

Tersedia online di: <http://ejournal-balitbang.kkp.go.id/index.php/btla>

PERHITUNGAN ESTIMASI KETIDAKPASTIAN METODE PENGUKURAN NITRIT (N-NO₂) SECARA SPEKTROFOTOMETRI

Dina Sri Wardhani dan Deny Pudji Utami

Balai Riset Pemuliaan Ikan

Jl. Raya 2 Sukamandi, Patok Beusi, Subang, Jawa Barat 41263

E-mail: pt.bppi@gmail.com

ABSTRAK

Pada kegiatan ini telah dilakukan perhitungan estimasi ketidakpastian pada metode penetapan N-NO₂ secara spektrofotometri. Ketidakpastian adalah suatu parameter yang menetapkan rentang nilai yang di dalamnya diperkirakan terletak nilai benar dari sifat yang diukur. Perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran dilakukan dengan cara mengestimasi seluruh komponen yang berkontribusi terhadap keakuratan hasil pengujian. Tujuan kegiatan ini adalah untuk memberikan jaminan mutu bahwa nilai yang diperoleh dari suatu pengujian menggunakan metode pengukuran nitrit telah lengkap dan akurat serta memenuhi persyaratan akreditasi laboratorium pengujian. Tahapan dalam perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran hasil uji adalah membuat model pengujian, formula yang digunakan, mengidentifikasi sumber-sumber ketidakpastian dalam bentuk *fishbone*, menghitung estimasi ketidakpastian sumber-sumber yang berkontribusi terhadap hasil pengujian, dan pelaporan hasil pengujian dilengkapi dengan nilai ketidakpastiannya. Data yang dihitung berasal dari nilai konsentrasi N-NO₂ dalam sampel air permukaan melalui kegiatan validasi metode N-NO₂ secara spektrofotometri. Konsentrasi N-NO₂ yang diperoleh adalah sebesar 0,0458 mg/L dan nilai estimasi ketidakpastian yang diperluas dengan nilai cakupan (k)=2 diperoleh sebesar 0,002 mg/L dengan tingkat kepercayaan 95%. Sehingga hasil pengujian konsentrasi N-NO₂ dalam air permukaan dapat dilaporkan sebesar (0,0458±0,002) mg/L.

KATA KUNCI: estimasi; ketidakpastian; pengukuran; nitrit; spektrofotometri

PENDAHULUAN

Salah satu hasil uji yang diperlukan dalam rangka mempertahankan sertifikat akreditasi adalah menghitung ketidakpastian pengukuran hasil pengujian, sehingga diperoleh pengakuan dari pengguna yang dituangkan dalam sertifikat mutu dari Komite Akreditasi Nasional (Sunardi & Prihatin, 2010). Dalam standar Komite Akreditasi Nasional (KAN), laboratorium pengujian harus mempunyai dan menerapkan prosedur untuk mengestimasi ketidakpastian pengukuran hasil pengujian. Sertifikasi mutu suatu laboratorium bertujuan untuk memberikan jaminan kepada konsumen atau pengguna bahwa hasil uji yang dihasilkan alat tersebut mempunyai nilai ketelitian yang baik.

Setiap nilai yang diperoleh dari suatu pengukuran kuantitatif hanya merupakan suatu perkiraan terhadap nilai benar (*true value*) dari sifat yang diukur. Dalam hal ini, diperlukan suatu indikator mutu yang dapat diterapkan secara universal, tetap/sesuai (*consistent*), dapat diukur serta mempunyai arti yang jelas. Indikator yang memenuhi persyaratan tersebut adalah

ketidakpastian (*uncertainty*) yang merupakan suatu parameter yang menyatakan rentang/kisaran yang di dalamnya diperkirakan terletak nilai benar dari sifat yang diukur (Sunardi *et al.*, 2007). Ketidakpastian merupakan suatu parameter yang menggambarkan sebaran nilai kuantitatif suatu hasil pengukuran (*measurance*) berdasarkan informasi yang digunakan (Aminatus, 2015). Ketidakpastian (*uncertainty*) merupakan bagian penting dari hasil analisis kuantitatif sehingga tanpa nilai ketidakpastian pengukuran hasil uji, maka pernyataan dari hasil uji belum lengkap. Adanya estimasi ketidakpastian pengukuran memungkinkan dilakukan perbandingan hasil antar laboratorium yang berbeda atau dalam laboratorium yang sama, atau perbandingan hasil dengan nilai acuan yang diberikan dalam spesifikasi atau standar tertentu. Perbedaan nilai hasil uji suatu produk mungkin saja tidak signifikan jika perbedaan tersebut masih dalam rentang ketidakpastian (Islam & Sukardan, 2016).

Saat mengestimasi ketidakpastian pengukuran, maka semua komponen ketidakpastian harus diperhitungkan dengan menggunakan metode analisis

yang sesuai. Metode yang digunakan untuk penetapan N-NO₂ secara spektrometri adalah SNI 06-6989.9-2004 maka dengan metode tersebut dapat diidentifikasi sumber-sumber yang berkontribusi terhadap hasil dan dihitung nilai estimasi ketidakpastiannya. Masing-masing komponen ketidakpastian dapat diestimasi sehingga ekuivalen dengan simpangan baku (*deviation standard*), sesuai dengan faktor kesalahannya. Kategori komponen ketidakpastian dapat dibedakan menjadi dua tipe, yaitu tipe A merupakan komponen ketidakpastian berdasarkan data percobaan dan dihitung dari rangkaian pengamatan, sedangkan tipe B merupakan komponen ketidakpastian berdasarkan informasi yang dapat dipercaya (data sekunder), misalnya spesifikasi pabrik, data pustaka, atau data validasi metode (Sunardi *et al.*, 2007). Sumber-sumber ketidakpastian di antaranya adalah sampling, preparasi contoh (sampel), kalibrasi peralatan, instrumen, kesalahan random, kesalahan sistematis, dan personal. Sumber informasi untuk pengukuran ketidakpastian diperoleh dari spesifikasi pabrik atau sertifikat kalibrasi alat, data pustaka atau data dari *Handbook* dan *logbook* laboratorium atau data validasi metode (EURACHEM/CITAC Guide CG 4, 2012).

Tujuan kegiatan ini adalah untuk memberikan jaminan mutu bahwa nilai yang diperoleh dari suatu pengujian menggunakan metode pengukuran nitrit telah lengkap dan akurat serta memenuhi persyaratan akreditasi laboratorium pengujian.

BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam kegiatan ini adalah kalkulator, sedangkan bahan yang digunakan adalah data validasi metode N-NO₂ secara spektrofotometri sesuai dengan metode SNI 06-6989.9-2004.

Penentuan konsentrasi N-NO₂

Konsentrasi N-NO₂ diperoleh dari data kegiatan validasi N-NO₂ secara spektrofotometri sesuai dengan metode SNI 06-6989.9-2004. Selain model pengujian yang dilakukan, data yang digunakan dalam perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran ini adalah formula yang digunakan, informasi dari alat gelas yang digunakan, informasi spektrofotometer yang digunakan, nilai kalibrasi standar N-NO₂, nilai presisi N-NO₂, dan nilai konsentrasi N-NO₂.

Model pengujian

Model yang digunakan adalah sesuai dengan metode SNI 06-6989.9-2004 dalam penetapan N-NO₂ secara spektrofotometri seperti pada Gambar 1.

Keterangan: Vspl: volume sampel; Cs: konsentrasi sampel

Formula yang digunakan

Untuk penentuan konsentrasi N-NO₂ dalam air permukaan secara spektrofotometri, digunakan rumus:

$$Y = a + bX$$
$$Ax = a + bCx$$
$$Cs = \left(\frac{As - a}{b} \right)$$

Persamaan-persamaan tersebut adalah persamaan garis di mana Y adalah fungsi linear, a adalah kemiringan/*slope* dan b adalah bilangan konstanta, Cx adalah konsentrasi standar, Cs adalah konsentrasi sampel, Ax adalah absorbans standar dan As adalah absorbans sampel.

Identifikasi ketidakpastian

Tahap berikut adalah mengidentifikasi dan menginventarisasi semua faktor yang dapat memberikan kontribusi kesalahan terhadap hasil akhir dalam bentuk diagram *fish bone*, serta mengelompokkan faktor-faktor tersebut ke dalam kategori komponen ketidakpastian (Gambar 2).

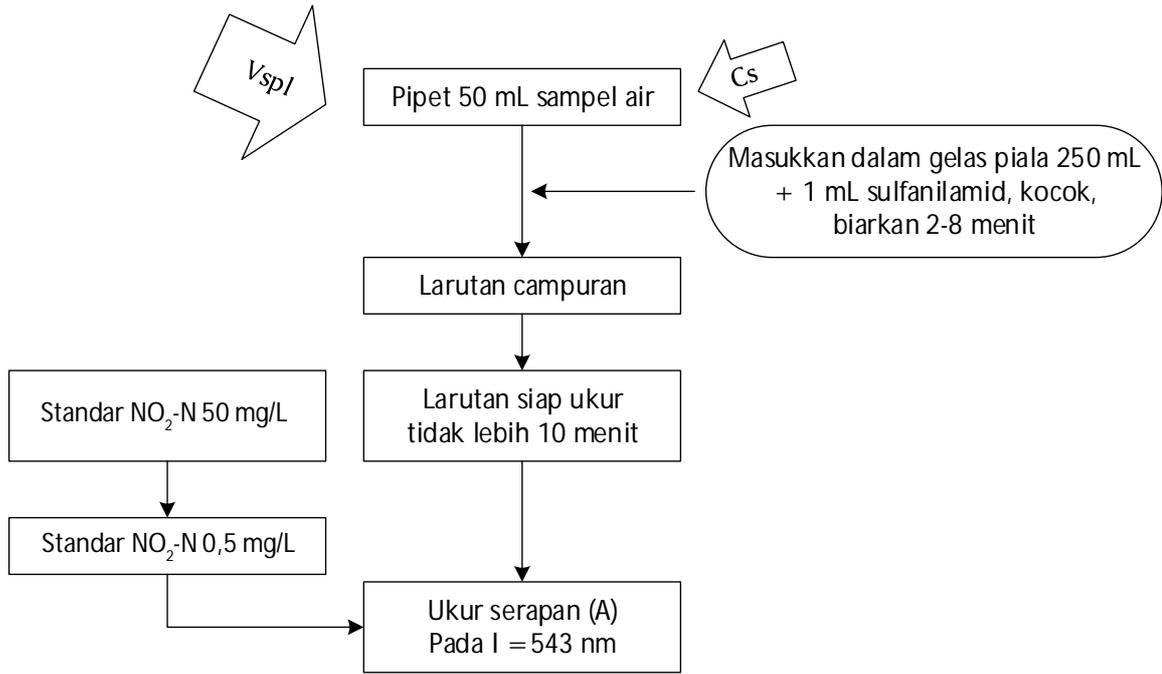
Perhitungan estimasi ketidakpastian

Perhitungan estimasi ketidakpastian hasil uji dapat dilakukan dengan adanya informasi ketidakpastian yang tertera dalam peralatan, bahan, dan sertifikat kalibrasi. Komponen-komponen yang berkontribusi terhadap hasil uji penetapan N-NO₂ secara spektrofotometri ini antara lain faktor volume sampel, kurva kalibrasi, efek temperatur, konsentrasi standar N-NO₂, konsentrasi sampel, dan nilai presisi metode yang terukur.

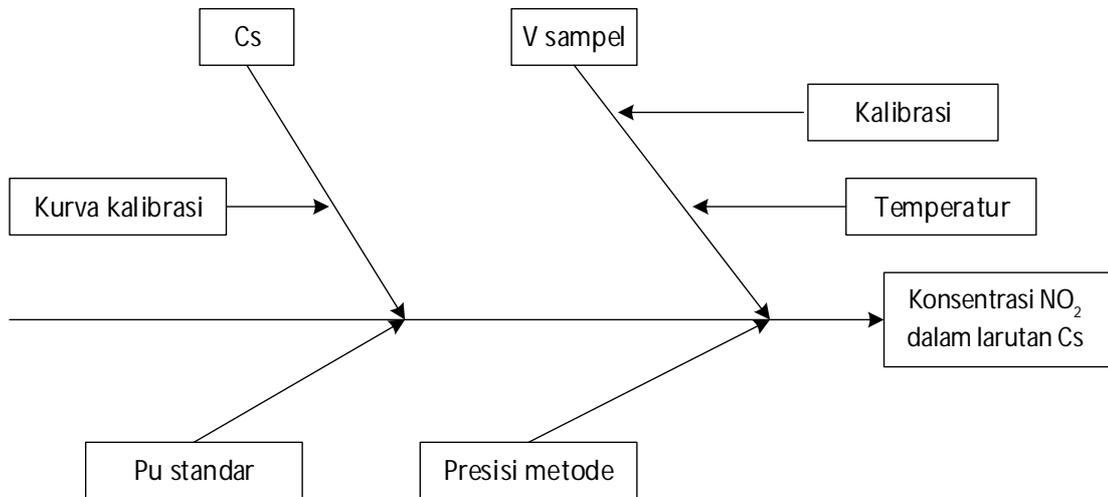
Langkah selanjutnya menggabungkan komponen ketidakpastian baku untuk menghasilkan ketidakpastian baku gabungan. Penggabungan ini disesuaikan dengan persamaan atau rumus yang digunakan dalam perhitungan hasil pengukuran. Persamaan umum untuk menggabungkan nilai ketidakpastian baku dari komponen-komponennya menjadi ketidakpastian gabungan (μ_c) adalah sebagai berikut (EURACHEM/CITAC Guide CG 4, 2012):

$$u_c(y) = \sqrt{\left[\frac{u(p)}{p} \right]^2 + \left[\frac{u(q)}{q} \right]^2 + \dots}$$

di mana: (u(p)/p), (u(q)/q) adalah nilai ketidakpastian dari parameter dalam bentuk standar deviasi



Gambar 1. Model pengujian dalam penetapan N-NO₂ secara spektrofotometri.



Gambar 2. Diagram Fish Bone Penetapan N-NO₂ secara Spektrofotometri.

Menurut EURACHEM/CITAC Guide CG 4 (2012), perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran adalah sebagai berikut:

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

a. Evaluasi ketidakpastian Tipe-A

Melakukan estimasi masing-masing komponen ketidakpastian sehingga ekuivalen dengan simpangan baku (s), ketidakpastian baku (μ) atau (μ) = s.

di mana n adalah jumlah pengukuran.

b. Evaluasi ketidakpastian Tipe-B

Melakukan estimasi fungsi distribusi dan perhitungan ketidakpastian masing-masing komponen

sehingga ekuivalen dengan simpangan baku (s). Apabila informasi ketidakpastian diperoleh dengan tingkat kepercayaan 95%, maka $\mu(x) = \frac{s}{2}$. Apabila informasi ketidakpastian diperoleh dengan tingkat kepercayaan 99%, maka $\mu(x) = \frac{s}{3}$. Apabila informasi ketidakpastian diperoleh tanpa keterangan, maka dianggap distribusi rectangular sehingga dihitung $\mu(x) = \frac{s}{\sqrt{3}}$. Apabila distribusinya merupakan distribusi triangular, maka dihitung $\mu(x) = \frac{s}{\sqrt{6}}$. Apabila informasi ketidakpastian diperoleh bukan dalam bentuk s melainkan RSD, maka nilai RSD dikalikan dengan X_{rerata}

c. Penggabungan ketidakpastian

- Apabila komponen-komponen ketidakpastian tersebut memiliki satuan yang sama, maka:

$$\mu_G = \sqrt{\mu^2 a + \mu^2 b + \dots}$$

- Ketidakpastian tersebut digabungkan dengan mengikuti aturan:

$$\mu^2_y = \mu^2 a + \mu^2 b + \dots$$

atau

$$\mu_y = \sqrt{\mu^2 a + \mu^2 b + \dots}$$

- Perkalian atau pembagian model $y = a \times b \times c$, maka:

$$\mu_y = \sqrt{\left(\frac{\mu_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\mu_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\mu_c}{c}\right)^2 + \dots}$$

d. Untuk mendapatkan probabilitas yang memadai bahwa nilai hasil pengukuran berada dalam rentang yang diberikan oleh ketidakpastian, maka ketidakpastian baku gabungan dikalikan dengan faktor cakupan (*coverage factor*) sehingga dilaporkan sebagai ketidakpastian gabungan diperluas. Berdasarkan distribusi Gauss menunjukkan bahwa faktor cakupan = 2 memberikan ketidakpastian diperluas dengan tingkat kepercayaan 95,5 %. Sehingga:

$$U = k \times \mu(G)$$

e. Pelaporan hasil uji

$$\text{Hasil uji} = Y \pm U$$

di mana: Y = nilai konsentrasi yang terukur dan

U = nilai ketidakpastian yang diperluas.

HASIL DAN BAHASAN

Hasil kegiatan perhitungan estimasi ketidakpastian hasil uji pada penetapan N-NO₂ secara spektrofotometri adalah sebagai berikut:

1. Estimasi ketidakpastian asal volume sampel (50 mL)

Dari spek pabrik, pipet 50±0.03 mL

Pipet 50 mL μ Kalibrasi volume

$$\mu_{\text{pipet } 0,03} = \mu_{\text{pipet}} / \sqrt{3} = 0,03 / \sqrt{3} = 0,017320 \text{ mL}$$

Dari efek

temperatur

Komponen dari = ± 3°C

temperatur

Koefisien muai air = 0,00021 °C⁻¹

μ Volume asal efek = V x μ (T) x koefmuai air temperatur

$$= 50 \text{ mL} \times 3^\circ\text{C} / \sqrt{3} \times 0,00021 \text{ }^\circ\text{C}^{-1} = 0,0182 \text{ mL}$$

Tabel 1. Nilai estimasi ketidakpastian asal volume

Simbol / Uraian	μ (mL)	μ ² (mL)
Volume Spek Alat	0.0173	0.0003
Sampel (μV3) Temperatur	0.0182	0.000331
Σ (μSpek) ² + (μtemp) ²		0.000631
μV _s = √Σ (μSpek) ² + (μtemp) ²		0.0251
Kuantifikasi ketidakpastian asal volume sampel = μV _s		0.0251

Pada Tabel 1 diperoleh nilai ketidakpastian asal volume sampel (μV_s) sebesar 0,0251 mL.

2. Estimasi ketidakpastian asal kurva kalibrasi standar N-NO₂ dan sampel

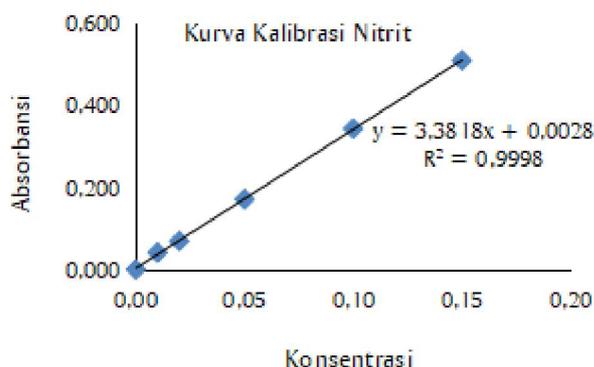
Tabel 2. Nilai kalibrasi N-NO₂

Konsentrasi Deret Standar N-NO ₂ (mg/L)	Absorbansi Deret Standar N-NO ₂	Konsentrasi terukur (mg/L)
0	0	0
0,01	0,026	0,041
0,02	0,06	0,069
0,05	0,1595	0,171
0,1	0,325	0,343
0,15	0,489	0,509
SD		0,1992

Berdasarkan kurva tersebut diperoleh bahwa persamaan Y = a + bX dan didapatkan nilai Y = 3,3818x + 0,0028 di mana a = 0,0028 dan b = 3,3818.

Pada Tabel 3 tersebut diperoleh jumlah kuadrat selisih konsentrasi deret standar N-NO₂ terhadap nilai rata-ratanya sebesar 0,0174 mg/L dan jumlah kuadrat selisih absorbansi deret standar N-NO₂ terhadap nilai rata-ratanya sebesar 0,00023 mg/L.

No.	Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
1	0	0
2	0,01	0,041
3	0,02	0,069
4	0,05	0,171
5	0,1	0,343
6	0,15	0,509
Slope		3,3818
Intersep		0,0028
Koefisien Korelasi		0,9999



Gambar 3. Kurva kalibrasi standar N-NO₂.

Tabel 3. Nilai dan selisih konsentrasi dan absorbansi deret standar N-NO₂ yang terukur

No.	Konsentrasi deret standar N-NO ₂ (mg/L) (X _i)	Absorbansi deret standar N-NO ₂ (Y _i)	X _i -X _{rata-rata}	(X _i -X _{rata-rata}) ²	Y _c	Y _i -Y _c	(Y _i -Y _c) ²
1	0,00	0,0000	-0,06	0,0030	-0,0028	0,0028	0,00001
2	0,01	0,0410	-0,05	0,0020	0,0310	0,0100	0,00010
3	0,02	0,0690	-0,04	0,0012	0,0648	0,0042	0,00002
4	0,05	0,1710	0,00	0,0000	0,1663	0,0047	0,00002
5	0,10	0,3430	0,05	0,0020	0,3354	0,0076	0,00006
6	0,15	0,5090	0,10	0,0090	0,5045	0,0045	0,00002
Jumlah	0,33	1,13		0,0174			0,00023
Rata-rata	0,06	0,1888					

Tabel 4. Nilai konsentrasi N-NO₂ yang terukur

Ulangan sampel	Absorbansi deret standar N-NO ₂		Absorbansi rata-Rata	Konsentrasi terukur (mg/L)
	Ulangan 1	Ulangan 2		
1	0,158	0,159	0,1585	0,0460
2	0,159	0,156	0,1575	0,0457
3	0,157	0,156	0,1565	0,0454
4	0,156	0,161	0,1585	0,0460
5	0,155	0,161	0,1580	0,0459
Rerata			0,1578	0,0458
SD				0,0002

Berdasarkan Tabel 3 dan Tabel 4 dapat nilai Y sampel sebesar 0,1578, nilai Cx sebesar 0,0458 mg/L dan untuk menghitung estimasi ketidakpastian Cx dari kurva kalibrasi menggunakan variansi residual dengan rumus $s^2 = \sum(Y_i - Y_c)^2 / (n - 2)$ di mana s^2 adalah variansi residual, Y_i adalah pengukuran Y ke-i, Y_c adalah nilai Y hasil perhitungan dari $Y = a + bX$ dan n adalah jumlah titik pada kurva. Dari rumus tersebut diperoleh s^2 sebesar 0,0075 sehingga μCx diperoleh sebesar 0,001 mg/L

3. Estimasi ketidakpastian pengukuran asal presisi metode

Nilai ketidakpastian dari komponen presisi metode validasi N-NO₂ yang telah dilakukan diperoleh μP sebesar 0,0029 mg/L.

4. Pelaporan hasil perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran

Tabel 5. Presisi metode pengukuran konsentrasi N-NO₂

Ulangan	Kadar N-NO ₂ (mg/L)	
	Absorbansi	Kadar N-NO ₂ (mg/L)
1	0,158	0,0459
2	0,159	0,0462
3	0,157	0,0456
4	0,156	0,0453
5	0,155	0,0450
6	0,159	0,0462
7	0,156	0,0453
8	0,156	0,0453
9	0,161	0,0468
10	0,161	0,0468
Rata-rata		0,0458
Standar deviasi (SD)		0,0006
% RSD		0,0139
μP		0,00014

Nilai ketidakpastian dari komponen presisi metode validasi N-NO₂ yang telah dilakukan diperoleh μP sebesar 0,00014 mg/L

Tabel 6. Rekapitulasi perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran pada penetapan konsentrasi N-NO₂ secara spektrofotometri

Sumber Ketidakpastian	Nilai (x)	satuan	μ(x)	Sat	μ(x)/X	(μx/x)^2
Volume sampel (μV _s)	50	mL	0,0251	mL	0,0005	0,0000003
Kurva kalibrasi (μC _x)	0,0458	mg/L	0,001	mg/L	0,0228	0,0005178
Presisi metode (μP)					0,00014	0,00000002

Berdasarkan Tabel 6 tersebut, dapat dilaporkan bahwa nilai estimasi ketidakpastian pengukuran gabungan diperoleh dengan rumus $\mu G = \sqrt{V_s^2 + \mu C_x^2} + \mu P^2$ diperoleh sebesar 0,023 dan nilai estimasi ketidakpastian gabungan relatif (μG_{relatif}) = $\mu G \times$ konsentrasi N-NO₂ terukur, diperoleh sebesar 0,001 mg/L. Dengan faktor cakupan (k) = 2 maka nilai estimasi ketidakpastian diperluas, diperoleh sebesar $\mu G_{\text{relatif}} \times 2 = 0,002$ mg/L. Hasil uji yang sebenarnya dapat dilaporkan sebesar (0,0458 ± 0,002) mg/L dengan tingkat kepercayaan 95%.

KESIMPULAN

Hasil perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran pada penetapan N-NO₂ secara spektrofotometri diperoleh nilai (0,0458 ± 0,002) mg/L dengan faktor cakupan (k) = 2 dan tingkat kepercayaan 95%.

DAFTAR ACUAN

- EURACHEM. (2012). EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition. QUAM:2012.P1. Editors: S L R Ellison (LGC, UK) dan A Williams (UK). UK National Measurement System, p. 11-32.
- Aminatus, S. (2015). Uncertainty Measurements (Ketidakpastian Pengukuran). <https://lecturer.ppns.ac.id/amie/2015/04/29/uncertainty-measurements-ketidakpastian-pengukuran/>.
- Islam, S. & Sukardan, M.D. (2016). Pemodelan Dan Estimasi Ketidakpastian Pengukuran Uji Kekuatan Sobek Kain Metoda Pendulum (Elmendorf). Arena Tekstil Vol. 31 No. 1 2016: 23-34. Balai Besar Tekstil. Bandung, hlm. 1-12.
- SNI ISO/IEC 17025:2008. (2008). Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian Dan

- Laboratorium Kalibrasi. Badan Standardisasi Nasional. Jakarta, hlm. 1-52.
- SNI. (2005). SNI 06-6989.9-2004. Air dan Air Limbah-
Bagian 9: Cara Uji Nitrit (N-NO₂) secara
Spektrofotometer. Badan Standardisasi Nasional.
ICS 13.060.50. Jakarta, hlm. 1-16.
- Sunardi, Susanna, T.S., & Nuraini, E. (2007).
Ketidakpastian Pengukuran Pada Metode AANC
Untuk Analisis N, P, K, Si, Al, Cu, Fe dalam Cuplikan
Sedimen. ISSN 0216 – 3128. Pusat Teknologi
Akselerator dan Proses Bahan-BATAN. Yogyakarta,
hlm. 1-7.
- Sunardi & Prihatin, S. (2010). Validasi Dan Estimasi
Ketidakpastian Pada Metode Analisis Aktivasi Neu-
tron Cepat untuk Unsur Cu, Fe, Al, Si dalam
Cuplikan Sedimen. Prosiding Seminar Nasional
AAN. ISSN : 2085-2797. Pusat Teknologi
Akselerator dan Proses Bahan (PTAPB) – BATAN.
Yogyakarta, hlm. 1-10.