

ESTIMASI KETIDAKPASTIAN PENGUKURAN DALAM METODE PENENTUAN FOSFAT (P-PO₄) SECARA SPEKTROFOTOMETRI

Dyah Ika Kusumaningtyas, Dedi Sumarno dan Puji Purnama

Balai Penelitian Pemulihan dan Konse(r)vasi Sumber Daya Ikan
Teregistrasi tanggal: 01 Maret 2016; Diterima setelah perbaikan tanggal: 08 Juni 2016;
Disetujui terbit tanggal: 13 Juni 2016

PENDAHULUAN

Prosedur estimasi ketidakpastian pengukuran harus dipenuhi dan diterapkan di laboratorium pengujian atau kalibrasi (Anonim, 2008). Sumber-sumber ketidakpastian dapat berasal dari sampling, preparasi contoh, peralatan, instrumen, kesalahan acak dan sistematis, serta personil. Estimasi ketidakpastian dalam analisa kimia ditentukan dengan cara *fishbone* (Pramono, 2014).

Ketidakpastian (μ) adalah suatu parameter yang menetapkan rentang nilai yang di dalamnya terdapat nilai benar (*true value*). Ketidakpastian memadukan semua kesalahan yang diketahui menjadi suatu rentang tunggal. Nilai ketidakpastian ditunjukkan dengan tanda " \pm ". Contoh suatu hasil pengukuran dinyatakan dengan $X \pm U$ unit, maka rentang hasil pengukuran tersebut adalah $X-U$ sampai $X+U$. Menghitung rentang tersebut dikenal sebagai pengukuran ketidakpastian (*uncertainty measurement*) (Pramono, 2014).

Estimasi ketidakpastian merupakan indikator yang dapat digunakan untuk menentukan kehandalan atau kapabilitas suatu laboratorium pengujian atau kalibrasi. Ketidakpastian menunjukkan bahwa

laboratorium tersebut sudah memperhitungkan faktor kesalahan dalam penentuan nilai *true value* (nilai benar). Ketidakpastian juga digunakan untuk mengevaluasi unjuk kerja laboratorium-laboratorium uji yang ikut dalam uji profisiensi. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan estimasi ketidakpastian pengukuran dalam metode penentuan fosfat (P-PO₄) secara spektrofotometri (SNI.06-6989.31-2005).

POKOK BAHASAN

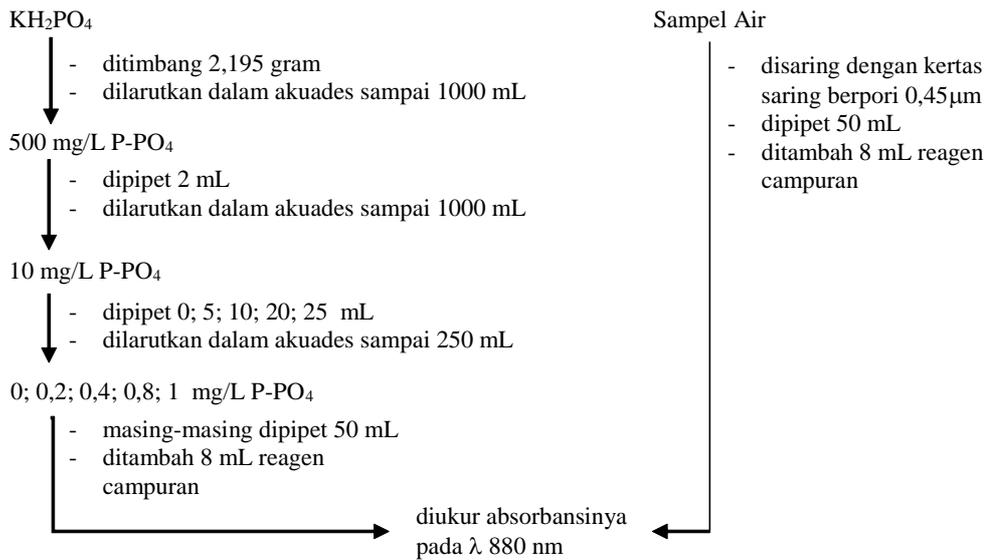
Waktu dan Lokasi Penelitian

Penelitian dilakukan pada bulan Agustus 2014 – Januari 2015 di Laboratorium Kimia Air, Balai Penelitian Pemulihan dan Konservasi Sumber Daya Ikan (BPPKSDI). Metode yang akan ditentukan ketidakpastiannya adalah penentuan fosfat (P-PO₄) dengan SNI.06-6989.31-2005.

Desain Estimasi Ketidakpastian

1. Model pengujian

Model pengujian fosfat dengan SNI.06-6989.31-2005 dapat dilihat pada Gambar 1.



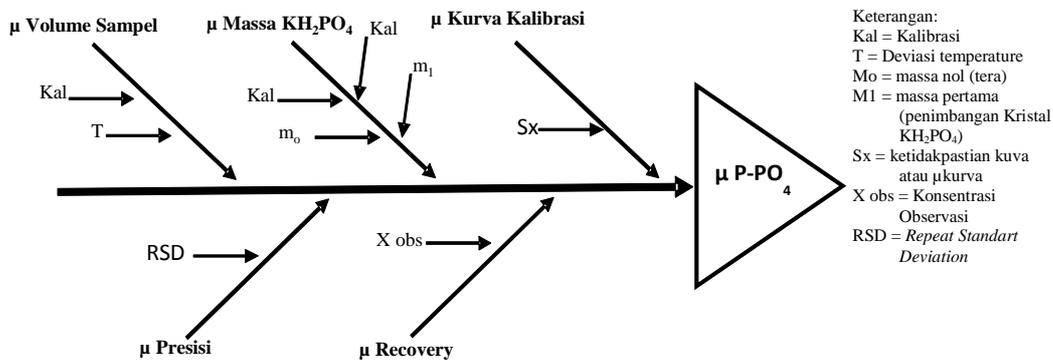
Gambar 1. Model pengujian fosfat dengan SNI.06-6989.3-2005
Sumber: Anonim, 2005

2. Identifikasi sumber ketidakpastian dengan cara *Fish Bone*
- Identifikasi sumber ketidakpastian dengan cara *fish bone* dilakukan dengan tahap sebagai berikut:
- Membuat skema berupa gambar tulang punggung ikan
 - Parameter uji diletakkan sebagai kepala ikan
 - Berdasarkan model pengujian, dilakukan identifikasi tulang utama. Tulang utama adalah

faktor yang dapat memberikan kontribusi kesalahan terhadap hasil akhir.

- Selanjutnya dilakukan identifikasi tulang kecil yang menjadi penyebab kesalahan dalam tulang utama

Gambar 2 menunjukkan tulang-tulang penyumbang ketidakpastian dalam metode penentuan fosfat (SNI.06-6989.3-2005).



Gambar 2. Identifikasi penyumbang ketidakpastian dengan cara *fish bone*

3. Penentuan tipe ketidakpastian dalam masing-masing komponen

$$\mu = \frac{s}{\sqrt{n}} ; S = \text{simpangan baku}; n = \text{jumlah pengulangan}$$

Perhitungan faktor penyumbang ketidakpastian dikelompokkan ke dalam kategori sebagai berikut (Prmono, 2014):

- Tipe A
Penentuan tipe A berdasarkan pekerjaan eksperimental dan dihitung dari rangkaian pengamatan berulang. Ketidakpastian tipe A:

- Tipe B
Penentuan tipe B berdasarkan informasi yang dapat dipercaya. Ketidakpastian tipe B:
- Distribusi normal dengan tingkat kepercayaan 95%
 $\mu = \frac{S}{2} ; S = \text{Simpangan baku}$

- Distribusi normal, dengan tingkat kepercayaan 99%

$$\mu = \frac{s}{3}$$
 - Distribusi *rectangular*, apabila suatu rentang nilai memiliki probabilitas yang sama.

$$\mu = \frac{s}{\sqrt{3}}$$
 - Distribusi *triangular*, apabila suatu sebaran data memiliki rentang dimana terdapat satu nilai yang merupakan nilai terbanyak (modus)

$$\mu = \frac{s}{\sqrt{6}}$$
- Kategori tipe ketidakpastian dalam metode SNI.06-6989.3-2005 dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kategori komponen ketidakpastian dalam metode SNI.06-6989.3-2005

Komponen Ketidakpastian	Tipe	Sumber Data
Kalibrasi neraca	B	Sertifikat Kalibrasi
Kalibrasi pipet	B	Sertifikat Kalibrasi
Koefisien muai pipet	B	Temperatur ruangan
Presisi	A	Pengulangan pengukuran
Recovery	B	Recovery SRM yang diencerkan

Keterangan :

SRM = *Standard Reference Material*

4. Penentuan ketidakpastian gabungan (μ gab)

Penyumbang ketidakpastian berasal dari kurva kalibrasi, massa, volume sampel, *recovery*, dan presisi. Ketidakpastian gabungan memadukan semua

komponen tersebut. Perhitungan ketidakpastian gabungan dilakukan sebagai berikut:

- Penentuan ketidakpastian kurva kalibrasi Kurva kalibrasi yang diperoleh ditentukan nilai *slope* (b) dan *intercept* (a) dengan rumus sebagai berikut:

$$b = \frac{\sum Xi \cdot Yi - \left[\frac{\sum Xi \cdot \sum Yi}{n} \right]}{\sum Xi^2 - \frac{(\sum xi)^2}{n}}$$

$$a = \frac{[\sum Yi - (b \cdot \sum Xi)]}{n}$$

Keterangan:

- Xi = Konsentrasi larutan standar ke-i
- Yi = Absorbansi larutan standar yang terukur ke-i
- n = Jumlah pengulangan pengukuran larutan standar
- a = *intercept*
- b = *slope*

Kemudian dilanjutkan dengan menentukan nilai Sx, dengan rumus:

$$S_{Y/X} = \sqrt{\frac{\sum (Yi - Yc)^2}{(n - 2)}}$$

$$= S_x = \frac{S_{Y/X}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(Y_{Spl} - Y_{rata 2})^2}{b^2 \cdot \sum (X_i - X_{rata 2})^2}}$$

Keterangan:

- Sy/x = Stadar deviasi y/x
- Yc = Absorbansi hasil perhitungan

Keterangan:

- Sx = Ketidakpastian kurva kalibrasi
- m = Jumlah pengulangan sampel
- Yspl = Absorbansi sampel
- Y rata2 = Absorbansi rata-rata larutan standar
- X rata2 = Konsentrasi rata-rata larutan standar

- Penentuan ketidakpastian volume sampel

Ketidakpastian volume sampel berasal dari kalibrasi pipet (Tipe B), dan koefisien muai pipet berdasarkan deviasi temperatur ruangan (tipe B). Ketidakpastian kalibrasi pipet dihitung dengan rumus:

$$\mu = \frac{S}{2};$$

S = ketidakpastian dalam sertifikat kalibrasi pipet

Ketidakpastian koefisien muai pipet dihitung dengan rumus:

$$\mu(V_{TEMP}) = (Variasi\ temperatur \sqrt{3}) \times Koef\ muai\ STP \times Vol\ Sampe.$$

Ketidakpastian volume sampel adalah gabungan dari ketidakpastian pipet dan koefisien muai pipet, sebagai berikut:

$$\mu\ vol\ spl = \sqrt{\left(\frac{S}{2}\right)^2 + \left(\frac{variasi\ temperatur}{\sqrt{3}} \times koef\ muai\ STP \times Vol\ spl\right)^2}$$

- Penentuan ketidakpastian massa

Ketidakpastian massa masuk dalam kategori B dengan tingkat kepercayaan 95%. Ketidakpastian massa dihitung dengan rumus:

$$\mu = \frac{S}{2}$$

S = ketidakpastian dalam sertifikat kalibrasi neraca

- Penentuan ketidakpastian presisi

Ketidakpastian presisi masuk ke dalam kategori tipe B. Ketidakpastian presisi dihitung dengan rumus:

$$\mu(presisi) = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

S = Standar deviasi; n = Jumlah pengulangan

- Penentuan ketidakpastian recovery

Ketidakpastian *recovery* masuk kedalam kategori tipe B. Ketidakpastian *recovery* dihitung dengan rumus:

$$\mu(Rec) = Rec \sqrt{\left(\frac{\frac{S}{\sqrt{3}}}{X\ obs}\right)^2}$$

S = Standar deviasi; Rec = % *Recovery*; X obs = Konsentrasi observasi

- Penentuan ketidakpastian gabungan (μ_{gab})

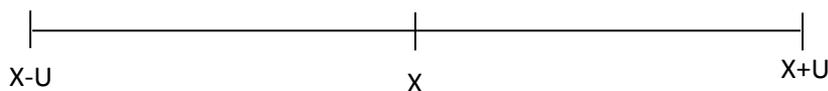
Masing-masing komponen penyumbang ketidakpastian mempunyai satuan yang berbeda-beda sehingga untuk menggabungkannya harus diubah terlebih dahulu sehingga mempunyai satuan yang sama dengan cara dikuadratkan, dijumlahkan. Ketidakpastian gabungan adalah akar pangkat dua dari jumlah tersebut. Perhitungan ketidakpastian gabungan dilakukan dengan rumus sebagai berikut:

$$\mu\ gab = \sqrt{\mu\ kurva^2 + \mu\ vol\ spl^2 + \mu\ massa^2 + \mu\ recovery^2 + \mu\ presisi^2}$$

5. Estimasi ketidakpastian diperluas (U) dan pelaporan hasil

Nilai hasil uji berada dalam rentang yang diberikan oleh ketidakpastian, maka ketidakpastian gabungan

(μ_{gab}) dikalikan dengan sebuah faktor cakupan (k). Pada tingkat kepercayaan 95%, nilai cakupan (k) adalah 2, sehingga ketidakpastian diperluas (U) = $\mu_{gab} \times 2$ (Prarono, 2014). Rentang ketidakpastian diperluas dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Rentang ketidakpastian diperluas

Ketidakpastian yang dicantumkan dalam laporan hasil uji adalah ketidakpastian diperluas (*expanded uncertainty*) atau U. Pelaporan hasil uji dituliskan sebagai $X \pm U$, dimana X adalah nilai P-PO₄ yang terukur, U adalah ketidakpastian diperluas.

Tahap Kegiatan

1. Penentuan Ketidakpastian Kurva Kalibrasi

Penentuan ketidakpastian kurva kalibrasi dilakukan pada bulan Agustus hingga September 2014. Ketidakpastian kurva kalibrasi dilakukan dengan mengukur absorbansi sederetan larutan standar sebanyak 3 kali pengulangan. Konsentrasi larutan standar adalah 0; 0,2; 0,4; 0,8 dan 1 mg/L P-PO₄. Masing-masing larutan tersebut dipipet sebanyak 50 mL, ditambah 8 mL reagen campuran dan diukur absorbansinya pada λ 880 nm. Selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansi larutan standar 0,1 mg/L sebagai sampel. Larutan ini merupakan larutan standar 0,2 mg/L yang diencerkan dengan faktor pengenceran (FP) = 2 (sesuai dengan konsentrasi sampel yang sering diukur). Pengukuran larutan standar 0,1 mg/L dilakukan duplo.

2. Penentuan Ketidakpastian Massa

Perhitungan ketidakpastian massa dilakukan pada bulan Oktober 2014. Ketidakpastian massa ditentukan berdasarkan sertifikat kalibrasi neraca.

3. Penentuan Ketidakpastian Volume

Perhitungan ketidakpastian volume sampel dilakukan pada bulan Oktober hingga November 2014. Ketidakpastian volume ditentukan berdasarkan sertifikat kalibrasi pipet dan data deviasi temperatur ruangan.

4. Penentuan Ketidakpastian Recovery

Ketidakpastian *recovery* dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan SRM 1000 mg/L P-PO₄ yang diencerkan menjadi 0,2 mg/L P-PO₄. Selanjutnya larutan 0,2 mg/L P-PO₄ dipipet sebanyak

50 mL, ditambah 8 mL reagen campuran dan diukur absorbansinya pada λ 880 nm. Pengukuran dilakukan sebanyak 7 kali ulangan kemudian dihitung nilai *recovery*, \bar{x} observasi rata-rata dan simpangan bakunya. Penentuan ketidakpastian *recovery* dilakukan pada bulan Desember 2014 hingga Januari 2015.

5. Penentuan Ketidakpastian Presisi

Ketidakpastian presisi dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan SRM 1000 mg/L P-PO₄ yang diencerkan menjadi 0,2 mg/L P-PO₄. Selanjutnya larutan 0,2 mg/L P-PO₄ dipipet sebanyak 50 mL, ditambah 8 mL reagen campuran dan diukur absorbansinya pada λ 880 nm. Pengukuran dilakukan sebanyak 7 kali ulangan kemudian dihitung nilai simpangan bakunya. Penentuan ketidakpastian presisi dilakukan pada bulan Desember 2014 hingga Januari 2015.

6. Penentuan Ketidakpastian Gabungan

Perhitungan ketidakpastian gabungan dilakukan pada bulan Januari 2015.

7. Estimasi Ketidakpastian Diperluas dan Pelaporan Hasil

Estimasi ketidakpastian diperluas dilakukan pada bulan Januari 2015.

Hasil

1. Ketidakpastian kurva kalibrasi

Perhitungan *slope* (b) dan *intercept* (a) dapat dilihat pada Tabel 2. Perhitungan Y sampel (Y spl) dan S_x dapat dilihat pada Tabel 3 dan 4. Hasil ketidakpastian kurva kalibrasi (S_x) atau μ kurva adalah 0,0026. Ketidakpastian kurva kalibrasi sangat dipengaruhi oleh spektrofotometer yang digunakan, oleh karena itu untuk memperkecil ketidakpastian dilakukan dengan meningkatkan spesifikasi instrumen.

Tabel 2. Perhitungan slope (b) dan intercept (a)

No	Xi	Yi	Xi.Yi	Xi ²	Perhitungan b dan a
1	0	0,002	0,0000	0,00	$b = \frac{\sum Xi.Yi - \left[\frac{\sum Xi \cdot \sum Yi}{n} \right]}{\sum Xi^2 - \frac{(\sum Xi)^2}{n}}$ $b = 0,652888$ $a = \frac{[\sum Yi - (b \cdot \sum Xi)]}{n}$ $a = 0,004147$
2	0	0,002	0,0000	0,00	
3	0	0,002	0,0000	0,00	
4	0,2	0,136	0,0272	0,04	
5	0,2	0,136	0,0272	0,04	
6	0,2	0,136	0,0272	0,04	
7	0,4	0,267	0,1068	0,16	
8	0,4	0,267	0,1068	0,16	
9	0,4	0,267	0,1068	0,16	
10	0,8	0,527	0,4216	0,64	
11	0,8	0,527	0,4216	0,64	
12	0,8	0,527	0,4216	0,64	
13	1	0,656	0,6560	1,00	
14	1	0,652	0,6520	1,00	
15	1	0,659	0,6590	1,00	
Jumlah	7,2	4,763	3,6338	5,52	

Tabel 3. Perhitungan Y sampel (Y spl)

Pengulangan	Y spl
1	0,068
2	0,067
(Abs) rerata	0,068

Tabel 4. Perhitungan S_x

No	Xi	Yi	Yc	[Yi-Yc]	[Yi-Yc] ²	[Xi-X _{rata2}]	[Xi-X _{rata2}] ²
1	0	0,002	0,004147	-0,0021	0,00000461	-0,5	0,23040000
2	0	0,002	0,004147	-0,0021	0,00000461	-0,5	0,23040000
3	0	0,002	0,004147	-0,0021	0,00000461	-0,5	0,23040000
4	0,2	0,136	0,134725	0,0013	0,00000163	-0,3	0,07840000
5	0,2	0,136	0,134725	0,0013	0,00000163	-0,3	0,07840000
6	0,2	0,136	0,134725	0,0013	0,00000163	-0,3	0,07840000
7	0,4	0,267	0,265302	0,0017	0,00000288	-0,1	0,00640000
8	0,4	0,267	0,265302	0,0017	0,00000288	-0,1	0,00640000
9	0,4	0,267	0,265302	0,0017	0,00000288	-0,1	0,00640000
10	0,8	0,527	0,526457	0,0005	0,00000029	0,3	0,10240000
11	0,8	0,527	0,526457	0,0005	0,00000029	0,3	0,10240000
12	0,8	0,527	0,526457	0,0005	0,00000029	0,3	0,10240000
13	1	0,656	0,657035	-0,0010	0,00000107	0,5	0,27040000
14	1	0,652	0,657035	-0,0050	0,00002535	0,5	0,27040000
15	1	0,659	0,657035	0,0020	0,00000386	0,5	0,27040000
Jumlah	7,2	4,763	4,763	-8,76E-16	5,852E-05	8,882E-16	2,064
rerata	0,48	0,317533	0,317533	-5,84E-17	3,902E-06	5,921E-17	0,1376

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - Y_c)^2}{(n-2)}}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{5,852E5}{(15-2)}} = 0,00325$$

$$S_x = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(Y_{Spl} - Y_{rata 2})^2}{b^2 \cdot \sum (X_i - X_{rata 2})^2}}$$

$$S_x = 0,00325 \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0,068 - 0,317533)^2}{0,652888^2 \times 2,064^2}} = 0,0026$$

2. Ketidakpastian Volume Sampel

Pada sertifikat kalibrasi diperoleh data ketidakpastian pipet volume 50 mL ± 0,02 mL dengan tingkat kepercayaan 95% (k = 2). Maka $\mu V_{pipet} = 0,02/2 = 0,01$ mL. Variasi temperatur di laboratorium adalah ± 3 °C, maka $\mu V_{koef muai pipet} = 3^\circ\text{C}/^\circ\text{C} \times 2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 50 \text{ mL} = 0,0182$ mL. Ketidakpastian volume sampel adalah

$$\mu (V_{sampel}) = \sqrt{0,01^2 + 0,0182^2}$$

= 0,02075 mL. Ketidakpastian volume sampel dapat diperkecil dengan meningkatkan spesifikasi pipet yang digunakan.

3. Ketidakpastian Massa

Pada sertifikat kalibrasi neraca diperoleh data ketidakpastian sebesar ± 0,0005 g, dengan k = 2. Maka ketidakpastian bakunya, μ (Kalibrasi) = 0,0005/2 = 0,00025 g. Penimbangan dilakukan seolah-olah dua kali karena dilakukan tera terlebih dahulu, sehingga ketidakpastian massa gabungan adalah sebagai berikut:

$$\mu_{massa} = \sqrt{0,00025^2 + 0,00025^2} = 0,0003g$$

Ketidakpastian massa dapat diperkecil dengan meningkatkan spesifikasi neraca yang digunakan.

4. Ketidakpastian Recovery

Data *recovery* dengan tujuh kali pengulangan dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Data *recovery* dengan tujuh kali pengulangan

Ulangan	Absorbansi (A)	Kons. Repeat (mg/L)	%Recovery
1	0,136	0,2020	101,01
2	0,136	0,2020	101,01
3	0,136	0,2020	101,01
4	0,136	0,2020	101,01
5	0,135	0,2005	100,25
6	0,135	0,2005	100,25
7	0,136	0,2020	101,01
X		0,2016	100,79
Sb		0,0007	

$$\mu(Rec) = (100,79/100) \sqrt{\left(\frac{(0,0007/\sqrt{3})}{0,2016}\right)^2} = 0,00042$$

5. Ketidakpastian Presisi

Data *presisi* dengan tujuh kali pengulangan dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Data presisi dengan tujuh kali pengulangan

Ulangan	Absorbansi (A)	Kons. Repeat (mg/L)
1	0,136	0,2020
2	0,136	0,2020
3	0,136	0,2020
4	0,136	0,2020
5	0,135	0,2005
6	0,135	0,2005
7	0,136	0,2020
X =		0,2016
S =		0,0007

$$\mu(presisi) = \frac{0,0007}{\sqrt{7}} = 0,00028$$

Ketidakpastian presisi dapat diperkecil dengan meningkatkan ketelitian analisis.

6. Ketidakpastian Gabungan (μ_{gab})

Nilai ketidakpastian gabungan diperoleh sebesar 0,00174.

$$\mu_{gab} = \sqrt{\mu_{kurva}^2 + \mu_{vol\ spl}^2 + \mu_{massa}^2 + \mu_{recovery}^2 + \mu_{presisi}^2}$$

$$\mu_{gab} = \sqrt{0,0026^2 + 0,02075^2 + 0,00035^2 + 0,00042^2 + 0,00028^2} = 0,00174$$

7. Estimasi Ketidakpastian Diperluas (U) dan Pelaporan Hasil

Ketidakpastian diperluas (U) = $\mu_{gab} \times 2 = 0,00174 \times 2 = 0,00347 = 0,003$. Konsentrasi sampel aktual yang diukur adalah 0,083 mg/L, sehingga pelaporan dalam laporan hasil uji adalah $0,083 \pm 0,003$ mg/L P-PO₄. Artinya dalam satu liter sampel terdapat 0,083 mg P-PO₄ dengan *probabilitas* rentang 0,080-0,086 mg. Nilai ketidakpastian tersebut masih tergolong wajar. Rentang ketidakpastian dapat dipersempit dengan meningkatkan spesifikasi alat atau instrument yang digunakan serta ketelitian analisis yang mengerjakan.

KESIMPULAN

Nilai ketidakpastian gabungan dalam metode pengukuran fosfat (P-PO₄) dengan SNI.06-6989.31-2005 di Laboratorium Kimia Air BP2KSI sebesar 0,00174 mg/L. Estimasi ketidakpastian diperluas yang dituliskan dalam pelaporan hasil (U) adalah 0,003 mg/L P-PO₄. Rentang ketidakpastian tersebut dapat dipersempit dengan meningkatkan spesifikasi alat atau instrumen yang digunakan serta ketelitian analisis yang mengerjakan.

PERSANTUNAN

Penelitian ini merupakan bagian dari kegiatan untuk memenuhi persyaratan akreditasi Laboratorium Pengujian, BPPPKSDI yang dibiayai APBN Tahun Anggaran 2014. Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dra. Adriani Sri Nastiti, M.S. yang telah membimbing dalam penulisan makalah ini.

DAFTAR PUSTAKA

Anonim. 2005. *SNI 06-6989.31-2005 (Air dan Air Limbah-Bagian 31 : Cara uji kadar fosfat dengan spektrofotometer secara asam askorbat)*. BSN. Jakarta

Anonim. 2008. *SNI ISO/IEC 17025:2008 (Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi)*. BSN. Jakarta

Pramono, Ujang. 2014. *Estimasi Ketidakpastian Pengukuran*. BMD Street Consulting. Tangerang