

**VALIDASI METODE PENENTUAN Cd(II) DALAM PUPUK NPK SECARA  
SPEKTROFOTOMETRI SERAPAN ATOM NYALA DI LABORATORIUM UJI KUALITAS, PT.  
PUPUK KALIMANTAN TIMUR**

**VALIDATION METHOD OF DETERMINATION OF Cd (II) IN NPK FERTILIZER BY FLAME  
ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY AT THE QUALITY CONTROL  
LABORATORY, PT. PUPUK KALIMANTAN TIMUR**

**Leonardus Lewo Hayon<sup>\*</sup>, Alimuddin, Aman Sentosa Panggabean**

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman  
Jalan Barong Tongkok No. 4 Kampus Gunung Kelua, Samarinda, Kalimantan Timur

<sup>\*</sup>Corresponding Author: leonhayon4@gmail.com

Submitted : 17 Januari 2020

Accepted : 15 Maret 2021

**ABSTRACT**

The research about validation method of determination of Cd (II) in NPK fertilizer by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry at the Quality Control Laboratory, PT. Pupuk Kaltim has been done. Determination of Cd (II) was done by referring to the Indonesian National Standard (SNI) 2803:2012. Based on the research results obtained by the correlation coefficient ( $r$ ) was 0.9991; reproducibility with a relative standard deviation (RSD) value was 4.502 % less than 2/3 CV Horwitz was 9.757 and repeatability with a relative standard deviation (RSD) value was 5.225% less than 2/3 CV Horwitz was 9.695; % recovery was in the range of 80-110 % with an average was 98.56 %; limit of detection was 0.056 mg/kg and limit of quantitation was 0,066 mg/kg; uncertainty estimation of measurement with uncertainty components of concentration, volume, mass, precision and purity of the standard solution, obtained the expanded uncertainty value with a 95 % confidence level was  $\pm 0.197$  mg/kg and uncertainty percentage value was 10.43 %.

**Keywords:** *Validation method, NPK fertilizer, cadmium, SNI 2803:2012, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry.*

**PENDAHULUAN**

PT. Pupuk Indonesia *Holding Company* (PIHC) adalah perusahaan induk dalam bidang pupuk di Indonesia yang merupakan badan usaha milik negara (BUMN). Dalam melaksanakan tugas untuk ketahanan pangan dalam negeri, PT Pupuk Indonesia (Persero) serta anak perusahaannya menjadi produsen pupuk terbesar di Asia terdiri dari pupuk NPK, urea, ZA, ZK dan SP-36. Salah satu anak perusahaan yang juga bergerak di bidang produksi pupuk adalah PT. Pupuk Kaltim.

Salah satu produk pupuk yang diproduksi oleh PT. Pupuk Kaltim adalah pupuk NPK. Badan Standardisasi Nasional (BSN) telah menetapkan parameter-parameter yang perlu untuk di analisis, sebagaimana tertuang dalam SNI 2803:2012 tentang pupuk NPK padat. Terdapat parameter cemaran logam berat salah satunya adalah kadmium (Cd). Logam berat terkenal dengan sifat toksisitas dan

karsinogenitas yang sangat berbahaya bagi keberlangsungan hidup semua makhluk hidup [1]. Sehingga zat tersebut tidak dibutuhkan dalam semua produk pupuk terutama pupuk NPK.

Sebelum analisis kadar kadmium dalam pupuk NPK menjadi analisis rutin di Laboratorium Uji Kualitas (LUK), PT Pupuk Kaltim, untuk memastikan bahwa metode tersebut bekerja benar dalam lingkungan lokal dan memberikan hasil analisis yang valid maka perlu dilakukan validasi dan verifikasi metode. Validasi metode analisis merupakan suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu berdasarkan percobaan di laboratorium dalam membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan penggunaannya [2].

Pengembangan validasi metode telah banyak dikembangkan khususnya di laboratorium kimia Analitik FMIPA Universitas Mulawarman, bekerjasama dengan beberapa industri yang berada di

Kalimantan Timur. Beberapa penelitian tentang validasi metode yang telah dilakukan antara lain, validasi metode analisis  $K_2O$  dalam pupuk NPK menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA) [3], Pengembangan Metode *Rapid Test Preparation* dalam Penentuan Kadar *Inherent Moisture* dan Total Sulfur dengan Metode yang dipergunakan oleh ISO (*International Organization for Standardization*) [4], validasi metode penentuan logam mangan (Mn) dalam oli lubrikan dengan metode pengenceran langsung menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA) [5], validasi metode penentuan merkuri pada sampel *waste water treatment plant (WWTP)* dengan menggunakan teknik bejana uap dingin spektrofotometer serapan atom (CV-AAS) [6].

Pada penelitian ini telah dilakukan validasi metode penentuan kadar Cd (II) dalam pupuk NPK secara spektrofotometri serapan atom nyala di laboratorium uji kualitas PT. Pupuk Kaltim. Metode uji yang digunakan yaitu menurut Standar Nasional Indonesia (SNI) 2803:2012 tentang pupuk NPK padat yang merupakan metode baku termutakhir yang telah diterbitkan oleh BSN. Karena metode uji tersebut baku maka seharusnya hanya perlu dilakukan verifikasi metode. Namun, akibat adanya modifikasi prosedur analisis yakni penggunaan larutan standar kerja dengan konsentrasi yang berbeda dari metode baku yang telah ditetapkan dalam SNI 2803:2012 maka perlu dilakukan validasi metode. Perubahan prosedur itu sendiri disebabkan karena kadar logam kadmium dalam pupuk NPK dengan bobot maksimum yang diperbolehkan berada di luar daerah kerja, sehingga hasil yang diperoleh tidak dapat dipertanggung jawabkan.

Di sebagian negara-negara besar, ISO/IEC 17025 merupakan standar yang harus dimiliki laboratorium supaya memegang akreditasi serta dianggap kompeten secara teknis. Di Indonesia BSN juga telah menerapkan SNI ISO/IEC 17025:2017 tentang persyaratan umum kompetensi laboratorium kalibrasi. Dalam standar tersebut terdapat salah satu persyaratan yang harus dipenuhi oleh sebuah laboratorium pengujian yaitu validasi metode. Laboratorium harus memvalidasi metode non-standar, metode yang dikembangkan oleh laboratorium dan metode standar yang dimodifikasi. Persyaratan ini mengharuskan agar metode uji yang digunakan di laboratorium merupakan metode uji yang valid dan dapat dipertanggung jawabkan.

Pada Laboratorium Uji Kualitas (LUK), Pupuk Kaltim, parameter kadmium belum masuk dalam ruang lingkup akreditasi Komite Akreditasi Nasional. Oleh karena itu, untuk mengetahui kinerja peralatan dan memastikan bahwa metode analisis yang digunakan memberikan hasil yang valid dan dapat dipercaya serta dapat dipertanggung jawabkan maka metode analisis tersebut perlu di validasi sehingga dapat diajukan ke dalam ruang lingkup KAN dan dapat digunakan sebagai analisis rutin di Laboratorium Uji Kualitas PT. Pupuk Kaltim, Bontang, Kalimantan Timur.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu Spektrofotometri Serapan Atom Nyala, neraca analitik, *hot plate*, *beaker glass*, buret 50 mL, buret 10 mL, pipet volume 10 mL, pipet ukur 25 mL, blender, kertas whatman, *stirrer* dan botol semprot.

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu pupuk NPK *granule* 15+15+15 % (komposisi Nitrogen, Fosfor dan Kalium), larutan standar kadmium tersertifikasi 990 mg/kg Cd  $\pm$  4 mg/kg Cd (*mass fraction w/w  $\pm$  uncertainty*) dengan konsentrasi terhitung 1003 mg/L Cd (*produced by Merck KgaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany*), larutan asam klorida (HCl) 37 %, larutan asam nitrat 65 %, larutan HCl (1:5), larutan  $HNO_3$  1 N dan aquabides.

### Prosedur Penelitian

#### Persiapan Contoh

Pupuk NPK padat dihaluskan menggunakan blender. Jumlah sampel yang digunakan dalam setiap penghalusan tidak boleh terlalu banyak agar proses ini dapat berlangsung secara maksimal. Sebelum dilakukan pengukuran, sampel yang telah siap ditimbang sebanyak 5 gram. Kemudian, sebanyak 30 mL HCl pekat dan 10 mL  $HNO_3$  pekat ditambahkan kedalam masing-masing beaker gelas tinggi yang berisi sampel. Setelah itu ditutup dengan kaca arloji dan dipanaskan diatas *hot plate* hingga mendidih lebih kurang 30 menit pada suhu 200°C, buka kaca arloji penutup dan didinginkan. Setelah dingin, sampel ditambahkan dengan 25 mL larutan HCl (1:5) dan dipanaskan selama lebih kurang ( $\pm$ ) 60 menit pada suhu yang sama, lalu didinginkan hingga suhu ruang dan dimasukkan dalam labu ukur 100 mL

sambil dibilas dengan aquabides. Kemudian ditepatkan hingga tanda batas dengan aquabides. Sampel dihomogenkan dan disaring dengan kertas *whatman*. Dengan demikian sampel siap diukur dengan alat AAS.

### Pembuatan Larutan Standar

#### Larutan standar baku Cd 100 mg/L

Larutan induk kadmium 990 mg/kg  $\pm$  4 mg/kg Cd sebanyak 10 mL dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL lalu ditambahkan larutan pengencer (HNO<sub>3</sub> 1 N) hingga tanda tera.

#### Larutan Standar Baku Cd 10 mg/L

Larutan standar baku kadmium 100 mg/kg sebanyak 10 mL dimasukkan dalam labu ukur 100 mL lalu ditambahkan larutan pengencer (HNO<sub>3</sub> 1 N) hingga tanda tera.

#### Larutan Standar Kerja 0,0 mg/kg, 0,05 mg/kg, 0,1 mg/kg, 0,2 mg/kg, 0,4 mg/kg, 0,8 mg/kg, 1,6 mg/kg dan 2,0 mg/kg

Sejumlah volume larutan standar baku Cd 10 mg/kg sesuai kebutuhan pembuatan larutan standar kerja di atas dengan menggunakan buret 10 mL dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL lalu ditambahkan larutan pengencer (HNO<sub>3</sub> 1 N) hingga tanda tera.

### Penentuan Karakteristik Metode

#### Linieritas

Larutan standar kerja 0,0 mg/kg, 0,05 mg/kg, 0,1 mg/kg, 0,2 mg/kg, 0,4 mg/kg, 0,8 mg/kg, 1,6 mg/kg dan 2,0 mg/kg diukur absorbansinya menggunakan SSA nyala pada panjang gelombang 228,8 nm lalu dibuat kurva standar hubungan antara absorbansi dan konsentrasi sehingga dapat diperoleh nilai koefisien korelasi (r) dengan persamaan:

$$y = ax + b \quad (1)$$

Keterangan:

y = Absorbansi

x = Konsentrasi Analit

a = Intersep

b = Slope

nilai koefisien determinasi ( $r^2$ ) minimum yang dapat diterima adalah  $>0,997$  atau r yaitu 0,998 [7].

#### Akurasi

Akurasi metode dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (% *recovery*) yang ditentukan dengan melakukan pengukuran sampel yang telah

ditambahkan larutan standar 0,1 mg/kg (*spike*) dan dilakukan sebanyak 7 kali pengulangan lalu dihitung persen perolehan kembali (% *recovery*). Sampel ditambahkan terlebih dahulu dengan larutan standar kemudian di preparasi. Nilai % *recovery* ditentukan dengan rumus berikut.

$$\% \text{ recovery} = \frac{w \text{ Cd}_{\text{campuran}} - w \text{ Cd}_{\text{sampel}}}{W \text{ Cd}_{\text{standar}}} \times 100 \% \quad (2)$$

Dimana;

$W \text{ Cd}_{\text{campuran}}$  = massa Cd dalam campuran sampel dan standar.

$W \text{ Cd}_{\text{sampel}}$  = massa Cd dalam sejumlah sampel tertentu.

$W \text{ Cd}_{\text{standar}}$  = massa Cd dalam sejumlah standar yang ditambahkan.

#### Presisi

Presisi metode *repeatability* atau keberulangan ditentukan dengan melakukan pengukuran absorbansi terhadap 7 sampel yang sama dan siap untuk dianalisis dengan periode dan analisis yang sama sehingga diperoleh nilai % RSD dan CV Horwitz. Begitupun dengan *reproducibility* atau ketertiruan, hanya saja dilakukan dalam periode yang berbeda. Berdasarkan data yang diperoleh, dihitung rata-rata konsentrasi sampel ( $\bar{x}$ ), standar deviasi, persen relatif standar deviasi (%RSD) dan CV Horwitz dengan menggunakan rumus sebagai berikut.

Rata-rata:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (3)$$

Standar deviasi:

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

% Relatif standar deviasi:

$$\% \text{ RSD} = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (5)$$

CV Horwitz:

$$\text{CV Horwitz} = 2^{(1-0,5 \log \log c)} \quad (6)$$

Dimana;

$\bar{x}$  = konsentrasi rata-rata sampel

n = jumlah sampel

xi = konsentrasi sampel ke-i

c = fraksi konsentrasi analit

presisi (keterulangan dan ketertiruan) diterima apabila memberikan nilai % relatif standar deviasi (%RSD) 2 %. Suatu metode memiliki presisi yang baik jika nilai %RSD kurang dari 2/3 CV Horwitz [2].

### Limit Deteksi dan Limit Kuantitasi

Limit deteksi (LOD) dan limit kuantitasi (LOQ) ditentukan dengan melakukan pengukuran absorbansi terhadap larutan standar terendah dengan konsentrasi yang sama yaitu 0,05 mg/kg sebanyak 7 kali sehingga diperoleh nilai rata-rata konsentrasi dan standar deviasi. Dari data hasil pengukuran ditentukan nilai rata-rata konsentrasi dan standar deviasi kemudian dihitung nilai LOD dan LOQ dengan rumus berikut.

$$\text{LOD} = \bar{x} + 3 \text{SD} \quad (7)$$

$$\text{LOQ} = \bar{x} + 10 \text{SD} \quad (8)$$

Dimana;

$\bar{x}$  = konsentrasi rata-rata

SD = standar deviasi

### Estimasi Ketidakpastian Pengukuran

Estimasi ketidakpastian pengukuran ditentukan dengan menyusun suatu model dari langkah pengerjaan, melakukan inventarisasi semua faktor yang dapat memberikan kontribusi kesalahan terutama rumus yang terkait, menetapkan kontribusi

kesalahan terhadap hasil akhir dalam bentuk diagram *cause and effect* (diagram tulang ikan) dan mengelompokkan faktor diatas kedalam kategori komponen ketidakpastian. Kemudian melakukan estimasi masing-masing komponen ketidakpastian (ketidakpastian standar), menggabungkan komponen ketidakpastian standar untuk mendapatkan nilai ketidakpastian gabungan ( $\mu_c$ ) dan nilai tersebut diperluas (U) untuk memberikan suatu interval dimana nilai kuantitas yang diukur diperkirakan berada dan pada tingkat kepercayaan tertentu [8].

$$\text{Kadar Kadmium (Cd), mg/kg} = \frac{C \times P \times V}{W} \quad (9)$$

Dimana;

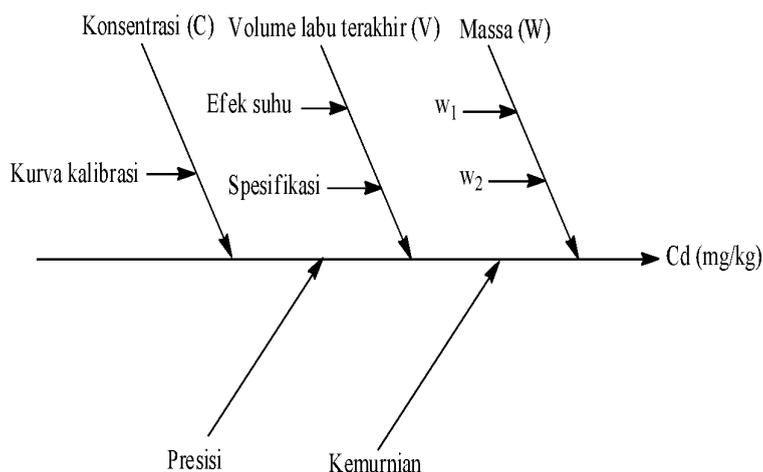
C = Konsentrasi (mg/kg) Cd hasil plotting dari kurva kalibrasi.

P = faktor pengenceran.

V = volume akhir labu (mL).

W = bobot sampel (gram).

Hasil inventarisasi menghasilkan beberapa komponen ketidakpastian berupa konsentrasi, volume labu terakhir, massa, presisi dan kemurnian. Komponen-komponen tersebut dapat dituliskan dalam bentuk diagram tulang ikan pada gambar 1.



Gambar 1. Diagram *cause and effect*

### Pelaporan Hasil Uji

Pelaporan hasil uji kadar kadmium dan nilai estimasi ketidakpastian penentuan kadar kadmium dalam pupuk NPK padat secara Spektrofotometer

Serapan Atom Nyala di Laboratorium Uji Kualitas PT Pupuk Kaltim, Bontang, Kalimantan Timur dapat dilihat dalam tabel berikut.

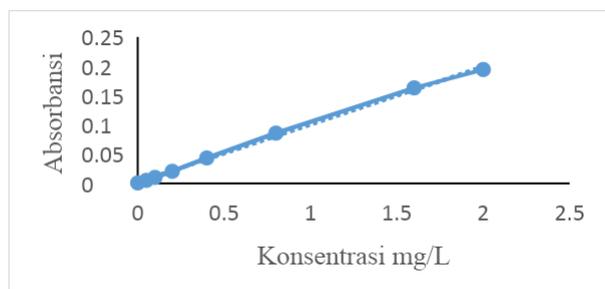
Tabel 1. Pelaporan Hasil Uji

No .	Sampel	Kadar Cd (mg/kg)	Estimasi ketidakpastian (mg/kg)	Hasil analisis (mg/kg)
1.	Pupuk NPK	$C_s$	U	$C_s \pm U$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Linieritas

Linieritas adalah kemampuan suatu metode dalam memperoleh hasil-hasil uji yang secara langsung proporsional dengan konsentrasi analit pada kisaran yang diberikan [9]. Pada parameter ini digunakan deret standar 0,0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6 dan 2 mg/L dengan hasil pembacaan sebagai berikut.



Gambar 2. Kurva Linieritas Kadmium

Berdasarkan hasil pengujian linieritas logam kadmium yang telah dilakukan, diperoleh nilai koefisien korelasi ( $r$ ) sebesar 0,9991. Nilai tersebut telah masuk dalam syarat yang telah ditetapkan yakni  $r > 0,998$  [7]. Sehingga dapat dikatakan hasil uji yang diperoleh proporsional dengan konsentrasi analit.

### Akurasi

Akurasi merupakan derajat kesamaan antara hasil pengukuran suatu analit dengan nilai sesungguhnya dari suatu sampel [10]. Pada parameter ini nilai akurasi dinyatakan dalam persen perolehan kembali analit yang ditambahkan ke dalam suatu sampel (% *recovery*).

Berdasarkan data hasil analisis diperoleh nilai rata-rata % perolehan kembali adalah 98,56 % dengan nilai minimal 93,61% dan maksimal 106,62 %. Adapun AOAC menetapkan bahwa analit dengan

konsentrasi 0,0001 % atau 1 ppm harus memiliki nilai rata-rata % *recovery* pada kisaran 80 – 110 % [2]. Nilai % RSD yang diperoleh sebesar 2,465 %, hal ini berarti bahwa nilai akurasi yang diperoleh memiliki presisi yang cukup baik antara satu dengan yang lain. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa hasil uji akurasi memenuhi syarat sehingga metode ini layak untuk digunakan.

### Presisi

Ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual disebut dengan presisi. Presisi dapat dibagi dalam dua jenis yaitu keterulangan (*repeatability*) dan ketertiruan (*reproducibility*) [11].

### Repeatability

*Repeatability* atau keterulangan merupakan keseksamaan metode jika seluruh pengukuran dilakukan oleh satu orang analis dalam waktu tertentu, menggunakan peralatan dan pereaksi yang sama di laboratorium yang sama [2]. Dari data hasil analisis diperoleh nilai % relatif standar deviasi (koefisien variansi) sebesar 5,225 % dan nilai CV Horwitz 14,543 sehingga diperoleh nilai 2/3 CV Horwitz adalah 9,695. Laboratorium PT. Pupuk Kaltim menetapkan suatu metode disimpulkan memiliki presisi yang baik jika memenuhi persyaratan nilai % CV kurang dari 2/3 % CV Horwitz untuk produk pupuk, amonia dan bahan kimia. Berdasarkan uraian tersebut maka dapat disimpulkan bahwa metode yang digunakan dinyatakan memiliki presisi yang baik.

### Reproducibility

Ketertiruan (*reproducibility*) dikerjakan pada kondisi yang berbeda, termasuk periode yang berbeda, dan laboratorium dengan analis yang sama.

Data yang diperoleh merupakan gabungan dari kedua data presisi yang telah di analisis pada waktu yang berbeda. Dari data analisis tersebut diperoleh nilai % koefisien variansi (% RSD) sebesar 4,502 % dan nilai CV Horwitz 14,636 sehingga diperoleh nilai 2/3 CV Horwitz adalah 9,757. Berdasarkan uraian tersebut maka metode yang digunakan dinyatakan memiliki presisi yang baik.

### **Batas Deteksi (*limit of detection*) dan Batas Kuantitasi (*limit of quantification*)**

Batas deteksi adalah jumlah analit terkecil dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko. Sedangkan batas kuantitasi merupakan konsentrasi analit terendah dalam sampel yang dapat ditentukan dengan nilai presisi dan akurasi yang dapat diterima pada kondisi operasional metode yang digunakan [12].

Setelah dilakukan pengukuran berulang sebanyak 7 kali diperoleh nilai batas deteksi 0,056 mg/L dan nilai batas kuantitasi sebesar 0,066 mg/L. Nilai batas kuantitasi ini ditetapkan sebagai nilai batas pelaporan hasil uji yang layak dan aman untuk dilaporkan sebagai konsentrasi terkecil yang akan terbaca sesuai metode yang telah divalidasi.

### **Estimasi Ketidakpastian Pengukuran**

Dalam memperkirakan atau mengestimasi nilai ketidakpastian pengukuran, perlu dilakukan indentifikasi terhadap setiap sumber ketidakpastian serta memperlakukannya secara terpisah untuk memperoleh kontribusi dari masing-masing komponen. Tiap kontribusi sumber ketidakpastian disebut sebagai komponen ketidakpastian [11].

Berdasarkan hasil indentifikasi sumber-sumber ketidakpastian telah ditetapkan komponen-komponen ketidakpastian sebagaimana terlihat pada gambar 1. Yakni terdapat lima komponen ketidakpastian yaitu konsentrasi, volume labu terakhir, massa, presisi dan kemurnian.

### **Volume Labu Terakhir**

Volume labu terakhir adalah salah satu komponen ketidakpastian yang memiliki kontribusi kesalahan baik dari volume dan temperatur. Volume labu terakhir yang dimaksud yaitu volume labu takar yang digunakan pada proses preparasi sampel sebelum sampel di saring dan siap digunakan. Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai ketidakpastian standar volume adalah 0,0408 mL dan

nilai ketidakpastian standar temperatur adalah 0,0606 mL.

Ketidakpastian standar volume dan suhu memiliki satuan yang sama sehingga bisa langsung digabungkan untuk menghasilkan ketidakpastian gabungan  $\mu_c$  ( $\mu$  adalah ketidakpastian sedangkan  $c$  adalah *combine*) [13]. Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai  $\mu_c$  adalah 0,0837 mL.

### **Ketidakpastian Massa**

Ketidakpastian yang terkait dengan massa diperkirakan dengan menggunakan data dari sertifikat kalibrasi dengan nilai ketidakpastian 0,00025 gram. Nilai estimasi ketidakpastian yang diperoleh tersebut sudah merupakan estimasi ketidakpastian gabungan yang diperoleh dari sertifikat. Sehingga langsung dapat digunakan untuk menghitung ketidakpastian gabungan.

Ketidakpastian massa tidak hanya berasal dari ketidakpastian standar massa itu saja, perlu diperhatikan juga bahwa penimbangan sampel terbagi menjadi dua tahap yaitu penimbangan wadah sampel, kemudian penimbangan sampel. Oleh karena itu terdapat dua kali ketidakpastian standar massa. Ketidakpastian standar massa memiliki satuan yang sama sehingga bisa langsung digabungkan untuk menghasilkan ketidakpastian gabungan  $\mu_c$  ( $\mu$  adalah ketidakpastian sedangkan  $c$  adalah *combine*). Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai  $\mu_c$  adalah 0,0004 gram.

### **Presisi**

Ketidakpastian terkait dengan presisi diestimasi dengan menggunakan data dari hasil pengukuran keterulangan (*repeatability*). Ada banyak faktor yang memiliki kontribusi terhadap keseksamaan suatu hasil pengukuran berulang. Seperti analisis yang melakukan preparasi hingga pengukuran sampel, maupun faktor pembacaan oleh alat. Berdasarkan hasil percobaan diperoleh nilai persen relatif standar deviasi (% RSD) yaitu sebesar 5,225 %. Sehingga nilai ketidakpastian standar presisi adalah 0,052. Nilai RSD dapat digunakan secara langsung untuk perhitungan ketidakpastian gabungan [14].

### **Kemurnian**

Ketidakpastian standar kemurnian bahan diestimasi menggunakan data yang berasal dari sertifikat. Dimana bahan yang digunakan dalam hal ini larutan induk kadmium adalah bahan yang

tersertifikasi (*Certified Reference Material*). Dalam sertifikat analisis (*Certificate of Analysis* atau CoA) dinyatakan bahwa konsentrasi kadmium yaitu 990 mg/kg ± 4 mg/kg dengan faktor cakupan k=2 untuk tingkat kepercayaan 95 %. Dengan demikian maka penentuan nilai ketidakpastian standar kemurnian bahan tidak menggunakan asumsi distribusi *triangular* maupun *rectangular*, tetapi menggunakan distribusi normal. Berdasarkan hasil perhitungan didapatkan nilai ketidakpastian standar kemurnian sebesar 2 mg/kg.

### Konsentrasi

Estimasi ketidakpastian standar konsentrasi tidak ditentukan berdasarkan asumsi distribusi, karena ketidakpastian standar konsentrasi termasuk

dalam ketidakpastian tipe A. Dimana data ketidakpastian di dapat dari rangkaian pengukuran serta dianalisis secara statistik terhadap hasil-hasil pengukuran. Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai perkiraan ketidakpastian standar konsentrasi yaitu sebesar  $9,97 \times 10^{-5}$  mg/L.

### Penentuan Estimasi Ketidakpastian Gabungan

Masing-masing komponen ketidakpastian standar yang telah ditentukan sebelumnya kemudian digabungkan untuk menentukan nilai ketidakpastian gabungan ( $\mu_c$ ). Penentuan nilai ketidakpastian gabungan dilakukan dengan menggabungkan semua ketidakpastian standar melalui hukum perambatan ketidakpastian [13].

**Tabel 7.** Sumber-sumber Ketidakpastian dan Ketidakpastian Standar Relatif

Komponen	Nilai x	Satuan	$\mu$ (x)	Ketidakpastian standar relatif $\mu_x/x$	Tipe
Volume labu terakhir	100	mL	0,0837	0,0008	B
Massa	5	g	0,0003	$7,07 \times 10^{-5}$	B
Presisi	1	-	0,0521	0,0521	A
Kemurnian	990	ppm	2,0000	0,0020	B
Konsentrasi	0,08	ppm	$\frac{0,000099}{7}$	0,0011	A

$$\mu_c = C_s x \sqrt{\left(\frac{\mu_v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\mu_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\mu_r}{r}\right)^2 + \left(\frac{\mu_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{\mu_c}{c}\right)^2}$$

$$= 1,8074 x \sqrt{(8,37 \times 10^{-4})^2 + (7,07 \times 10^{-5})^2 + (5,21 \times 10^{-2})^2 + (2,02 \times 10^{-3})^2 + (1,1 \times 10^{-3})^2}$$

$$= 0,0939 \text{ mg/kg.}$$

### Penentuan Ketidakpastian Diperluas

Tahapan terakhir dalam penentuan nilai ketidakpastian adalah dengan menentukan ketidakpastian yang diperluas yang disimbolkan dengan U [8]. Dengan faktor cakupan k = 2 untuk tingkat kepercayaan 95 %, maka nilai ketidakpastian diperluas sebagai berikut.

$$\mu = k \times \mu_c$$

$$= 2 \times 0,0939 \text{ mg/kg}$$

$$= 0,1878 \text{ mg/kg}$$

### Penentuan % Ketidakpastian

Penentuan nilai persen ketidakpastian dihitung untuk mengetahui seberapa besar persen kesalahan

dari penentuan konsentrasi kadmium pada sampel pupuk NPK padat.

$$\% \mu = \frac{\mu}{C_s}$$

$$= \frac{0,1878}{1,8860} \times 100 \%$$

$$= 10,43 \%$$

### Pelaporan Hasil Uji

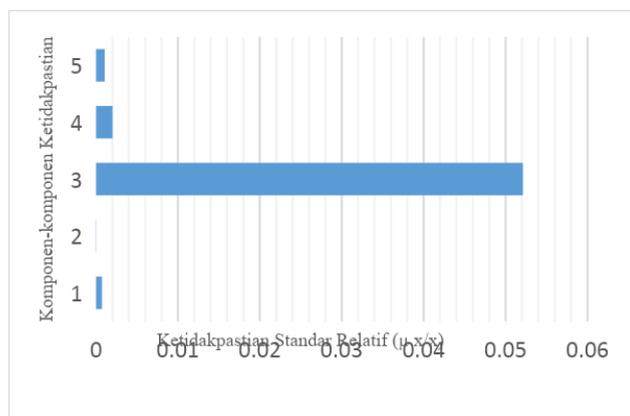
Nilai dari estimasi ketidakpastian dalam penentuan kadar Kadmium pada sampel pupuk NPK padat dilihat dalam tabel berikut.

**Tabel 8** Pelaporan Hasil Uji

No	Sampel	Kadar Cd (mg/kg)	Estimasi ketidakpastian (mg/kg)	Hasil analisis (mg/kg)
1.	Pupuk NPK	1,8860	0,1878	1,8074 ± 0,1878

Nilai ketidakpastian tersebut menunjukkan besarnya tingkat kesalahan yang terjadi dalam penentuan kadar Kadmium pada sampel pupuk NPK padat spektrofotometri serapan atom nyala. Nilai estimasi ketidakpastian yang dihasilkan menunjukkan nilai yang rendah dengan persen ketidakpastian sebesar 10,43 %, dengan begitu tingkat kesalahan yang terjadi saat analisis kecil sehingga dapat dikatakan bahwa proses analisis kadar Kadmium pada pupuk NPK padat memberikan hasil yang teliti.

Pada gambar 3 dapat dilihat bahwa komponen ketidakpastian yang memberikan kontribusi paling besar adalah ketidakpastian standar presisi keterulangan (*repeatability*) dengan nilai ketidakpastian standar relatif sebesar 0,0521 kemudian diikuti dengan ketidakpastian standar relatif kemurnian, konsentrasi, volume labu terakhir dan massa, dapat dilihat pada tabel 6. Hal ini disebabkan karena terdapat banyak faktor penyumbang ketidakpastian dalam melakukan analisis keterulangan, yaitu berasal dari faktor lingkungan, pembacaan alat, homogenitas sampel, penimbangan, suhu pemanasan yang tidak merata dan analisis [14].



Keterangan:

- 1 : volume labu terakhir.
- 2 : massa.
- 3 : presisi.
- 4 : kemurnian.
- 5 : konsentrasi

**Gambar 3.** Diagram Kontribusi Masing-masing Komponen Ketidakpastian.

### KESIMPULAN

Penentuan Cd (II) menggunakan modifikasi prosedur baku SNI 2803:2012 pada konsentrasi larutan standar yang disesuaikan dengan kadar logam Cd (II) dalam sampel pupuk NPK dinyatakan valid. Nilai karakteristik yang diperoleh seperti linieritas, % *recovery*, uji keterulangan dan uji ketertiruan memenuhi syarat keberterimaan dengan nilai batas deteksi 0,056 mg/L dan batas kuantitasi 0,066 mg/L serta diperoleh nilai estimasi ketidakpastian pengukuran dengan tingkat kepercayaan 95 % yaitu sebesar ± 0,197 mg/kg. Berdasarkan hasil yang diperoleh di atas, metode penentuan Cd (II) dalam pupuk NPK padat secara Spektrofotometri Serapan Atom Nyala telah memenuhi syarat keberterimaan, sehingga dapat diajukan ke dalam ruang lingkup KAN dan dapat digunakan sebagai analisis rutin di Laboratorium Uji Kualitas PT. Pupuk Kaltim, Bontang, Kalimantan Timur.

### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Tchounwou, P.B., C.G. Yedjou, A.K. Patlolla dan D.J. Sutton. 2012. *Heavy Metal Toxicity and the Environment*. United States America: NIH\_RCM Center For Environmental Health, College Of Science, Engineering and Technology, Jackson State University.
- [2] Departemen Laboratorium dan Instruksi Kerja. 2017. *Validasi/verifikasi Metode Pengujian*. Bontang: Pupuk Kaltim.
- [3] Alvinury, A., A.S. Panggabean dan W. Astuti. 2017. Validasi Metode Analisis K<sub>2</sub>O dalam Pupuk NPK menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). *Prosiding Seminar Sains dan Teknologi FMIPA Unmul. Vol. 2, No. 2*, Hal. 822-826.
- [4] Destiana, L.G.V., A.S Panggabean dan Rudi Kartika. 2017. Pengembangan Metode Rapid Test Preparation dalam Penentuan Kadar

- Inherent Moisture dan Total Sulfur dengan Metode yang dipergunakan oleh ISO (International Organization for Standardization). *Jurnal Atomik*, Vol. 02, NO. 1, Hal. 175-182.
- [5] Napitupulu, R.M., D. Julia dan A.S. Panggabean. 2019. Validasi Metode Penentuan Logam Mangan (Mn) dalam Oli Lubrikan dengan Metode Pengenceran Langsung Menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). *Indo. J. Chem. Res.*, Vol. 6 No. 2, Hal. 94-100.
- [6] Anggraini, R., R. Hairani dan A.S. Panggabean. 2018. Validasi Metode Penentuan Merkuri pada Sampel Waste Water Treatment Plant (WWTP) dengan Menggunakan Teknik Bejana Uap Dingin Spektrofotometer Serapan Atom (CV-AAS). *Jurnal Kimia Mulawarman*, Vol. 16, No. 1, Hal. 10-15.
- [7] Chan, C.C., H. Lam, Y.C Lee dan X. Zhang. 2004. *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification*. New Jersey: Wiley-Interscience A. John Wiley & Sons, Inc.
- [8] EURACHEM/CITAC Guide CG 4. 2012. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition. ISBN 978-0-948926-30-3.
- [9] Miller, J.C. dan J.N. Miller. 1991. *Statistika untuk Kimia Analiik Edisi Kedua*. Diterjemahkan oleh Suroso. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- [10] Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu kefarmasian*. Vol. 1, No.3, Hal. 117-135.
- [11] Riyanto. 2014. *Validasi dan Verifikasi Metode Uji: Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*. Yogyakarta: Deepublish
- [12] Torowati dan B.S. Galuh. 2014. Penentuan Nilai Limit Deteksi dan Kuantitasi Alat Titrasi Potensiometer untuk Analisis Uranium. *Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir Kawasan Puspitek*, Serpong. No. 13, VII, Hal. 9-15.
- [13] Rohman, A. 2014. *Validasi dan Penjaminan Mutu Metode Analisis Kimia*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
- [14] Pratiwi, R., A.S. Panggabean dan Alimuddin. 2015. Validasi Metode Uji dan Estimasi Ketidakpastian Penetapan Kadar Ion Cu dan Zn dalam Air Limbah Secara Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *Prosiding Seminar Nasional Kimia FMIPA Unmul*. Hal. 29-38.