

Research Articles

Peningkatan limit deteksi metode pengujian logam Pb secara kolom ekstraksi fase padat menggunakan resin DOWEX 50WX2: pengaruh pH, laju alir dan volume eluen

Yuniar* dan Hanida Yanti

Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya, Sumatera Selatan 30862, Indonesia.

Received 26 Oktober 2020; Accepted 10 Desember 2020; Published 27 Januari 2021

Keyword:

SPE, Pb, Dowex 50WX2, Flame-SSA

ABSTRACT: Determination of lead in water with lowest concentrations is difficult to do directly using the SSA-flame method due to the limitations of the instrument detection limit. To overcome this problem, in this research has been done preparation of water samples by adsorped lead metal in DOWEX 50WX2 resin in the extraction column, then the lead metal is released back or delusion using 1 N nitric acid solution, then analysis used SSA-Flame. Optimization of lead solution extraction conditions was obtained at pH 3, flow rate 1 ml min⁻¹, volume of 1 N nitric acid solution 10 mL, and sample volume 50 ml. At optimum conditions, the method detection limit was determined by measuring tap water samples containing metal Pb 5 µg L⁻¹ (3s, n=7). The method detection limit was obtained 2.7865 µg L⁻¹. Determination of method accuracy has also been done by measuring the sample solution of tap water spiked with standard solution Pb 30 µg L⁻¹ (n=7). The accuracy was obtained with Pb recovery 0.03105 µg/L or 105%, the precision (RSD) was 12%. Accuracy and precision values obtained were still within the range of accuracy requirements (70%-125%) and RSD was less than Horwitz's RSD score of 18%. Based on the accuracy and precision value, this method provides effective results to determine the metal Pb(II) in clean water. @2020 Published by UP2M, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sriwijaya University.

Kata Kunci :

Pb(II), SPE, Dowex 50 WX2 resin

ABSTRAK: Pengujian timbal dalam air pada konsentrasi yang sangat kecil sulit dilakukan secara langsung menggunakan metode SSA-nyala karena keterbatasan limit deteksi alat. Untuk mengatasi hal tersebut pada penelitian ini dilakukan preparasi sampel secara *Solid Phase Extraction (SPE)* yaitu dengan mengadsorpsikan logam timbal pada resin DOWEX 50WX2 di dalam kolom ekstraksi. Pelepasan kembali logam timbal menggunakan larutan asam nitrat 1 N, selanjutnya dianalisis secara spektrofotometri serapan atom-nyala. Hasil optimasi kondisi ekstraksi larutan timbal diperoleh pada pH 3, laju alir 1 ml menit⁻¹, volume eluen asam nitrat 1 N 10 ml, dan volume sample 50 ml. Pada kondisi optimum dilakukan penentuan limit deteksi metode dengan mengukur sampel air keran yang mengandung logam Pb 5 µg L⁻¹ (3s, n=7). Diperoleh Limit deteksi metode 2,7865 µg L⁻¹. Penentuan akurasi metode juga telah dilakukan dengan mengukur larutan sample air keran yang di spike dengan larutan *standar* Pb 30 µg L⁻¹ (n=7). Diperoleh akurasi dengan rekoverti Pb sebesar 0.03105 µg L⁻¹ atau 105% dengan presisi (RSD) 12%. Nilai akurasi dan presisi yang diperoleh masih masuk dalam kisaran persyaratan akurasi (70%-125%) dan presisi dimana nilai RSD lebih kecil dari nilai RSD Horwitz 18%. Berdasarkan nilai Akurasi dan presisi yang diperoleh disimpulkan bahwa metode ini memberikan hasil yang efektif untuk menentukan logam Pb(II) dalam air bersih. @2020 Published by UP2M, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sriwijaya University.

* Corresponding author.

E-mail address: yuniarhasani@gmail.com

PENDAHULUAN

Seiring dengan perkembangan industri dan teknologi, pelepasan logam berat meningkat secara luas. Polusi yang disebabkan oleh ion logam berat seperti kadmium (Cd), timbal (Pb), merkuri, seng (Zn), krom (Cr), nikel (Ni) dan tembaga (Cu), telah diakui sebagai potensi risiko tinggi bagi manusia dan lingkungan ekologi. Sebagai contoh paparan timbal dalam waktu lama akan menyebabkan anemia, anoreksia, disleksia kejang, koma, dan kanker. Oleh karena itu, metode deteksi yang sensitif terhadap logam berat pada konsentrasi sangat rendah di lingkungan dan organisme sangat penting [1].

Organisasi Kesehatan Dunia WHO mensyaratkan batas baku mutu untuk logam Pb di dalam air yang telah mengalami proses pengolahan $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb sedangkan untuk air minum $< 5 \mu\text{g L}^{-1}$ [2] dan kadar Pb maksimum yang masih diizinkan menurut *US Environmental Protection Agency (EPA)* adalah $15 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb sebagai kontaminan untuk air minum kelas I dan II [3].

Penentuan logam dalam air umumnya menggunakan peralatan *inductively coupled plasma (ICP)*, Spektrofotometer Serapan Atom-Grafit Furnace (SSA-GF) dan Spektrofotometer Serapan Atom Nyala (SSA-nyala). Pengujian secara langsung dan akurat bisa menggunakan *ICP* dan *SSA-Grafit Furnace*, namun metode ini membutuhkan biaya yang mahal. Pengujian Pb banyak dilakukan menggunakan SSA-nyala. Metode ini sederhana, ekonomis namun sensitivitasnya rendah. Untuk meningkatkan sensitivitas atau limit deteksi metode, maka perlu dilakukan pengembangan teknik preparasi pengujian logam Pb. Salah satu teknik yang sederhana dengan menggunakan teknik ekstraksi fase padat atau *solid phase extraction (SPE)*.

Penelitian menggunakan Teknik *SPE* telah dilakukan oleh para peneliti diantaranya menggunakan bahan *Carbon nanotube* [4], resin amberlyst-15 [5], modifikasi resin Amberlite XAD-4 dengan resin 1,8-diaminonaphthalene [6],

resin Dowex Marathon C (DMC) resin [7], C_{18} termodifikasi [8], polystyrene-divinylbenzene functionalized dengan 2-hydroxyacetophenone [9]. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *SPE* merupakan metode yang efektif untuk pre-konsentrasi logam dalam berbagai matriks sampel guna meningkatkan limit deteksi pengujian logam sampai dibawah $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Pada penelitian ini akan dipelajari pre-konsentrasi logam Pb dalam air menggunakan resin *ion-exchange* DOWEX 50WX2-200 tanpa modifikasi karena belum ada penelitian sebelumnya yang menggunakan resin tersebut. Selain itu resin tersebut cukup murah dan teknik prekonsentrasinya sederhana.

BAHAN DAN METODE

Waktu dan Tempat

Penelitian dilakukan di Laboratorium Pengujian Terpadu jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Swijaya pada bulan Juli-Agustus 2020.

Peralatan dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah labu ukur, gelas beaker, pipet tetes, pipet volumetrik, neraca analitik merk Adams kapasitas 250g $d=0,0001\text{g}$, kolom gelas $d=1 \text{ cm}$ $p=30 \text{ cm}$, SSA merk Shimadzu model AA7000. Bahan yang digunakan resin Dowex 50WX2-200, larutan standar Pb 1000 mg/L, glasswool, asam nitrat p.a, asam klorida p.a dan NaOH p.a, Ultra pure Water dan sampel air keran.

Prosedur Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan pengamatan parameter uji yaitu pengaruh pH, laju alir, volume eluen dan volume sampel. Kondisi optimum yang diperoleh digunakan untuk menentukan limit deteksi metode dan akurasi metode. Pengukuran dilakukan menggunakan alat SSA-nyala, dengan koreksi *background* lampu deuterium, arus lampu Pb 10mA, panjang gelombang 283,55 nm, laju alir gas pembakar 2 L

menit⁻¹ dan gas pendukung 15,0 L menit⁻¹. Jenis nyala: udara-asetilen, tinggi pembakar 7mm.

Prekondisi resin Dowex 50WX2

Gelas kolom panjang 30 cm dengan diameter 1 cm dilapisi glass wool, ditambahkan resin Dowex 50WX2 500 mg, dilapisi lagi glass wool. Sebanyak 50 ml larutan blanko pH 3 di lewatkan ke dalam kolom dengan laju alir 1 ml per menit.

Optimasi Paengaruh pH

Sebanyak 50 ml larutan model yang mengandung Pb 100 µg dialirkan ke dalam kolom dengan laju alir 1 ml per menit. Logam Pb yang teradsorpsi pada resin dilepaskan kembali (di elusi) dengan 10 ml larutan HNO₃ 1 N. Percobaan dilakukan dengan 3 kali ulangan untuk variasi pH 1-5. Semua larutan hasil elusi di uji menggunakan SSA-nyala. pH optimum yang di peroleh digunakan untuk penentuan parameter uji selanjutnya.

Optimasi Paengaruh Laju Alir

Sebanyak 50 ml larutan model yang mengandung Pb 100 µg pada pH optimum dialirkan ke dalam kolom dengan laju alir 1 ml per menit. Logam Pb yang teradsorpsi pada resin dilepaskan kembali (di elusi) dengan 10 ml larutan HNO₃ 1 N. Percobaan dilakukan dengan 3 kali ulangan untuk variasi laju alir 0,5-4 ml/menit. Semua larutan hasil elusi di uji menggunakan SSA-nyala. Kondisi laju alir

optimum digunakan untuk percobaan selanjutnya.

Optimasi Pengaruh Volume Eluen.

Sebanyak 50, 100, 150, dan 200 ml larutan model yang mengandung Pb 100 µg pada pH optimum dialirkan ke dalam kolom pada laju alir optimum. Logam Pb yang teradsorpsi pada resin dilepaskan kembali (di elusi) menggunakan larutan HNO₃ 1 N volume optimum. Dilakukan 3 kali pengulangan. Semua larutan hasil elusi di uji menggunakan SSA-nyala. Volume sampel optimum digunakan untuk percobaan selanjutnya.

Penentuan limit deteksi dan akurasi metode

Pada kondisi optimum yang diperoleh, dilakukan penentuan limit deteksi dengan mengalirkan 50 ml air keran yang mengandung 5 µg/L Pb ke dalam kolom sebanyak 7 kali pengulangan, Untuk penentuan akurasi dilakukan dengan mengalirkan air keran yang di spike dengan 30 µg/L standar Pb ke dalam kolom sebanyak 7 kali pengulangan. Logam Pb yang teradsorpsi pada resin dilepaskan kembali (di elusi) menggunakan larutan HNO₃ 1 N volume optimum. Seluruh hasil percobaan di uji menggunakan SSA-nyala. Hasil dihitung nilai rekovery (R) dan *relatif standar deviasi (RSD)*.

Analisis Data

Data hasil pengamatan dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$KadarPb \left(\frac{mg}{L} \right) = C_{\text{terbaca di alat}} \times \text{Faktor pemekatan} \dots \dots \dots (1)$$

$$\%R = \frac{\text{Nilai terukur}}{\text{Nilai target}} 100\% \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{Limit Deteksi (LoD)} = 3sd \dots \dots \dots (3a)$$

$$\text{Limit Qwantifikasi (LoQ)} = 10sd \dots \dots \dots (3b)$$

$$RSD = \frac{sd}{\bar{x}} 100 \dots \dots \dots (4)$$

Analisis parameter metode pengujian dilakukan dengan pendekatan statistik. Untuk batas linier kurva kalibrasi dengan melihat nilai

koefisien regresi linier (r) dari persamaan garis linier kurva, r < 0,998. Sedangkan limit deteksi dihitung menggunakan rumus 3x standar

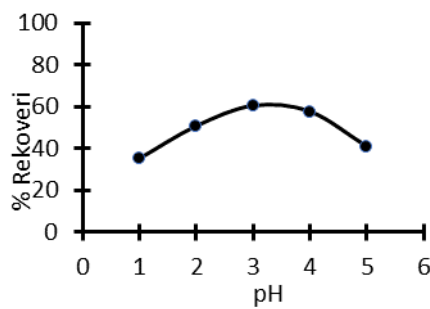
deviasi. Analisis pengaruh pH dan laju alir terhadap hasil pengujian dihitung berdasarkan perolehan persen rekoverti. Unjuk kerja metode dilihat dari kemampuannya dalam menghasilkan akurasi dan presisi data hasil pengujian terhadap sampel spike.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil

Pengaruh pH

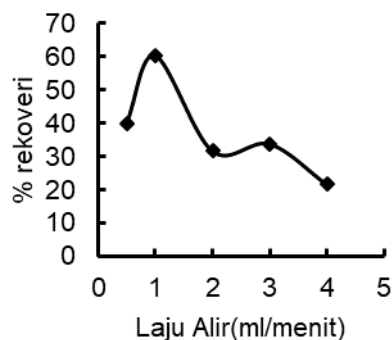
Pengaruh pH pada adsorpsi timbal dilakukan dengan variasi pH 1-5 (n=3). Pengaruh pH diamati dengan mengalirkan 50 ml larutan timbal dengan konsentrasi 100 µg/L, dengan laju alir 1 ml/menit dengan berat resin Dowex 50WX2-200 1 gram. Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Pengaruh pH terhadap rekoverti ion Pb(II)

Pengaruh Laju Alir

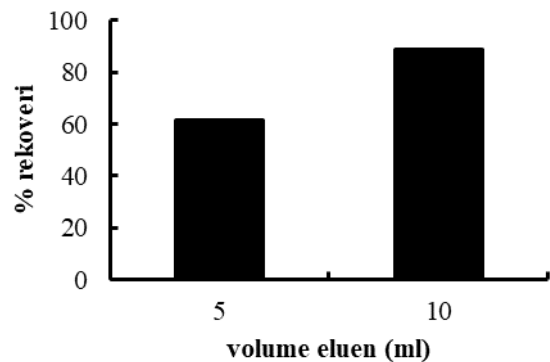
Pengaruh laju alir diamati pada pH larutan optimum, yaitu pada pH 3 dengan variasi laju alir 0,5-4 ml/menit (n=3). Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2 Pengaruh laju alir terhadap adsorpsi ion Pb²⁺

Pengaruh Volume Eluen

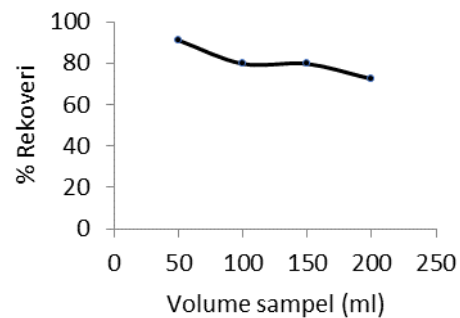
Pengaruh Volume eluen diamati pada volume HNO₃ 1 N 5 ml dan 10 ml (n=3). Hasil pengamatan dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3 Pengaruh volume eluen terhadap pelepasan ion Cd²⁺

Pengaruh Volume Sampel

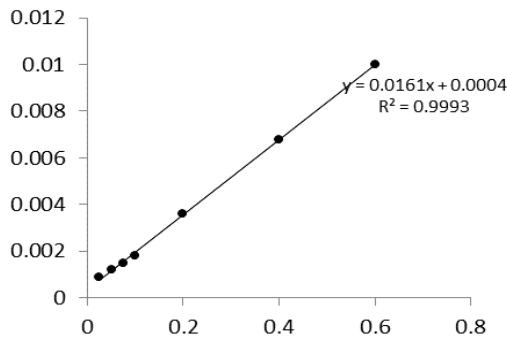
Penentuan faktor pengayaan terhadap Timbal dilakukan dengan melewati sejumlah volume larutan sampel air keran melalui resin yang mengandung Timbal 0,030 mg/Liter dengan variasi volume sampel 50, 100, 150 dan 200 ml (n=3). Hasil dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3.4 Pengaruh volume sampel terhadap adsorpsi ion Pb²⁺

Karakteristik analitikal metode

Gambar 3.5 Kurva kalibrasi pengujian limit deteksi dan akurasi pengujian logam Pb dengan kisaran konsentrasi standar 0,01-0,6 mg/L. Diperoleh persamaan garis linier kurva Y=0,016277X+0,000252.

Gambar 3.5 Kurva Kalibrasi Pb²⁺

Tabel 1 Hasil penentuan limit deteksi Pb

No	Perlakuan	Pb ditambahkan (mg/L)	Pb diperoleh (mg/L)	Rekoveri (%)	Persyaratan (%)*
1	tanpa <i>SPE</i>	0.05	ttd	0	70-120
2	dengan <i>SPE</i>	0.05	0.0059	117	70-120

Tabel 2 Hasil pengujian akurasi logam Pb

No	Perlakuan	Pb ditambahkan (mg/L)	Pb diperoleh (mg/L)	Rekoveri (%)	Persyaratan (%)*
1	tanpa <i>SPE</i>	0.03	0.0357	119	70-120
2	dengan <i>SPE</i>	0.03	0.0315	105	70-120

PEMBAHASAN

Pengaruh pH

Hasil penelitian pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi timbal pada Gambar 1 menunjukkan bahwa persen rekoveri adsorpsi timbal sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Pada kisaran pH 1–3 terjadi kenaikan adsorpsi timbal. Adsorpsi optimum terjadi pada pH 3. Penurunan daya adsorpsi mulai terlihat pada pH 4 dan pada pH 5 terjadi penurunan adsorpsi yang cukup signifikan.

Adsorpsi yang rendah pada pH < 3 dikarenakan adanya kompetisi dari ion H⁺ dan timbal di dalam larutan untuk berikatan dengan gugus aktif sulfonat dari resin DOWEX 50WX2. Pada pH di atas 2, gugus sulfonat terprotonasi melepaskan H⁺ dan terbentuk situs bermuatan negatif yang mampu mengadsorpsi secara efektif timbal. Pada pH 4 adsorpsi ion logam Timbal sedikit menurun, disebabkan karena pada pH 4 sudah mulai terbentuk Pb(OH)⁺ di dalam larutan yang mengurangi efisiensi adsorpsi Timbal. Sedangkan pada pH 5 terjadi penurunan adsorpsi timbal disebabkan

terbentuknya spesies hidroksida Pb(OH)₂ di dalam larutan [10][11].

Pengaruh Laju Alir

Berdasarkan data hasil penelitian pada Gambar 2, menunjukkan adsorpsi timbal mencapai kondisi optimum pada laju alir 1 ml/s, laju alir yang lebih besar menunjukkan penurunan adsorpsi timbal. Laju alir yang semakin besar, menyebabkan kontak antara larutan dengan resin semakin singkat, sehingga timbal tidak terserap secara optimal oleh resin.

Pengaruh Volume Eluen

Volume eluen sangat mempengaruhi pelepasan kembali ion Pb²⁺ yang telah di adsorpsi oleh resin Dowex 50WX2. Volume eluen yang tidak mencukupi untuk mengelusi ion Pb²⁺ akan menyebabkan masih adanya ion Pb²⁺ yang tersisa pada resin, sehingga akan mempengaruhi hasil akhir. Pada penelitian ini diperoleh volume eluen HNO₃ 1 N untuk mengelusi Pb²⁺ optimal pada volume 10 ml dengan nilai rekoveri 89%±8% (n=3).

Pengaruh volume sample

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh volume sampel optimum 50 ml, dengan nilai rekovery 91%±5% (n=3). Volume sampel yang lebih besar dari 50 ml tidak meningkatkan % rekovery, namun sebaliknya terjadi penurunan.

Karakteristik analitik metode

Pada penelitian ini, persamaan kurva kalibrasi penentuan limit deteksi dan akurasi pada Gambar 3.5 diperoleh persamaan $y=0,016277x+0,000252$. Limit deteksi (LoD) dan limit kwantifikasi (LoQ) dihitung berdasarkan hasil pengujian sampel air keran yang di spike dengan Pb pada konsentrasi yang sangat kecil yang memberikan absorbansi yang berbeda dengan blanko (n=7). Kondisi pengujian dilakukan pada kondisi optimum yang diperoleh. LoD dan LoQ dihitung berdasarkan persamaan (3a) dan (3b).

Pada Tabel 3 diperoleh limit deteksi dengan SPE sebesar 2,786 ppb dan limit kwantifikasi 9,288 ppb. Nilai ini jauh lebih kecil dari hasil penelitian sebelumnya untuk limit deteksi tanpa ekstraksi yaitu 62,8 ppb [12].

Tabel 3 Hasil pengujian limit deteksi Pb

No	Kadar (mg/L)		%R
	Pembacaan	Perhitungan	
1	0.005	0.0055	110
2	0.005	0.0043	86
3	0.005	0.0067	135
4	0.005	0.0055	110
5	0.005	0.0067	135
6	0.005	0.0067	135
7	0.005	0.0055	110
Rata-rata (x)		0.00586	117
Sd		0.0009	
%RSD = sd/x		15.9	
S/N= X/sd		6	
MDL = 3 Sd		0.002786	
LoQ= 10sd		0.0093	

Penentuan akurasi metode dilakukan dengan mengukur larutan sample yang di spike dengan larutan SRM Pb tertelusur ke NIST dengan konsentrasi larutan 0,030 mg/L pada kondisi optimum (n=7). Diperoleh rekovery 105% dan RSD 12% (Tabel 4.6). Akurasi yang diperoleh di evaluasi dengan membandingkan hasil dengan kriteria keberterimaan berdasarkan tabel akurasi menurut AOAC yaitu pada kisaran 75-120% [13]. Hasil penelitian akurasi 105% masih memenuhi batas kriteria keberterimaan tabel akurasi. Sedangkan RSD hasil 12% jika dibandingkan dengan RSD Horwitz 18%[14], maka RSD hasil < RSD Horwitz, sehingga metode pengujian Pb menggunakan SPE memberikan hasil yang cukup akurat.

KESIMPULAN

Kondisi optimum pengujian logam Pb dengan metode SPE-AAS-nyala menggunakan resin Dowex 50WX2 adalah pada pH larutan 3, laju alir 1 ml/s, vol. eluen HNO₃ 1N 10 ml dan vol. sampel 50 ml. Metode SPE-AAS-nyala dengan resin Dowex sebagai adsorben logam Pb bisa dijadikan metode baru sebagai pengembangan metode AAS-nyala untuk analisis cemaran logam di dalam air bersih karena dapat mendeteksi logam Pb sampai 2,786 ppb dan dengan hasil yang akurat.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada LPPM Universitas Sriwijaya yang telah mendanai penelitian ini yang berasal dari dana DIPA 2020 dengan skema penelitian Tenaga Kependidikan.

REFERENSI

- [1] Y. Yuan *et al.*, "Simultaneous enrichment and determination of cadmium and mercury ions using magnetic PAMAM dendrimers as the adsorbents for magnetic solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography," *J. Hazard. Mater.*, vol. 386, no. August, p. 121658, 2020.
- [2] World Health Organization, "Drinking Water Parameter Cooperation Project. Support to the revision of Annex I Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption (Drinking Water Directive) Recommendations," no. September, pp. 1–228, 2017.
- [3] USEPA, "National Primary Drinking Water

- Guidelines," *Epa 816-F-09-004*, vol. 1, p. 7, 2009.
- [4] A. Islam, N. Zaidi, H. Ahmad, and S. Kumar, "Functionalized carbon nanotubes for dispersive solid-phase extraction and atomic absorption spectroscopic determination of toxic metals ions," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 707–718, 2019.
- [5] A. Tunceli, A. Ulas, O. Acar, and A. R. Türker, "Solid Phase Extraction of Cadmium and Lead from Water by Amberlyst 15 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 102, no. 2, pp. 297–302, 2019.
- [6] M. I. U. Hoque, D. A. Chowdhury, R. Holze, A. N. Chowdhury, and M. S. Azam, "Modification of Amberlite XAD-4 resin with 1,8-diaminonaphthalene for solid phase extraction of copper, cadmium and lead, and its application to determination of these metals in dairy cow's milk," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 831–842, 2015.
- [7] T. Dasbasi, S. Sacmaci, A. Ülgen, and Ş. Kartal, "A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry," *Food Chem.*, vol. 174, no. li, pp. 591–596, 2015.
- [8] B. L. Salcedo, M. S. Pomares-Alfonso, Y. de la Nuez Pantoja, and M. E. Villanueva Tagle, "Comparison of three chelating resins for the preconcentration of Cd, Cu and Pb in the analysis of waters by flame atomic absorption spectrometry," *Microchem. J.*, vol. 132, pp. 190–197, 2017.
- [9] V. A. Lemos, G. S. Do Nascimento, and L. S. Nunes, "A new functionalized resin for preconcentration and determination of cadmium, cobalt, and nickel in sediment samples," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 226, no. 2, 2015.
- [10] T. Wirawan, G. Supriyanto, and A. Soegianto, "Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to preconcentration and determination of cd(ii) ion from aqueous solution by SPE-FAAS," *Indones. J. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 97–105, 2019.
- [11] I. Yunita, M. C. Djunaidi, and A. Haris, "Pemisahan Ion Logam Timbal(II) Menggunakan Resin Terimpregnasi (SIR) dengan D2EHPA," *J. Kim. Sains dan Apl.*, vol. 20, no. 2, pp. 68–73, 2017.
- [12] Yuniar and S. Nuraini, "Penentuan Limit Deteksi Metode Pengujian Logam Cd Dan Pb Dalam Air Secara SSA-NYALA," *Tekno. dan Manaj. Pengelolaan Lab.*, vol. 2, no. 2, pp. 102–105, 2019.
- [13] S. V. Work, "AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals," pp. 1–38, 2002.
- [14] C. Rivera, "Horwitz Equation as Quality Benchmark in ISO/IEC 17025 Horwitz Ratio (HorRat)."