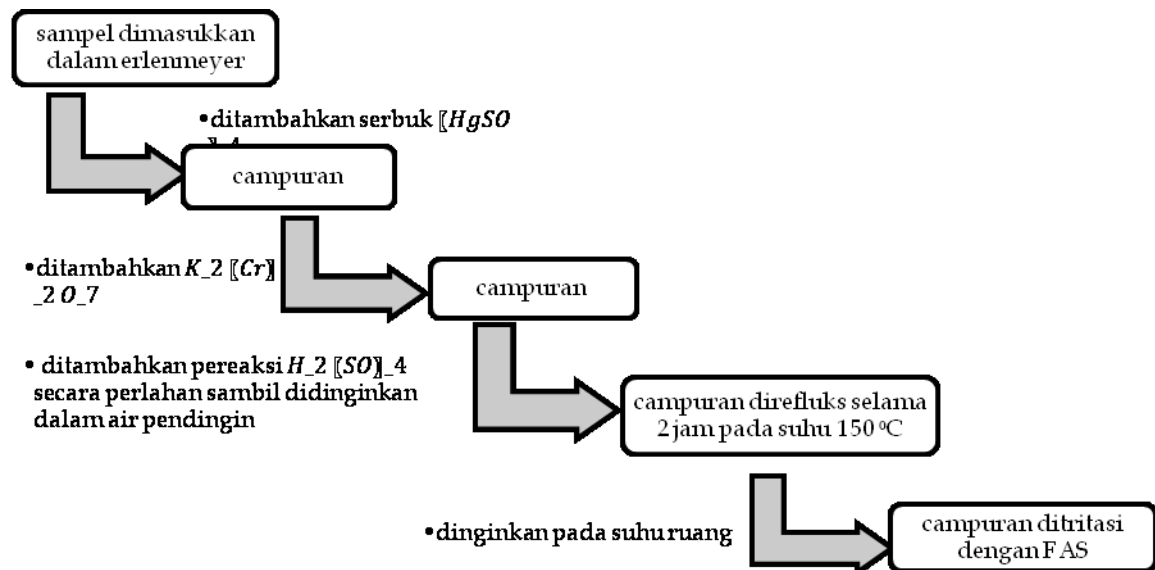
Jumlah kebutuhan oksigen di dalam air untuk proses reaksi kimia guna menguraikan bahan organik pencemar atau yang biasa disebut COD,

dinyatakan dalam ppm (*part per million*) atau mg/L O_2 . Nilai dari COD menjadi ukuran bagi pencemaran air oleh zat organik yang secara alami dapat teroksidasi melalui proses mikrobiologis sehingga mengakibatkan oksigen terlarut dalam air menjadi berkurang. Semakin tinggi konsentrasi COD dalam air, maka semakin tinggi bahan cemaran yang bersifat kimia di dalam air (Aulia et al., 2017).

METODE

Sampel yang digunakan dan lokasi pengujian dalam penelitian ini adalah di laboratorium dari Balai Besar Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri, Kota Semarang. Metode yang digunakan adalah dengan menggunakan refluks terbuka, sesuai dengan SNI-6989.15.2019.

Metode penentuan analisis COD menggunakan refluks terbuka merupakan metode konvensional yang paling disukai karena aplikasinya yang mudah untuk berbagai air limbah (Gnanavelu et al., 2021). Metode ini didasarkan pada pengukuran zat pengoksidasi berlebih yang tersisa dalam campuran larutan setelah proses refluks. Salah satu oksidan yang paling disukai untuk penentuan kadar COD adalah dikromat (Gnanavelu et al., 2021). Adapun diagram alir metode penentuan kadar COD disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram Alir Metode Penentuan Kadar COD

Namun demikian, metode analisis konvensional ini membutuhkan prosedur yang panjang, waktu optimasi yang lama, dan penggunaan banyak reagen beracun (Geerdink et al., 2017). Kelemahan paling penting adalah keberadaan zat pengganggu terutama ion klorida (Gnanavelu et al., 2021). Metode penentuan kadar COD konvensional, interferensi ini diminimalisasi dengan menggunakan kompleks merkuri sulfat dengan perbandingan 10:1. Sisa oksidan selanjutnya dititrasi dengan ferro ammonium sulfat menggunakan indikator ferroin untuk menentukan jumlah dikromat yang digunakan dan bahan organik yang teroksidasi dihitung dalam bentuk setara oksigen. Namun,

metode ini hanya berlaku untuk sampel dengan kadar klorida kurang dari 2000 mg/L (Shi et al., 2020).

Jika kadar klorida dalam limbah lebih tinggi dari 2000 mg/L , dianjurkan untuk mengambil sampel dengan volume yang lebih rendah atau melalui pengenceran. Metode konvensional, tidak dapat mengatasi gangguan matriks dari tingginya kadar kalsium klorida ini. Untuk mengatasi gangguan matriks, metode penentuan COD mengacu pada hasil penelitian (Gnanavelu et al., 2021). Dalam modifikasi yang diusulkan, sampel diambil tanpa pengenceran apapun dan setelah penambahan merkuri sulfat, dilakukan pencampuran. Selanjutnya sampel mengalami agitasi/pengocokan konstan pada suhu kamar (27 °C). Setelah pencampuran, oksidan standar ditambahkan dan direfluks. Setelah refluks, campuran diencerkan dua kali volumenya, didinginkan, dan kelebihan dikromat dititrasi menggunakan ferro amonium sulfat

HASIL

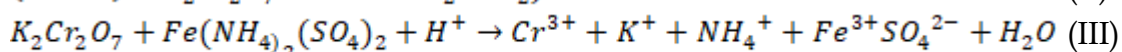
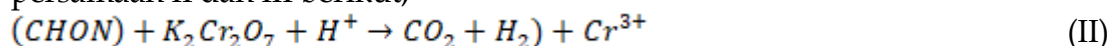
Nilai COD menggambarkan jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi bahan organik secara kimiawi (*biodegradable*) maupun yang *nonbiodegradable* menjadi CO_2 dan H_2O . Setiap metode analisis untuk menentukan kadar COD dengan menggunakan agen oksidatif kuat akan mendapati gangguan, yaitu adanya ion Cl^- dalam sampel. Sehingga perlu untuk dihilangkan terlebih dahulu dengan penambahan HgSO_4 yang akan mengikat klorida dengan persamaan reaksi I,



Selanjutnya ditambahkan oksidator kuat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Penambahan oksidator kuat ini, diharapkan dapat menyediakan oksigen untuk mengoksidasi bahan organik yang terdapat di dalam air. Setelah itu ditambahkan dengan larutan asam sulfat untuk membentuk suasana asam.

Campuran kemudian direfluks untuk memutus ikatan dalam senyawa organik, sehingga komponen – komponen organik dapat bereaksi dengan oksidator. Setelah refluks dihentikan, kemudian ditambahkan aquades melalui pendingin leubig. Proses ini bertujuan untuk membilas pendingin leubig. Setelah dingin, kelebihan dari oksidator kuat dititrasi dengan FAS.

Banyaknya kalium dikromat yang digunakan untuk mengoksidasi sebanding dengan banyaknya bahan organik yang terdapat dalam sampel air. Titik akhir titrasi ditandai dengan perubahan warna dari warna biru hijau kekuningan sampai coklat merah. Reaksi yang terjadi dapat dilihat pada persamaan II dan III berikut,



FAS yang digunakan dalam titrasi ditentukan Normalitasnya melalui larutan blanko. Karena dalam larutan blanko dianggap tidak mengandung bahan organik sama sekali, dengan begitu normalitasnya dapat diketahui dari

banyaknya larutan FAS yang digunakan untuk menitrasi $K_2Cr_2O_7$ yang terdapat dalam larutan blanko. Hasil dari analisis data, Normalitas FAS yang digunakan adalah 0,098 N. Data hasil pengujian COD Air Limbah Laboratorium disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Pengujian COD Air Limbah Laboratorium

No	Volume sampel (mL)	Volume FAS (mL)	Konsentrasi COD (mg/L)
1	12,72	12,25	36,95
2	12,72	12,31	32,23
3	12,72	12,25	36,95
4	12,72	12,25	36,95
5	12,72	12,25	36,95
6	12,72	12,28	34,59
7	12,72	12,25	36,95
8	12,72	12,25	36,95
% Recovery = 96,67%			SD = 1,78
			RSD = 4,99

Untuk dapat membuktikan bahwa suatu parameter memenuhi syarat penggunaannya maka harus dilakukan validasi metode. Adapun parameter analisis yang harus dipertimbangkan antara lain, kecermatan (*accuracy*) dan keseksamaan (*precision*). Kriteria kecermatan sangat tergantung pada konsentrasi analit dalam matriks sampel dan pada keseksamaan metode (RSD). Sedangkan keseksamaan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji melalui penyebaran hasil rerata jika suatu sampel yang sama diberikan perlakuan yang sama pula (duplo).

Tabel 2. Hasil Pengujian Sampel dengan Kadar Kalsium Klorida Tinggi

No	Volume sampel (mg/L)	Volume CaCl (mg/L)	Konsentrasi COD (mg/L)
1	50	2000	50
2	50	5000	47
3	50	10000	51
4	50	20000	52
5	50	25000	49
6	50	30000	50
7	50	35000	55
% Recovery = 101,14%			SD = 2,51
			RSD = 4,96

Metode konvensional standard, tidak dapat digunakan untuk menentukan sampel COD yang memiliki kadar kalsium klorida tinggi. Hal ini dikarenakan, adanya gangguan/ interferensi dari klorida. Oleh karena itu, perlu adanya uji analisis dengan validasi metode yang sesuai untuk mengetahui konsentrasi COD secara akurat. Untuk sampel dengan kadar kalsium klorida tinggi berdasarkan metode (Gnanavelu et al., 2021), hasil pengujiannya dapat dilihat pada Tabel 2.

PEMBAHASAN

Kadar COD dalam air sangat berpengaruh terhadap lingkungan. Ekosistem perairan sangat dipengaruhi oleh nilai COD (*Chemical Oxygen Demand*). Dimana, kadar dari COD menunjukkan tinggi rendahnya toksisitas dalam perairan dan sangat mempengaruhi bagi kelangsungan makhluk hidup di

dalamnya. Sehingga metode analisis yang digunakan juga harus memiliki validitas yang tepat.

Kalium dikromat merupakan agen pengoksidasi yang lebih baik bila dibandingkan dengan permanganat dan cesium. Hal ini dikonfirmasi dari ulasan (Geerdink et al., 2017). Agen pengoksidasi ini relatif stabil pada situasi asam (H_2SO_4) dengan suhu pemanasan tidak lebih dari 150 °C. Selain itu, pengaplikasian dari oksidan dikromat, lebih luas, lebih mudah, dan memiliki potensi oksidasi yang lebih baik untuk analisis air limbah. Dalam analisis COD terkadang pada saat penambahan H_2SO_4 warna larutan sampel yang telah ditambah dengan $K_2Cr_2O_7$ akan berubah menjadi hijau, biru ataupun hitam. Hal ini menunjukkan kadar COD dalam sampel tinggi.

Penentuan metode COD secara konvensional yang telah ditetapkan selama ini, termasuk metode yang rentan terhadap gangguan, utamanya oleh ion klorida. Prosedur dengan menggunakan agen pengoksidasi, dikromat ini mengoksidasi sekitar 95 – 100% bahan organik dan akan bereaksi juga dengan ion klorida di dalamnya. Sehingga akan meningkatkan hasil dari penentuan analisis kadar COD. Oleh karena itu, dalam metode standard konvensional penambahan $HgSO_4$ sebagai zat pengompleks, harus memenuhi perbandingan 10:1 (Shi et al., 2020). Akan tetapi, metode konvensional ini hanya berlaku untuk sampel yang memiliki kadar ion klorida tidak lebih dari 2000 mg/L (Geerdink et al., 2017).

Adanya kandungan klorida yang tinggi, data yang dihasilkan untuk analisis COD dengan metode konvensional, tidak memberikan presisi dan akurasi tinggi. Oleh karena itu, diperlukan prosedur COD yang dimodifikasi untuk sampel yang mengandung kandungan kalsium klorida tinggi yang akan memberikan hasil presisi dan akurasi yang tinggi. Metode yang dimodifikasi juga harus memenuhi dan memenuhi persyaratan industri dan juga baku mutu yang telah ditetapkan. Banyak teknik, termasuk pengenceran sampel dan penghilangan kalsium klorida dengan penambahan natrium hidroksida. Tetapi hasil yang didapat tidak memberikan presisi dan akurasi yang memadai. Berdasarkan hal ini, (Geerdink et al., 2017) telah melakukan uji validasi dengan memodifikasi metode konvensional.

Pengujian yang dimodifikasi ini adalah solusi untuk sampel dengan kandungan ion klorida tinggi. Adapun prosedur konvensional yang dimodifikasi adalah adanya peningkatan waktu pencampuran antara sampel ion klorida tinggi dengan merkuri dan asam sulfat. Selain itu juga adanya pengenceran sampel sebanyak dua kali volume awalnya, setelah prosedur refluks.

Baik prosedur konvensional, maupun prosedur modifikasi ini telah dilakukan dalam penelitian ini. Hasil analisis dari kedua prosedur disajikan pada Tabel 1 dan Tabel 2. Tabel 1 adalah pengujian kadar COD dengan metode konvensional dan menggunakan sampel dengan kalsium klorida yang rendah. Sedangkan pada tabel 2, dengan menggunakan sampel buatan yang memiliki kadar COD rendah ($<250\text{ }mg/L$) dengan kalsium klorida yang bervariasi dari konsentrasi $> 2000\text{ }mg/L$. Adapun untuk mengetahui tingkat presisi dan akurasi

metode yang digunakan, maka hasil analisis ini divalidasi dengan kriteria validasi metode sesuai dengan pedoman WHO (WHO, 2016). Berdasarkan analisis dengan pedoman ini, maka baik metode konvensional maupun metode modifikasi memiliki akurasi dan presisi yang tinggi dan memenuhi. Hasil validasi terhadap pedoman WHO disajikan pada Tabel 3 berikut.

Tabel 3. Hasil Validasi Metode terhadap Pedoman WHO

Parameter	Kriteria Penilaian	Hasil Analisis		Keterangan
		Metode Konvensional	Metode Modifikasi	
% Recovery	95 – 105%	96,67%	101,14%	Memenuhi
SD	< 5%	1,78	2,51	
RSD	< 5%	4,99	4,96	

Beberapa penelitian terkait modifikasi pengujian COD terutama untuk limbah industri yang tinggi kalsium klorida dan kandungan COD rendah telah dilaporkan. Modifikasi prosedur yang sama, yakni dengan peningkatan waktu pencampuran antara AgSO_4 di dalam air limbah untuk menghilangkan halida dengan waktu 60 – 90 menit di suhu ruang dan pengendapan sebagai *pretreatment* untuk menghilangkan halida dengan waktu 5 – 10 menit (Yusoff & Hashim, 1993). Penelitian ini juga memberikan hasil yang memenuhi dengan pedoman WHO. Akan tetapi, penggunaan beberapa bahan kimia lainnya menghasilkan sisa campuran yang tidak sesuai dengan standard pedoman nasional maupun internasional.

Ada pula beberapa penelitian terkait pengujian kadar COD, yakni dengan menggunakan instrument modern dan penggunaan agregat organik lainnya seperti TOC. Beberapa alternatif penentuan COD ini memberikan kelebihan lebih sederhana, otomatisasi, meminimalisir penggunaan bahan kimia berbahaya, dll. Meskipun demikian, metode konvensional ini masih merupakan yang paling disukai karena pendekatannya sederhana dan tidak menggunakan instrumentasi.

KESIMPULAN

Berdasarkan analisis yang telah dilakukan, maka kesimpulan yang dapat diambil adalah penentuan analisis kadar COD secara konvensional memberikan hasil yang presisi dan akurat. Untuk sampel dengan kadar kalsium di bawah 2000 mg/ L, masih dapat menggunakan metode SNI-6989.15.2019. Sedangkan untuk sampel dengan kadar kalsium klorida tinggi, dengan menggunakan prosedur modifikasi. Kedua metode telah memenuhi pedoman WHO untuk akurasi dan presisi yang tinggi.

PENELITIAN SELANJUTNYA

Adanya potensi pencemaran sekunder dari metode konvensional dan versi modifikasinya perlu diteliti dan harus dikelola sesuai dengan peraturan lingkungan yang berlaku untuk pembuangan limbah. Sehingga memberikan estimasi kadar COD yang divalidasi dengan presisi dan akurat.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada analis dan supervisor dari laboratorium di Balai Besar Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri, Kota Semarang.

DAFTAR PUSTAKA

- Afiifah, A. H. (2020). *Pengujian Chemical Oxygen Demand (COD) Pada Air Limbah Pusat Pengendalian Pembangunan Ekoregion Jawa (PPPEJ) Dengan Refluks Tertutup Secara Titrimetri*.
- Aulia, H., Lisa, R., & Atni, A. (2017). Penentuan Chemical Oxygen Demand (COD) Pada Air Sungai Martapura Akibat Limbah Industri (COD) In Martapura River Due To The Sasirangan. *Seminar Nasional Dan Presentasi Ilmiah Perkembangan Terapi Obat Herbal Pada Penyakit Degeneratif*, 1.
- Geerdink, R. B., Sebastiaan van den Hurk, R., & Epema, O. J. (2017). Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. *Analytica Chimica Acta*, 961, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.009>
- Gnanavelu, A., Shanmuganathan, T. S., Deepesh, V., & 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>
- Nasional, B. S. (2019). *(KOK) dengan refluks terbuka secara titrimetri*;
- Sandra, Y. (2019). Mengolah COD Pada Limbah Laboratorium. *Komunitas*, 1(2), 22-31.
- Sara, P. S., Astono, W., & Hendrawan, D. I. (2018). Kajian Kualitas Air Di Sungai Ciliwung Dengan Parameter BOD. *Seminar Nasional Cendekiawan Ke 4*, 591-597.
- Shi, X., Huang, S., Yeap, T. S., Ong, S. L., & Ng, H. Y. (2020). A method to eliminate bromide interference on standard COD test for bromide-rich industrial wastewater. *Chemosphere*, 240, 124804. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124804>
- South, A., & Nazir, E. (2016). Karakteristik Air Limbah Rumah Tangga (Grey

Water) Pada Salah Satu Perumahan Menengah Keatas Yang Berada Di
Characteristic Of Domestic Waste Water (Grey Water) In One Kelurahan
Kademangan Kota tangerang. *Ecolab*, 10(2), 80-88.

WHO. (2016). *Guidelines on Validation – Appendix 4* (Issue June).

Yusoff, S., & Hashim, R. (1993). A modified method for the determination of
chemical oxygen demand in sea water. *Transaction on Ecology and the
Environment*, 2, 723-729.