

PERHITUNGAN NILAI KETIDAKPASTIAN PADA PENGUJIAN SEDIMEN SUNGAI DENGAN TEKNIK FLUORESENSI SINAR-X (XRF)

Uncertain Value Calculation of Stream Sediment Testing Using X-Ray Fluorescence Technique

YAYAH ROHAYATI

Puslitbang Teknologi Mineral dan Batubara
Jalan Jend. Sudirman 623 Bandung 40211
Telp. (022) 6030483, Fax. (022) 6003373
e-mail: yayah.rohayati@esdm.go.id

ABSTRAK

Laboratorium Pengujian Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batubara telah menyiapkan prosedur rutin untuk analisis mineral industri dengan teknik fluoresensi sinar-X (XRF). Data yang dilaporkan harus memenuhi persyaratan Komite Akreditasi Nasional (KAN), sesuai dengan SNI 19-17025:2000 butir 5.10 tentang pelaporan analisis. Tulisan ini menguraikan perhitungan ketidakpastian hasil pengukuran dengan teknik XRF dalam pengujian mineral sedimen sungai. Sumber-sumber ketidakpastian dapat terjadi selama proses penyediaan percontohan seperti saat penimbangan, peleburan percontohan dengan zat pelebur, pencacahan intensitas unsur-unsur yang diamati, pembuatan kurva kalibrasi dan lain-lain. Dari hasil perhitungan nilai ketidakpastian pada pengujian sedimen sungai dengan teknik fluoresensi sinar-X (XRF), diperoleh nilai ketidakpastian gabungan sebagai berikut: kadar SiO₂ 2,05%, Al₂O₃ 0,62%, Fe₂O₃ 0,58%, TiO₂ 0,03%1, MgO 0,091%, CaO 0,12%, Na₂O 0,099%, K₂O 0,13%, P₂O₅ 0,012%, MnO 0,029%, As₂O₃ 0,002%, BaO 0,018%, CeO₂ 0,004%, Cr₂O₃ 0,002%, CuO 0,008%, NiO 0,003%, PbO 0,004%, Rb₂O 0,006%, SO₃ 0,040%, SrO 0,002%, V₂O₅ 0,002%, Y₂O₃ 0,002%, ZnO 0,002% dan ZrO₂ 0,008%. Pada pelaporan hasil uji analisis rutin menggunakan aplikasi pengujian sedimen sungai, nilai hasil perhitungan ketidakpastian pengukuran ini dapat dilaporkan memenuhi syarat SNI/IEC 17025:2017. Nilai ketidakpastian ini dapat digunakan untuk pengujian percontohan mineral oksida lainnya yang mempunyai data konsentrasi oksida hampir sama dan preparasi pembuatan cuplikan sama dengan cuplikan sedimen sungai, seperti untuk percontohan uji mineral, tanah, felspar, granit dan zeolit.

Kata kunci: ketidakpastian, sedimen sungai, fluoresensi sinar-X, analisis, laboratorium pengujian

ABSTRACT

Testing Laboratory of Research and Development Center for Mineral and Coal Technology has developed a routine procedure for analyzing industrial minerals by X-ray fluorescence (XRF) techniques. The reported analytical figures should fulfill the requirement of Indonesian National Accreditation Body (KAN) according to SNI 19-17025:2000 point 5.10 reporting results. This paper describes the quantifying uncertainty in the analytical measurement using XRF technique for stream sediment mineral analysis. The uncertainty sources may occur during sample preparation, such as weighing, sample fusing, counting element intensities, making a calibration curve and others.

Results of uncertainty measurements by the XRF technique are: SiO₂ 2.05%, Al₂O₃ 0.62%, Fe₂O₃ 0.58%, TiO₂ 0.031%, MgO 0.091%, CaO 0.12%, Na₂O 0.099%, K₂O 0.13%, P₂O₅ 0.012%, MnO 0.029%, As₂O₃ 0.002%, BaO 0.018%, CeO₂ 0.004%, Cr₂O₃ 0.002%, CuO 0.008%, NiO 0.003%, NiO 0.003% , PbO 0.004%, Rb₂O 0.006%, SO₃ 0.040%, SrO 0.002%, V₂O₅ 0.002%, Y₂O₃ 0.002%, ZnO 0.002% and ZrO₂ 0.008%. Analysis results using stream sediment application shows that the value of the uncertainty measurement fulfilled the requirement of SNI / IEC 17025: 2017. This uncertainty value can be used for testing other oxide mineral samples that have oxide concentration data and preparation for making samples nearly the same as stream sediment samples, such as for soil, feldspar, granite and zeolite mineral samples.

Keywords: uncertainty, stream sediment, X-ray fluorescence, analysis, testing laboratory

PENDAHULUAN

Dalam SNI/IEC 17025:2017 disebutkan bahwa laboratorium pengujian dan kalibrasi setiap mengeluarkan data hasil analisis dan kalibrasi harus mencantumkan nilai ketidakpastian, tidak terkecuali pengujian dengan teknik XRF. Hasil perhitungan nilai ketidakpastian pada pengujian sedimen sungai dapat disertakan pada setiap pelaporan hasil uji. Tentu saja aplikasi pengujian yang digunakan sama atau sejenis dengan material uji (kurva kalibrasi untuk setiap material uji berbeda pada aplikasi alat XRF). Pengujian menggunakan teknik XRF, terlebih dahulu perlu dibuat suatu aplikasi atau program pengujian sesuai dengan material yang akan diuji, seperti sedimen sungai, pasir kuarsa, zirkon, pasir besi, bijih mangan, logam tanah jarang/LTJ, fosfat, bijih nikel, batugamping, kapur, bauksit dan oksida-oksida lainnya serta logam. Setiap aplikasi akan berbeda pada unsur-unsur yang akan ditetapkan begitu juga kurva kalibrasinya. Apabila kurva kalibrasi untuk setiap jenis material sudah tersedia dalam aplikasi *software*, jika ada contoh rutin yang mau melakukan pengujian, analis/teknisi tinggal melakukan validasi ke CRM/standar menggunakan cuplikan CRM/standar dan dibandingkan dengan data dari sertifikat. Apabila hasil sudah memenuhi standar yang ditentukan, aplikasi tersebut dapat digunakan untuk analisis percontoh.

Pada umumnya, tujuan pengukuran adalah untuk menentukan nilai besaran ukur, sedangkan yang dimaksud dengan proses pengukuran adalah suatu proses yang meliputi penentuan spesifikasi besaran ukur, metode pengukuran dan prosedur pengukuran. Secara umum, hasil pengukuran hanya merupakan taksiran atau pendekatan nilai

besaran ukur. Oleh karena itu hasil tersebut hanya lengkap bila disertai dengan pernyataan ketidakpastian taksiran tersebut. Ketidakpastian adalah suatu parameter yang menetapkan rentang nilai yang didalamnya diperkirakan nilai benar yang diukur berada dan untuk menghitung rentang nilai tersebut dikenal sebagai pengukuran ketidakpastian (Kantastubrata, 2014; KAN, 2002). Ketidakpastian adalah ukuran sebaran yang secara layak dapat dikaitkan dengan nilai terukur yang memberikan rentang, terpusat pada nilai terukur, yang di dalam rentang tersebut terletak nilai benar dengan kemungkinan tertentu. Ketidakpastian hasil pengukuran mencerminkan kurangnya pengetahuan yang pasti tentang nilai besaran ukur. Hasil pengukuran setelah dikoreksi terhadap kesalahan sistematis masih berupa taksiran nilai besaran ukur karena masih terdapat ketidakpastian yang berasal dari pengaruh acak dan koreksi kesalahan sistematis yang tidak sempurna. Konsep ketidakpastian didasarkan kepada besaran teramati yang diperoleh dengan pengukuran. Hal ini berbeda dengan konsep ideal kesalahan yang didasarkan pada besaran yang tidak dapat diketahui. Kesalahan pengukuran terdiri dari 2 komponen, yaitu komponen acak dan sistematis. Kesalahan acak disebabkan oleh besaran berpengaruh yang tidak dapat diramalkan, stokastik terhadap waktu dan bervariasi terhadap ruang. Kesalahan sistematis disebabkan oleh besaran berpengaruh yang dapat diamati terhadap hasil pengukuran. (KAN, 2002). Nilai ketidakpastian diperoleh dari memadukan semua kesalahan yang terjadi selama melakukan pengujian. Sumber-sumber ketidakpastian dalam pengujian terjadi pada saat pemercontohan, preparasi percontoh, kalibrasi peralatan, instrumen, kesalahan *random*, kesalahan sistematis, dan personal.

Sumber informasi yang diperlukan untuk pengukuran ketidakpastian diperoleh dari spesifikasi pabrik atau sertifikat kalibrasi alat, data pustaka atau data dari *handbook*, *logbook* laboratorium atau validasi metode (Kantasubrata, 2014). Misal dalam perhitungan statistik untuk uji profisiensi laboratorium pengujian, suatu laboratorium yang sebelumnya mempunyai data hasil analisis yang tidak masuk dalam *range* (*outlier*), setelah memberikan nilai ketidakpastian laboratorium tersebut datanya menjadi masuk ke dalam *range*. Dalam era pasar global metode untuk mengevaluasi dan menyatakan ketidakpastian harus dapat diterima di dunia sehingga data pengukuran yang dilakukan dapat dibandingkan dengan mudah. Ketidakpastian yang dihitung pada tulisan ini disesuaikan dengan Pedoman Evaluasi dan Pelaporan Ketidakpastian Pengukuran, KAN DP.01.23 (KAN, 2002).

Data hasil perhitungan ketidakpastian pengukuran yang diperoleh dapat digunakan dalam analisis rutin untuk percontoh mineral: batuan, tanah, felspar, granit dan oksida-oksida lainnya yang berada pada range CRM yang digunakan pada pembuatan kurva kalibrasi dan juga percontoh yang dapat larut pada *flux* 5:1 (LiBO_2).

METODE

Dalam melakukan analisis percontoh sedimen sungai dengan teknik XRF spektrometri, dilakukan tahapan-tahapan pengujian:

- a. Penimbangan percontoh;
- b. Penyediaan cuplikan percontoh. Tahapan penyediaan cuplikan percontoh ini terdiri dari peleburan, pengamatan cacahan *count-rate* unsur yang dianalisis dan perubahan signal elektrik pada data pembacaan berupa intensitas;
- c. Pembuatan kurva kalibrasi. Intensitas senyawa/unsur dalam percontoh uji disubstitusikan pada kurva kalibrasi untuk mendapatkan konsentrasi senyawa/unsur bersangkutan.

Beberapa penyebab ketidakpastian dalam tahapan pelaksanaan pengerjaan di atas adalah:

- a. Penimbangan. Ketidakpastian baku penimbangan terdiri dari linearitas

timbangan, pengulangan (*repeatability*), ketidakpastian baku gabungan dan ketidakpastian bentangan/diperluas;

- b. Penyediaan cuplikan percontoh. Terdiri dari ketidakpastian pada preparasi/penyiapan percontoh, ketidakpastian pembacaan data cacahan *count-rate* atau biasa dalam teknik spektrometri disebut *counting statistic* dan ketidakpastian peralatan yang disebabkan belum/tidak stabilnya peralatan akibat fluktuasi tegangan listrik;
- c. Ketidakpastian pada pembuatan kurva kalibrasi. Ketidakpastian ini disebabkan adanya perbedaan harga antara data aktual dan data dari pembacaan kurva kalibrasi yang diwakili dengan persamaan linear yakni $y = a + bx$.

Nilai ketidakpastian yang diakibatkan oleh penimbangan dapat dianggap sama untuk semua senyawa yang terdapat dalam percontoh yang dianalisis. Ketidakpastian *counting statistic* dipengaruhi oleh waktu radiasi sinar-X terhadap percontoh dalam detik, sedangkan ketidakpastian peralatan sangat dipengaruhi alat yang digunakan seperti jenis kristal pengurai, detektor yang dipakai, tekanan vakum dan kestabilan peralatan elektronik (Sumadi dan Rohayati, 2003).

Seperangkat spektrometer fluoresensi sinar-X seri *sequential wavelength dispersive* (WDXRF) tipe ZSX Primus IV merk Rigaku dan alat pendukung seperti timbangan analitik 4 desimal, mesin peleburan, tungku listrik (*furnace*), oven, cawan Pt/Au, cetakan Pt/Au, cawan porselin, dll. *Certified Reference materials* (CRM) sedimen sungai (GSD-1 sampai dengan GSD-7, produksi IGGE - *Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting, People's Republic of China*), MA-N (granit, produksi GIT-IWG - *Groupe International de Travail preferred designation of GIT and IWG*), GXR-1 jasperoid dan GXR-5 tanah (produksi USGS-AEG-*United States Geological Survey*, Reston) dan NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a yang diproduksi oleh *China National Analysis Center For Iron dan Steel* dan *flux* LiBO_2 merk Claisse produksi Quebec Canada merupakan bahan-bahan yang digunakan dalam studi ini.

Dalam metode pengujian kuantitatif dengan XRF, sebelumnya harus dibuat terlebih dahulu suatu aplikasi/program pengujian sesuai dengan bahan atau material yang akan diuji, penginputan unsur-unsur yang akan diuji, kadar konsentrasi CRM yang digunakan, puncak unsur yang berimpitan, metode preparasi yang digunakan, jenis dan jumlah volume *flux*, perhitungan konsentrasi CRM, pembuatan kurva kalibrasi, koreksi faktor dll. CRM yang dipergunakan pada pembuatan kurva kalibrasi adalah GSD-1 sampai dengan GSD-7, MA-N, GXR-1 dan GXR-5.

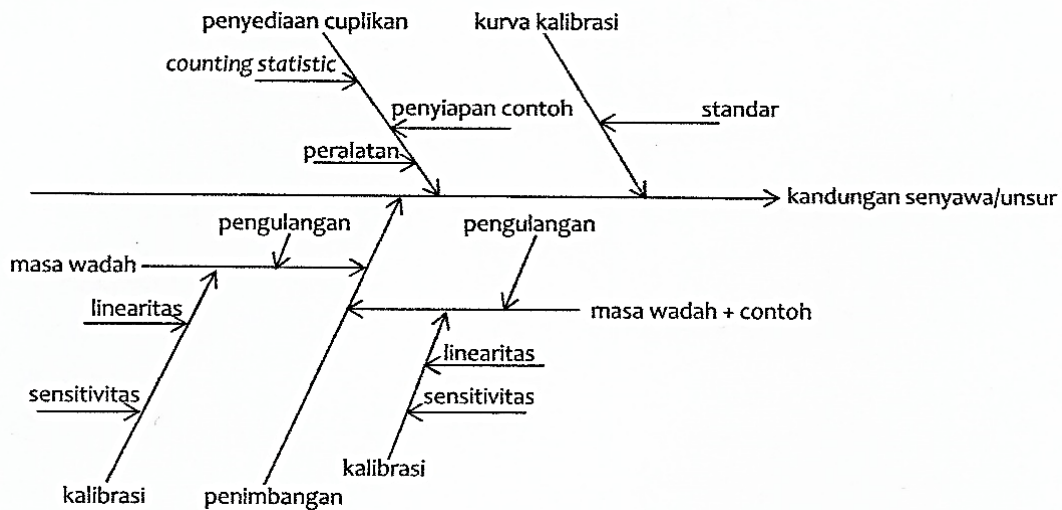
Pada perhitungan ketidakpastian ini, aplikasi atau program yang digunakan adalah sedimen sungai, yaitu untuk mengakomodasi pengujian mineral sedimen sungai, lempung, batuan dengan kandungan kadar antara: $\text{SiO}_2 = 41,50-71,28\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,63-38,17\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,47-35,74\%$, $\text{MnO} = 0,03-0,15\%$, $\text{MgO} = 0,04-4,14\%$, $\text{CaO} = 0,22-7,52\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,14-5,84\%$, $\text{K}_2\text{O} = 0,06-5,19\%$, $\text{TiO}_2 = 0,01-1,06\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,05-1,39\%$ dll. CRM yang digunakan untuk data perhitungan ketidakpastian adalah NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a. Total unsur oksida yang diuji dalam aplikasi/program sedimen sungai adalah 24 unsur oksida dan hilang pijar (HP).

Perhitungan nilai ketidakpastian hilang pijar (HP) ditetapkan dengan menggunakan metode

gravimetri dan dibuat perhitungan tersendiri, karena dalam aplikasi pengujian kadar HP dimasukkan ketika pengujian akan dilakukan.

Tahapan preparasi percontoh meliputi pemanasan serbuk CRM dalam oven selama lebih kurang 2 jam pada suhu antara 105-110°C, didiamkan selama 30 menit dalam desikator. Penimbangan *flux* LiBO_2 sebanyak 5,0000 gram dan selanjutnya dilakukan penimbangan CRM sebanyak 1,0000 gram, kemudian kedua bahan tersebut dicampurkan dalam cawan platina dan dilakukan peleburan sampai CRM/percontoh melebur sempurna dan membentuk larutan yang transparan bening, dicetak dalam cetakan platina dan didinginkan, kemudian diradiasi dengan sinar-X yang dihasilkan dari anoda rhodium pada alat XRF.

Sebelum dilakukan penentuan ketidakpastian dalam suatu metode pengujian atau pengukuran, sebelumnya harus didata terlebih dahulu faktor apa saja yang menyebabkan terjadinya kesalahan dalam metode pengujian tersebut, selanjutnya dibuat diagram tulang ikan. Dalam menentukan ketidakpastian pengujian sedimen sungai dengan teknik XRF spektrometri digambarkan dengan diagram tulang ikan seperti Gambar 1.



Gambar 1. Diagram tulang ikan pengujian XRF

Pengelompokkan faktor-faktor kesalahan ke dalam kategori komponen ketidakpastian apakah termasuk tipe A atau B. Tipe A, berdasarkan pekerjaan eksperimen dan dihitung dari rangkaian pengamatan berulang yang selanjutnya estimasi masing-masing komponen ketidakpastian sehingga ekuivalen dengan sebuah simpangan baku (s) yang disebut sebagai ketidakpastian baku (μ), tipe A adalah $\mu = s/\sqrt{n}$. Tipe B diperoleh dengan cara selain analisis statistik dari serangkaian pengamatan yang biasanya didasarkan pada justifikasi ilmiah menggunakan semua informasi relevan yang tersedia, yang dapat meliputi: data pengukuran sebelumnya, pengalaman dengan atau pengetahuan umum tentang tingkah laku dan sifat instrumen dan bahan yang relevan, spesifikasi pabrik, data yang diberikan dalam sertifikat atau laporan lainnya, ketidakpastian yang diberikan untuk data acuan yang diambil dari *data book*. Distribusi kemungkinan: *rectangular*, ketidakpastian baku diperoleh dengan membagi *semi-range* 'a' dengan $\sqrt{3}$, yaitu $\mu = a/\sqrt{3}$. Distribusi kemungkinan *triangular*, digunakan bila terdapat bukti bahwa nilai yang paling mungkin adalah nilai yang dekat dengan nilai rata-rata, lebih dekat dengan batas rentang, kemungkinan menuju nol. Ketidakpastian baku diperoleh dengan membagi *semi-range* 'a' dengan $\sqrt{6}$, yaitu $\mu = a/\sqrt{6}$. Distribusi kemungkinan bentuk-U. Distribusi ini terjadi di beberapa bidang metrologi, ketidakpastian diperoleh dengan *semi-range* 'a' dengan $\sqrt{2}$, yaitu $\mu = a/\sqrt{2}$. Distribusi Gaussian atau normal. Distribusi ini dapat digunakan bila diasumsikan untuk ketidakpastian yang menyatakan tingkat kepercayaan tertentu, 95% atau 99%. Ketidakpastian baku diperoleh dengan membagi ketidakpastian tersebut dengan faktor cakupan yang tepat berdasarkan tabel distribusi-t, yaitu $\mu = U/k$. U adalah ketidakpastian bentangan untuk tingkat kepercayaan tertentu dan k adalah faktor cakupan (KAN, 2002; Sukirno dan Taftazani, 2010; Sukirno *dkk.*, 2015; Setiati, 2018).

Perhitungan ketidakpastian baku linearitas timbangan yang diperoleh dari sertifikat adalah $\mu = a/\sqrt{3}$, karena dalam penentuan linearitas proses ini melibatkan penimbangan dua objek yang berbeda yaitu m_{tare} dan m_{gross} , maka

kontribusi ketidakpastian baku linearitas timbangan terhadap ketidakpastian baku penimbangan $\mu_2 = \sqrt{2} \times \mu$. Perhitungan pengulangan timbangan adalah: ($m_{gross} - m_{tare}$) dengan ketidakpastian baku pengulangan dihitung dengan $\mu_3 = s/\sqrt{3}$, dan untuk perhitungan ketidakpastian baku gabungan adalah $\mu_{penimbangan} = \sqrt{(\mu_2^2 + \mu_3^2)}$.

Pengerjaan penyiapan percontoh di laboratorium meliputi penimbangan, pencampuran dengan zat pelebur, peleburan dan pengamatan/perekaman intensitas pada waktu radiasi sinar-X. Pada tahap penyiapan cuplikan percontoh dan perekaman intensitas cuplikan unsur-unsur akan terjadi kesalahan-kesalahan berikut:

- (1) Kesalahan penyiapan cuplikan (*sample preparation error*);
- (2) Kesalahan peralatan (*instrumentation error*), misalnya karena alat belum stabil;
- (3) Kesalahan pencacahan (*counting statistic error*), hanya tergantung dari waktu lamanya pengukuran intensitas;
- (4) Kesalahan total yakni jumlah keseluruhan dari ketiga kesalahan di atas.

Untuk menghitung/mengukur kesalahan-kesalahan di atas, dibuat 2 percobaan. Percobaan pertama, disiapkan 10 cuplikan dari percontoh yang sama ialah NCS DC 73312a. Setiap cuplikan diamati intensitas SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , dan P_2O_5 , dll. Pada percobaan pertama ini terdapat tiga jenis kesalahan, yakni kesalahan penyiapan percontoh (E_{sp}), kesalahan peralatan (E_{ins}) dan kesalahan pencacahan (E_{cs}). Kesalahan Total (E_{T1}) dari ketiga kesalahan ini akan mengikuti hukum propagasi yakni: $(E_{T1})^2 = (E_{sp})^2 + (E_{ins})^2 + (E_{cs})^2$.

Percobaan kedua. Salah satu dari cuplikan di atas diamati intensitas SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , dan P_2O_5 , dll. sebanyak 10 kali. Percobaan ini hanya akan memiliki dua kesalahan yakni, kesalahan peralatan (E_{ins}) dan kesalahan pencacahan (E_{cs}). Kesalahan Total (E_{T2}) dari kedua kesalahan ini akan mengikuti hukum propagasi yakni: $(E_{T2})^2 = (E_{ins})^2 + (E_{cs})^2$. Kesalahan total dihitung dengan rumus: $(E_T) = \sqrt{[\sum (R - \bar{R})^2 / (n-1)]} / \bar{R}$. R ialah intensitas, \bar{R} ialah harga rata-rata intensitas sedangkan $(n-1)$ ialah harga derajat kebebasan

(degree of freedom). Sedangkan besarnya kesalahan pencacahan (E_{cs}) dapat dihitung dengan rumus: $(E_{cs}) = 1/\sqrt{(\bar{R} \times t)}$. t ialah waktu radiasi dalam detik sedangkan \bar{R} dinyatakan dalam *count per second* (cps). Dengan mensubstitusikan harga E_{cs} pada persamaan $(E_{T2})^2 = (E_{ins})^2 + (E_{cs})^2$, nilai kesalahan E_{ins} dapat dihitung. Nilai kesalahan E_{sp} dihitung dari persamaan $(E_{T1})^2 = (E_{sp})^2 + (E_{ins})^2 + (E_{cs})^2$ (Rousseau, 2001; Sumadi dan Rohayati, 2003).

Ketidakpastian Baku Gabungan

Ketidakpastian baku gabungan dari suatu pengukuran, dinotasikan dengan $\mu_c(y)$, diambil untuk mewakili taksiran simpangan baku (*estimated standard deviation*) dari hasil pengukuran yang diperoleh dengan menggabungkan ketidakpastian baku dari setiap taksiran masukan berdasarkan pendekatan deret Taylor orde satu dari model pengukuran. Metode penggabungan ketidakpastian baku ini sering disebut dengan hukum propagasi ketidakpastian. Ketidakpastian baku pada kurva kalibrasi (s) dihitung dengan rumus, $s = \sqrt{(SSR/v)}$. SSR = jumlah kuadrat residual dan v = derajat kebebasan (KAN, 2002).

Untuk pengukuran yang telah dikarakterisasi dengan baik di bawah pengendalian statistik, simpangan baku *pooled* S_p , dengan derajat kebebasan v_p berdasarkan M seri pengamatan terhadap variabel yang sama dapat tersedia. Simpangan baku *pooled* ditentukan oleh: $S_p = \sqrt{\sum v_p \times S_i / \sum v_i}$, $v_p = \sum v_i$. S_i adalah simpangan baku eksperimental dari satu seri m_i pengamatan berulang yang saling bebas dan mempunyai derajat kebebasan: $v_i = m_i - 1$ (KAN, 2002; Sumadi dan Rohayati, 2003).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Timbangan analitik yang digunakan ialah timbangan 4 desimal METTLER, tipe *single pan* AE-100 yang telah dikalibrasi oleh Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi (Lemigas) tanggal 18 Oktober 2017 dengan No. Sertifikat: SK-4518 (Lemigas, 2017). Harga penyimpangan penimbangan dari nilai beban nominal 5g = 0,08mg pada tingkat

kepercayaan 95% dengan faktor cakupan $k = 2,0$. Ketidakpastian baku linearitas timbangan adalah $\mu = 0,0462\text{mg}$. Karena dalam penentuan linearitas proses ini melibatkan penimbangan dua objek yang berbeda yaitu m_{tare} dan m_{gross} , maka kontribusi ketidakpastian baku linearitas timbangan terhadap ketidakpastian baku penimbangan $\mu_2 = 0,0653\text{mg}$.

Pengulangan timbangan dievaluasi dengan melakukan penimbangan m_{tare} dan m_{gross} secara berurutan, sebanyak 10 kali, sehingga diperoleh sepuluh nilai residual seperti terlihat pada Tabel 1. Simpangan baku residual dari sepuluh kali penimbangan ialah $5,164 \times 10^{-5}$, ketidakpastian baku dari pengulangan $u_3 = 5,164 \times 10^{-5} / \sqrt{3} = 2,981 \times 10^{-5}$. Ketidakpastian baku gabungan adalah : $u_{\text{penimbangan}} = \sqrt{(5,954 \times 10^{-10} + 3,312 \times 10^{-10})} = 3,044 \times 10^{-5} \text{ g}$.

Tabel 1. Pengulangan penimbangan m_{tare} dan m_{gross}

No.	m_{tare}	m_{gross}	Residual
1	11,6995	12,6994	0,9999
2	11,6994	12,6993	0,9999
3	11,6995	12,6995	1,0000
4	11,6995	12,6994	0,9999
5	11,6995	12,6995	1,0000
6	11,6996	12,6995	0,9999
7	11,6996	12,6995	0,9999
8	11,6995	12,6995	1,0000
9	11,6995	12,6995	1,0000
10	11,6994	12,6993	0,9999

Kesalahan total penyediaan percontoh untuk senyawa/unsur yang dianalisis ditabulasikan pada Tabel 2 yang menggambarkan kesalahan penyiapan cuplikan percontoh standar yang terdiri dari penyediaan percontoh, kesalahan *counting statistic* dan kesalahan instrumen dari percontoh uji CRM NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a dengan mempergunakan aplikasi pengujian sedimen sungai.

Dua percobaan telah dilakukan pada CRM NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a, percobaan pertama disiapkan 10 cuplikan CRM kemudian diukur intensitas untuk masing-masing unsur oksida yang diamati SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MnO , As_2O_3 ,

BaO, CeO₂, Cr₂O₃, CuO, NiO, PbO, Rb₂O, SO₃, SrO, V₂O₅, Y₂O₃, ZnO dan ZrO₂. Percobaan kedua, salah satu cuplikan percobaan pertama diukur intensitas unsur-unsur yang diamati tadi sebanyak 10 kali. Pada setiap pengukuran percontoh dikeluarkan dari dan ditempatkan kembali ke *sample holder*.

Ketidakpastian baku komponen yang memengaruhi penyediaan cuplikan percontoh, menggunakan CRM NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a, sebagai ilustrasi percontoh untuk kandungan SiO₂ dan Al₂O₃, sebagaimana pada

Tabel 3 dan 4 menunjukkan ketidakpastian baku gabungan penyediaan cuplikan percontoh (China National Analysis Center for Iron dan Steel, 2010).

Ketidakpastian baku gabungan dari CRM NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a yang dianalisis, dihitung dengan formula untuk simpangan baku *pooled* (*Sp*). Setiap unsur yang diamati dianalisis masing-masing 10 kali pengamatan dari cuplikan yang berbeda dan saling bebas, seperti terlihat pada Tabel 5.

Tabel 2. Kesalahan penyiapan cuplikan percontoh CRM sedimen sungai

CRM	Parameter	Unsur yang dianalisis								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
NCS DC 73312a	E _{cs}	0,0002	0,0006	0,0005	0,0040	0,0086	0,0028	0,0036	0,0004	
	E _{ins}	0,0009	0,0004	0,0010	0,0116	0,0275	0,0063	0,0034	0,0009	
	E _{sp}	0,0006	0,0071	0,0404	0,0086	0,2291	0,0525	0,0106	0,0064	
	E _{T1}	0,0058	0,0071	0,0404	0,0088	0,2308	0,0530	0,0117	0,0065	
			TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₃	BaO	CeO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO
	E _{cs}	0,0044	0,0088	0,0068	0,0070	0,0335	0,0298	0,0105	0,0072	
	E _{ins}	0,0043	0,0231	0,0530	0,0440	0,2524	0,1631	0,0543	0,0521	
	E _{sp}	0,0093	0,0222	0,1673	0,1141	0,0726	0,0234	0,0168	0,2278	
	E _{T1}	0,0112	0,0332	0,1757	0,1225	0,1712	0,2866	0,0527	0,2338	
			NiO	PbO	Rb ₂ O	SrO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂
	E _{cs}	0,0068	0,0058	0,0009	0,0042	0,0406	0,0017	0,0045	0,0116	
	E _{ins}	0,0352	0,0551	0,0001	0,0642	0,4803	0,0069	0,0176	0,0476	
	E _{sp}	0,7620	0,1253	0,0100	0,0582	0,2065	0,0115	0,0414	0,1555	
	E _{T1}	0,7628	0,1370	0,0102	0,0272	0,5243	0,0135	0,0453	0,1630	
	NCS DC 73313a		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
		E _{cs}	0,0002	0,0006	0,0003	0,0021	0,0033	0,0013	0,0071	0,0005
E _{ins}		0,0006	0,0008	0,0006	0,0017	0,0064	0,0014	0,0110	0,0002	
E _{sp}		0,0279	0,0382	0,0394	0,0291	0,0565	0,0647	0,0314	0,0271	
E _{T1}		0,0279	0,0282	0,0394	0,0292	0,0570	0,0648	0,0340	0,0271	
			TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₃	BaO	CeO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO
E _{cs}		0,0021	0,0043	0,0038	0,0061	0,0133	0,0277	0,0089	0,0050	
E _{ins}		0,0011	0,0083	0,0154	0,0450	0,0289	0,1498	0,0265	0,0218	
E _{sp}		0,0304	0,0268	0,3875	0,1363	0,0291	0,1977	0,0433	0,2794	
E _{T1}		0,0305	0,0284	0,3878	0,1437	0,0431	0,2496	0,0515	0,2803	
			NiO	PbO	Rb ₂ O	SrO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂
E _{cs}		0,0026	0,0048	0,0014	0,0019	0,0134	0,0022	0,0032	0,0088	
E _{ins}		0,0043	0,0334	0,0044	0,0125	0,0371	0,0132	0,0077	0,0188	
E _{sp}		0,7024	0,1923	0,0246	0,0081	0,0337	0,0070	0,0514	0,1873	
E _{T1}		0,7024	0,1952	0,0250	0,0150	0,0519	0,0151	0,0521	0,1885	

Keterangan: E_{cs} = Kesalahan *counting statistic* E_{sp} = Kesalahan penyediaan percontoh
E_{ins} = Kesalahan instrumen E_{T1} = Kesalahan total

Tabel 3. Komponen ketidakpastian baku kandungan SiO₂ dalam cuplikan percontoh CRM NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a

Tanda percontoh	Komponen	U _i	C _i (%)	U _i x C _i	(U _i x C _i) ²
NCS DC 73312a	E _{cs}	0,0002	78,12	0,0001442	2,08 x 10 ⁻⁸
	E _{in}	0,0009		0,0006491	4,21 x 10 ⁻⁷
	E _{sp}	0,0006		0,0004327	1,87 x 10 ⁻⁷
Jumlah ketidakpastian gabungan					6,29 x 10 ⁻⁷
NCS DC 73313a	E _{cs}	0,0002	72,45	0,0001449	2,10 x 10 ⁻⁸
	E _{in}	0,0006		0,0004347	1,89 x 10 ⁻⁷
	E _{sp}	0,0279		0,0202136	4,08 x 10 ⁻⁴
Jumlah ketidakpastian gabungan					0,0004082

Keterangan : U_i = Faktor kesalahan C_i = Konsentrasi unsur berdasarkan sertifikat

Tabel 4. Ketidakpastian penyediaan cuplikan percontoh

Tanda percontoh	Parameter	Kesalahan total cuplikan	Konsentrasi (%)	Ketidakpastian penyiapan cuplikan (U _{prepa})
NCS DC 73312a	SiO ₂	0,0057467	78,12	0,0044893
	Al ₂ O ₃	0,0070687	11,06	0,0007818
	Fe ₂ O ₃	0,0404519	1,53	0,0006189
	TiO ₂	0,0111575	0,18	0,0000197
	MgO	0,2308538	0,15	0,0003463
	CaO	0,0529838	0,13	0,0000689
	Na ₂ O	0,0117046	0,49	0,0000574
	K ₂ O	0,0064878	5,34	0,0003465
	P ₂ O ₅	0,0332458	0,028	0,0000091
	MnO	0,0088338	0,028	0,0000025
	As ₂ O ₃	0,1225240	0,001	0,0000011
	BaO	0,1712495	0,013	0,0000216
	CeO ₂	0,2866465	0,013	0,0000373
	Cr ₂ O ₃	0,0526840	0,004	0,0000019
	CuO	0,2338083	0,001	0,0000012
	NiO	0,7628569	0,001	0,0000046
	PbO	0,1370130	0,004	0,0000052
	Rb ₂ O	0,0101551	0,045	0,0000046
	SO ₃	0,1756727	0,019	0,0000334
	SrO	0,0272265	0,002	0,0000007
V ₂ O ₅	0,5243544	0,002	0,0000100	
Y ₂ O ₃	0,0135126	0,003	0,0000004	
ZnO	0,0452711	0,005	0,0000022	
ZrO ₂	0,1630381	0,019	0,0000313	
NCS DC 73312a	SiO ₂	0,0273379	72,45	0,0198060
	Al ₂ O ₃	0,0385104	12,45	0,0047950
	Fe ₂ O ₃	0,0402924	4,72	0,0019020
	TiO ₂	0,0343776	0,72	0,0002470
	MgO	0,0504025	0,72	0,0003630
	CaO	0,0658880	0,44	0,0002900
	Na ₂ O	0,0377690	0,39	0,0001470
	K ₂ O	0,0259914	2,87	0,0007460
	P ₂ O ₅	0,0286724	0,0976	0,0000280
	MnO	0,0298140	0,1023	0,0000305
As ₂ O ₃	0,1407007	0,0022	0,0000031	
BaO	0,0496936	0,0612	0,0000304	

Tanda percontoh	Parameter	Kesalahan total cuplikan	Konsentrasi (%)	Ketidakpastian penyiapan cuplikan (U _{prepa})
	CeO ₂	0,1543778	0,0106	0,0000164
	Cr ₂ O ₃	0,0430436	0,0070	0,0000030
	CuO	0,2771519	0,0253	0,0000701
	NiO	0,6951374	0,0025	0,0000174
	PbO	0,1782326	0,0048	0,0000086
	Rb ₂ O	0,0233355	0,0167	0,0000039
	SO ₃	0,3749339	0,0001	0,0000004
	SrO	0,0244479	0,0024	0,0000006
	V ₂ O ₅	0,0436276	0,0132	0,0000058
	Y ₂ O ₃	0,0178305	0,0037	0,0000007
	ZnO	0,0585116	0,0127	0,0000074
	ZrO ₂	0,1819123	0,0382	0,0000695

Tabel 5. Ketidakpastian baku gabungan dari CRM NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a

Parameter	Simpangan baku <i>pooled</i> (Sp)	Ketidakpastian baku gabungan (U _{pc})
SiO ₂	0,110220	0,07794
Al ₂ O ₃	0,05280	0,03734
Fe ₂ O ₃	0,03550	0,02510
TiO ₂	0,01155	0,00816
MgO	0,01883	0,01332
CaO	0,01341	0,00949
Na ₂ O	0,01018	0,00720
K ₂ O	0,02337	0,01653
P ₂ O ₅	0,00442	0,00312
MnO	0,00400	0,00283
As ₂ O ₃	0,00141	0,00100
BaO	0,00500	0,00354
CeO ₂	0,00548	0,00387
Cr ₂ O ₃	0,00158	0,00112
CuO	0,00596	0,00421
NiO	0,00354	0,00250
PbO	0,00265	0,00187
Rb ₂ O	0,00212	0,00150
SO ₃	0,00390	0,00276
SrO	0,00081	0,00057
V ₂ O ₅	0,00283	0,00200
Y ₂ O ₃	0,00074	0,00052
ZnO	0,00212	0,00150
ZrO ₂	0,00707	0,00500

Kurva Kalibrasi

Analisis kandungan senyawa/unsur dalam percontoh dengan teknik XRF dilakukan dengan mensubstitusikan besaran yang diamati (setelah terlebih dulu dikoreksi) ke dalam kurva kalibrasi. Kurva kalibrasi ini dibuat dari percontoh standar yang sejenis dengan percontoh uji dan dilakukan penyediaan percontoh, pengamatan besaran serta penggunaan parameter-parameter alat

sesuai dengan percontoh yang akan diuji, dengan menggunakan 10 jenis CRM dan masing-masing dibuat cuplikan CRM/standar dengan menggunakan metode peleburan (perbandingan 5:1), yaitu 5 bagian flux dan 1 bagian CRM/standar.

Kurva kalibrasi dalam teknik XRF linear antara kandungan senyawa (konsentrasi) terhadap intensitas bersih (*net intensity*) dalam kCps dapat

juga antara *measurement intensity* (kCps) terhadap *theoretical net intensity*. *Net intensity* ialah pembacaan setelah dikoreksi *dead time detector*, koreksi *background*, koreksi *alpha* dan koreksi *line overlap*. Fluktuasi tegangan listrik dikoreksi dengan melakukan perbandingan terhadap cuplikan monitor. Kemudian dilakukan perhitungan ketidakpastian baku penarikan

kurva kalibrasi (s) (Bertin, 1984; Sumadi, Gunawan dan Rohayati, 2004).

Tabel 6 merupakan perbandingan antara data kurva kalibrasi dengan data standar yang digunakan untuk membuat kurva kalibrasi (Govindaraju, 1989).

Tabel 6. Perbandingan data standar dan data perhitungan kurva kalibrasi

Standar	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		MgO	
	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva
GSD-1	58,43	57,996	14,83	14,845	7,35	7,365	4,14	4,189
GSD-2	69,90	69,793	15,72	15,569	1,89	1,873	0,21	0,124
GSD-3	71,28	70,677	12,04	12,137	6,51	6,670	0,70	0,718
GSD-4	52,51	52,414	15,67	15,435	5,90	5,936	1,04	1,070
GSD-5	56,36	56,671	15,37	15,316	5,86	5,847	0,98	0,856
GSD-6	61,23	61,291	14,16	14,237	5,88	5,988	3,00	2,991
GSD-7	64,63	65,501	13,44	13,860	6,49	6,824	3,06	3,173
MA-N	66,60	66,214	17,62	17,543	0,47	0,573	0,04	0,000
GXR-1	48,52	47,629	6,63	6,756	35,74	37,683	0,36	0,322
GXR-5	41,50	44,606	38,17	37,154	4,83	4,269	1,97	1,816
SSR	1,502728		0,165871		0,531422		0,008253	
v	8		8		8		8	
s	1,22586		0,407272		0,728987		0,090845	
Standar	CaO		Na ₂ O		K ₂ O		TiO ₂	
	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva
GSD-1	4,60	4,645	3,50	3,569	2,77	2,744	0,98	0,976
GSD-2	0,25	0,329	3,04	3,075	5,19	5,166	0,23	0,210
GSD-3	0,22	0,346	0,32	0,363	2,46	2,528	1,06	1,098
GSD-4	7,52	7,540	0,30	0,427	2,23	2,283	0,89	0,903
GSD-5	5,34	5,360	0,40	0,277	2,10	2,121	0,90	0,890
GSD-6	3,87	3,902	2,31	2,274	2,44	2,373	0,78	0,754
GSD-7	1,66	1,790	1,12	1,104	3,55	3,799	0,75	0,790
MA-N	0,59	0,694	5,84	5,897	3,18	3,245	0,01	0,000
GXR-1	1,34	1,345	0,07	0,016	0,06	0,000	0,06	0,039
GXR-5	1,18	1,074	1,05	0,898	1,06	0,899	0,37	0,348
SSR	0,008105		0,008763		0,013653		0,000682	
v	8		8		8		8	
s	0,090030		0,093610		0,116846		0,026119	
Standar	P ₂ O ₅		MnO		As ₂ O ₃		BaO	
	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva
GSD-1	0,34	0,336	0,12	0,122	0,0003	0,0007	0,1061	0,1005
GSD-2	0,05	0,070	0,03	0,031	0,0008	0,0042	0,0207	0,0223
GSD-3	0,14	0,158	0,05	0,053	0,0024	0,0022	0,0687	0,0648
GSD-4	0,11	0,123	0,11	0,109	0,0026	0,0021	0,0525	0,0458
GSD-5	0,14	0,152	0,15	0,153	0,0099	0,0051	0,0491	0,0458
GSD-6	0,23	0,234	0,13	0,126	0,0018	0,0040	0,0368	0,0344
GSD-7	0,19	0,201	0,09	0,038	0,0111	0,0086	0,0804	0,0886
MA-N	1,39	1,251	0,04	0,095	0,0017	0,0010	0,0047	0,0139
GXR-1	0,15	0,168	0,11	0,123	0,0033	0,0275	0,2501	0,0878
GXR-5	0,07	0,090	0,04	0,032	0,0015	0,0008	0,2233	0,2399
SSR	0,002658		0,000756		0,00007909		0,00335993	

Standar	P ₂ O ₅	MnO	As ₂ O ₃	BaO	Standar	P ₂ O ₅	MnO	As ₂ O ₃
	Std	Kurva	Std	Kurva		Std	Kurva	Std
v	8		8		8		8	
s	0,051555		0,027500		0,00889308		0,05796487	
Standar	CeO ₂		Cr ₂ O ₃		CuO		NiO	
	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva
GSD-1	0,0099	0,0124	0,0284	0,0275	0,0027	0,0041	0,0097	0,0077
GSD-2	0,0236	0,0223	0,0025	0,0022	0,0014	0,0170	0,0008	0,0025
GSD-3	0,0079	0,0095	0,0127	0,0141	0,0220	0,0132	0,0033	0,0019
GSD-4	0,0096	0,0107	0,0118	0,0127	0,0047	0,0032	0,0051	0,0051
GSD-5	0,0109	0,0138	0,0102	0,0100	0,0171	0,0135	0,0043	0,0042
GSD-6	0,0084	0,0000	0,0278	0,0291	0,0479	0,0492	0,0099	0,0105
GSD-7	0,0096	0,0184	0,0178	0,0194	0,0048	0,0016	0,0067	0,0045
MA-N	0,0001	0,0000	0,0004	0,0012	0,0175	0,0063	0,0004	0,0004
GXR-1	0,0021	0,0041	0,0018	0,0043	0,0095	0,1196	0,0052	0,0000
GXR-5	0,0048	0,0209	0,0148	0,0125	0,0443	0,0283	0,0095	0,0039
SSR	0,00005387		0,00000249		0,00160672		0,00000912	
v	8		8		8		8	
s	0,00733933		0,00157844		0,04008393		0,00301981	
Standar	PbO		SO ₃		SrO		V ₂ O ₅	
	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva
GSD-1	0,0026	0,0017	0,0250	0,3022	0,0621	0,0623	0,0216	0,0222
GSD-2	0,0034	0,0060	0,0250	0,2834	0,0033	0,0027	0,0030	0,0033
GSD-3	0,0043	0,0036	0,0499	0,0932	0,0106	0,0109	0,0214	0,0226
GSD-4	0,0032	0,0037	0,0999	0,0833	0,0168	0,0167	0,0211	0,0217
GSD-5	0,0121	0,0072	0,0999	0,0760	0,0241	0,0236	0,0195	0,0191
GSD-6	0,0029	0,0060	0,1998	0,0757	0,0315	0,0312	0,0253	0,0227
GSD-7	0,0377	0,0118	0,0499	0,0569	0,0260	0,0279	0,0171	0,0186
MA-N	0,0031	0,0018	0,0250	0,0473	0,0099	0,0100	0,0009	0,0007
GXR-1	0,0786	0,0370	0,6417	0,1795	0,0325	0,0362	0,0143	0,0109
GXR-5	0,0023	0,0015	0,0674	0,0397	0,0130	0,0114	0,0100	0,0092
SSR	0,000305696		0,047084544		0,000002592		0,000002957	
v	8		8		8		8	
s	0,017484175		0,216989732		0,001610040		0,001719573	
Standar	Rb ₂ O		Y ₂ O ₃		ZnO		ZrO ₂	
	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva	Std	Kurva
GSD-1	0,0127	0,0120	0,0029	0,0030	0,0098	0,0112	0,0419	0,0452
GSD-2	0,0514	0,0515	0,0085	0,0085	0,0055	0,0064	0,0621	0,0489
GSD-3	0,0086	0,0080	0,0028	0,0028	0,0065	0,0061	0,0297	0,0296
GSD-4	0,0142	0,0140	0,0033	0,0034	0,0126	0,0123	0,0159	0,0764
GSD-5	0,0129	0,0124	0,0033	0,0030	0,0302	0,0293	0,0297	0,0227
GSD-6	0,0117	0,0107	0,0025	0,0026	0,0179	0,0175	0,0230	0,0161
GSD-7	0,0161	0,0171	0,0030	0,0029	0,0296	0,0299	0,0219	0,0241
MA-N	0,3937	0,4259	0,0001	0,0338	0,0274	0,0268	0,0036	0,0000
GXR-1	0,0015	0,0000	0,0041	0,0004	0,0946	0,0995	0,0051	0,0126
GXR-5	0,0045	0,0028	0,0020	0,0016	0,0061	0,0060	0,0189	0,0350
SSR	0,000130634		0,000143452		0,000003557		0,000534362	
v	8		8		8		8	
s	0,011429540		0,011977135		0,001886129		0,023116280	

Ketidakpastian kurva kalibrasi dihitung dari semua titik yang membentuk kurva kalibrasi dengan tabel kontribusi seperti tercantum pada Tabel 7.

Ketidakpastian Gabungan

Ketidakpastian gabungan dalam analisis batuan sedimen sungai ini merupakan jumlah setiap elemen ketidakpastian, yakni penimbangan,

penyediaan cuplikan dan pembuatan kurva kalibrasi. Jumlah ketidakpastian gabungan ini, mengikuti hukum propagasi Tabel 8.

Gambar 2 dan 3 menunjukkan grafik kontribusi ketidakpastian dalam analisis percontoh batuan untuk analisis SiO₂ dan Fe₂O₃. Dari kedua gambar kontribusi ketidakpastian di atas, terlihat bahwa penyumbang nilai ketidakpastian terbanyak dalam proses pengujian dengan metode XRF adalah pada pembuatan kurva kalibrasi. Data untuk

perhitungan ketidakpastian kurva kalibrasi adalah membandingkan data CRM (sertifikat) dengan data CRM hasil pengujian. Kesalahan pada pembuatan kurva kalibrasi bisa dipengaruhi oleh koreksi antar unsur yang bersama-sama dilakukan dalam satu aplikasi pengujian, dan dapat juga dari penimbangan CRM/percontoh, permukaan percontoh cuplikan tidak rata, percontoh kurang homogen serta kondisi aplikasi pengukuran (*background setting, pulse height analyser (PHA) Setting, overlap setting*) pada setiap unsur.

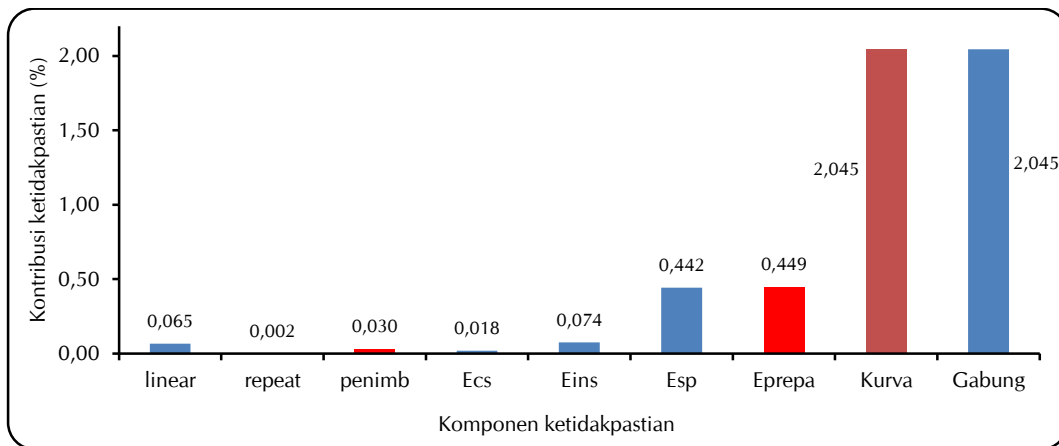
Tabel 7. Kontribusi ketidakpastian kurva kalibrasi

Senyawa	U _s	Pembagi	U _i	Σ (U _i C _i)	U _{kurva}
SiO ₂	1,225858	1,732051	0,70775	4,18252	2,0451
Al ₂ O ₃	0,407272	1,732051	0,23514	0,38480	0,6203
Fe ₂ O ₃	0,728987	1,732051	0,42088	0,34058	0,5836
TiO ₂	0,026119	1,732051	0,01508	0,00091	0,0302
MgO	0,090845	1,732051	0,05245	0,00813	0,0902
CaO	0,090030	1,732051	0,05198	0,01381	0,1175
Na ₂ O	0,093610	1,732051	0,05405	0,00970	0,0985
K ₂ O	0,116846	1,732051	0,06746	0,01689	0,1300
P ₂ O ₅	0,051555	1,732051	0,02977	0,00014	0,0118
MnO	0,027500	1,732051	0,01588	0,00084	0,0289
As ₂ O ₃	0,008893	1,732051	0,00513	0,00002	0,0013
BaO	0,057965	1,732051	0,03347	0,000299	0,0173
CeO ₂	0,007339	1,732051	0,00424	0,000004	0,0019
Cr ₂ O ₃	0,001578	1,732051	0,00091	0,000001	0,0011
CuO	0,040084	1,732051	0,02314	0,000040	0,0063
NiO	0,003020	1,732051	0,00174	0,000001	0,0010
PbO	0,017484	1,732051	0,01009	0,000015	0,0039
Rb ₂ O	0,011430	1,732051	0,00660	0,000035	0,0059
SO ₃	0,216990	1,732051	0,12528	0,001608	0,0401
SrO	0,001610	1,732051	0,00093	0,000002	0,0015
V ₂ O ₅	0,001720	1,732051	0,00099	0,000002	0,0015
Y ₂ O ₃	0,011977	1,732051	0,00692	0,000002	0,0015
ZnO	0,001886	1,732051	0,00109	0,000003	0,0016
ZrO ₂	0,023116	1,732051	0,01335	0,000034	0,0058

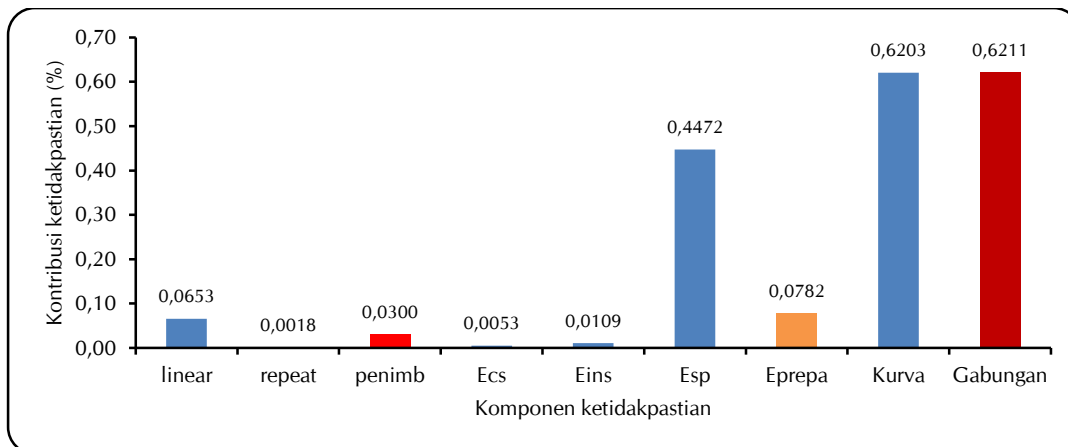
Tabel 8. Ketidakpastian analisis percontoh *stream* batuan (sedimen) dengan teknik XRF.

Parameter	Penimbangan (μ _p)	Penyediaan Cuplikan (μ _{pc})	Kurva Kalibrasi (μ _c)	μ _{gab} (%)
SiO ₂	0,00007	0,07794	2,045	2,0466
Al ₂ O ₃	0,00007	0,03734	0,6203	0,6214
Fe ₂ O ₃	0,00007	0,02510	0,5836	0,5841
TiO ₂	0,00007	0,00816	0,0302	0,0312
MgO	0,00007	0,01332	0,0902	0,0911
CaO	0,00007	0,00949	0,1175	0,1179
Na ₂ O	0,00007	0,00720	0,0985	0,0988
K ₂ O	0,00007	0,01653	0,1300	0,1310
P ₂ O ₅	0,00007	0,00312	0,0118	0,0122

Parameter	Penimbangan (μ_p)	Penyediaan Cuplikan (μ_{pc})	Kurva Kalibrasi (μ_c)	μ_{gab} (%)
MnO	0,00007	0,00283	0.0289	0,0291
As ₂ O ₃	0,00007	0,00100	0.0013	0,0017
BaO	0,00007	0,00354	0.0173	0,0176
CeO ₂	0,00007	0,00387	0.0019	0,0043
Cr ₂ O ₃	0,00007	0,00112	0.0011	0,0016
CuO	0,00007	0,00421	0.0063	0,0076
NiO	0,00007	0,00250	0.0010	0,0027
PbO	0,00007	0,00187	0.0039	0,0043
Rb ₂ O	0,00007	0,00150	0.0059	0,0061
SO ₃	0,00007	0,00276	0.0401	0,0402
SrO	0,00007	0,00057	0.0015	0,0016
V ₂ O ₅	0,00007	0,00200	0.0015	0,0025
Y ₂ O ₃	0,00007	0,00052	0.0015	0,0016
ZnO	0,00007	0,00150	0.0016	0,0022
ZrO ₂	0,00007	0,00500	0.0058	0,0077



Gambar 2. Kontribusi ketidakpastian analisis SiO₂ dalam percontoh batuan



Gambar 3. Kontribusi ketidakpastian analisis Fe₂O₃ dalam percontoh batuan

Untuk unsur-unsur dengan kadar rendah (*part per million*) kesalahan semakin besar kemungkinan dikarenakan pengenceran yang banyak yakni 5x, sehingga kesalahan semakin besar dan menyebabkan nilai ketidakpastian menjadi besar. Dalam preparasi pengujian dengan teknik XRF (1 cuplikan /CRM) dilakukan untuk semua unsur dalam satu kali pengukuran/aplikasi pengujian.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Dari hasil perhitungan nilai ketidakpastian pada pengujian sedimen sungai dengan teknik fluoresensi sinar-X (XRF), diperoleh nilai ketidakpastian gabungan sebagai berikut: kadar SiO₂ 2,05%, Al₂O₃ 0,62%, Fe₂O₃ 0,58%, TiO₂ 0,031%, MgO 0,091%, CaO 0,12%, Na₂O 0,099%, K₂O 0,13%, P₂O₅ 0,012%, MnO 0,029%, As₂O₃ 0,002%, BaO 0,018%, CeO₂ 0,004%, Cr₂O₃ 0,002%, CuO 0,008%, NiO 0,003%, PbO 0,004%, Rb₂O 0,006%, SO₃ 0,040%, SrO 0,002%, V₂O₅ 0,002%, Y₂O₃ 0,002%, ZnO 0,002% dan ZrO₂ 0,008%. Pada pelaporan hasil uji analisis rutin dengan menggunakan aplikasi pengujian sedimen sungai, nilai hasil perhitungan ketidakpastian pengukuran ini dapat dilaporkan sebagaimana dipersyaratkan dalam SNI/IEC 17025:2017.

Nilai ketidakpastian ini dapat digunakan untuk percontohan mineral oksida lainnya yang mempunyai data konsentrasi oksida hampir sama dan preparasi pembuatan cuplikan sama dengan cuplikan sedimen sungai, seperti untuk percontohan uji mineral, tanah, felpar, granit, zeolit dan lain sebagainya.

Saran

Laboratorium pengujian terutama metode XRF perlu dilengkapi dengan berbagai jenis CRM. Oleh karena metode pengujian dengan XRF dalam pembuatan satu aplikasi pengujian sejenis diperlukan *data base* berbagai kurva kalibrasi, akan lebih baik bila tersedia lebih banyak variasi CRM.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kardiwa Sumadi, M.Chem yang selalu memberikan dukungan, dan Ir. Tatang Wahyudi, M.Sc. atas bimbingan dan masukan sehingga tulisan ini dapat dihasilkan dengan baik, serta rekan-rekan di Laboratorium Fisika Mineral atas kerjasamanya dan dukungannya.

DAFTAR PUSTAKA

- Bertin, E. P. (1984) *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. 2nd Ed. New York: Plenum Press.
- China National Analysis Center for Iron dan Steel (2010) "Certificate of certified reference materials NCS DC 73312a dan NCS DC 73313a stream sediment." Beijing: China National Analysis Center For Iron dan Steel.
- Govindaraju, K. (1989) "Geostandards newsletter," *Geostandards and Geoanalytical Research*, 13(2), hal. 195–195. doi: 10.1111/j.1751-908X.1989.tb00832.x.
- KAN (2002) *Pedoman evaluasi pelaporan ketidakpastian pengukuran (DP.01.23)*. Jakarta: Komite Akreditasi Nasional.
- Kantasubrata, Y. (2014) *Diklat teknik estimasi ketidakpastian pengukuran kimia: Dasar ketidakpastian pada pengujian*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.
- Lemigas (2017) *Sertifikat kalibrasi timbangan analitik No. sertifikat: SK-4518*. Jakarta: Lemigas.
- Rousseau, R. M. (2001) "Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results," *The Rigaku Journal*, 18(2), hal. 33–47.
- Setiati, N. R. (2018) "Estimasi ketidakpastian pengukuran dan pengujian kuat tekan beton," *Jurnal Jalan Jembatan*, 23(3), hal. 1–15.
- Sukirno, S., Murniasih, S., Rosidi, R. dan Samin, S. (2015) "Evaluasi ketidakpastian pengukuran multi-unsur dalam mineral zirkon dengan metode analisis aktivasi neutron," *Eksplorium*, 36(1), hal. 45. doi: 10.17146/eksplorium.2015.36.1.2770.

- Sukirno, S. dan Taftazani, A. (2010) "Penafsiran nilai ketidakpastian analisis Fe, Ca, Zr, Ba, La, Ti dan Ce dalam cuplikan sedimen dengan metoda XRF," *Ganendra Majalah IPTEK Nuklir*, 13(1). doi: 10.17146/gnd.2010.13.1.43.
- Sumadi, K., Gunawan, G. dan Rohayati, Y. (2004) "Pengkajian pengembangan pasir besi untuk acuan standar analisis kimia," *Bahan Galian Industri*, 8(23), hal. 23–30.
- Sumadi, K. dan Rohayati, Y. (2003) "Ketidakpastian analisis bahan galian felspar dengan teknik XRF spektrometri," *Buletin Bahan Galian Industri*, 7(18), hal. 17–26.

