

PEMASTIAN VALIDITAS PENGUJIAN KADAR SENG SECARA KOMPLEKSOMETRI TERHADAP MODIFIKASI TEKNIK PREPARASI DALAM KONSENTRAT SENG SULFIDA

Validity Assurance of the Complexometric Zinc Determination Method on Modified Preparation Techniques in Zinc Sulfide Concentrate

FANNY R. EKAWANDI^{1,2*}, ARIE HARDIAN^{1**}, HERAWATI^{3**} DAN INDA MAPILIANDARI^{3**}

¹ Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Informatika, Universitas Jenderal Achmad Yani
Jl. Terusan Jend. Sudirman, Cibeer, Cimahi Selatan, Cimahi 40531, Indonesia

² Laboratorium Pengujian PT Ikova Amerta Indonesia
Jl. Raya Serpong, Pabuaran, Gunung Sindur, Bogor 16340, Indonesia

³ Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor
Jl. Pangeran Sogiri, Tanah Baru, Bogor Utara, Bogor 16154, Indonesia

Korespondensi e-mail: fre.artikel@gmail.com

* Kontributor Utama, ** Kontributor Anggota

ABSTRAK

Sfalerit adalah salah satu mineral bijih sulfida yang menjadi bahan baku konsentrat seng sulfida (ZnS). Sfalerit di alam perlu diolah melalui proses konsentrasi agar menjadi konsentrat ZnS yang tinggi nilai jual. Kadar seng (Zn) dalam konsentrat ZnS ditetapkan secara kompleksometri mengacu ISO 13658:2000 yang dimodifikasi pada tahap preparasi. Penelitian ini bertujuan untuk memastikan validitas hasil penetapan kadar Zn dalam Konsentrat ZnS metode modifikasi ISO 13658:2000 yang dilakukan oleh dua orang analis dengan parameter uji kinerja metode meliputi presisi (Ripitabilitas dan reproduibilitas), akurasi (Persen perolehan kembali dan perbandingan hasil uji terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM), dan perhitungan ketidakpastian relatif. Sampel yang digunakan yaitu *certified reference material* (CRM) O354 matriks konsentrat seng sulfida yang memiliki kadar Zn sebesar $(49,30 \pm 2,46)\%$. Hasil penetapan Zn dalam CRM O354 oleh Analisis X diperoleh rerata sebesar 49,23% dengan RSD = 0,37% dan rentang *Recovery* = (99,5-100,6)% sedangkan Analisis Y diperoleh rerata sebesar 49,03% dengan RSD = 0,64% dan rentang *Recovery* = (98,1-99,9)%. Rerata hasil penetapan Analisis X dan Analisis Y sebesar 49,13% dengan ketidakpastian gabungan diperluasnya sebesar 1,90% sehingga kadar Zn diperoleh sebesar $(49,13 \pm 1,90)\%$ maka ketidakpastian relatif (KR) diperoleh sebesar 3,87%. Kriteria minimum evaluasi kinerja metode dengan uji presisi secara ripitabilitas yaitu $RSD < 2/3CV$ Horwitz dan reproduibilitas (Uji F) yaitu $F_{hitung} < F_{tabel}$ sedangkan kriteria minimum uji akurasi dengan persen perolehan kembali yaitu *Recovery* = (98-102)% sedangkan kriteria minimum perbandingan hasil uji terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM (Uji t) yaitu $t_{hitung} < t_{tabel}$ dan kriteria dari ketidakpastian relatif (KR) yaitu $< 5\%$. Hasil evaluasi validitas penetapan Zn dalam Konsentrat ZnS menggunakan metode modifikasi ISO 13658:2000 telah memenuhi semua parameter validitas hasil uji.

Kata kunci: validitas, kompleksometri, seng (Zn), konsentrat seng sulfida (ZnS).

ABSTRACT

Sphalerite is one of the sulfide ore minerals that serves as the raw material for zinc sulfide concentrate (ZnS). Sphalerite in nature needs to be processed through a concentration process to become a high-value ZnS

concentrate. The determination of zinc (Zn) content in the ZnS concentrate is carried out using complexometric methods, referring to the modified ISO 13658:2000 method in the preparation stage. In this research, the validity of the test results was conducted using several parameters, including precision testing (repeatability and reproducibility), accuracy (recovery and test result comparison with CRM value), and measurement of relative uncertainty in Zn content determination in ZnS concentrate using the modified ISO 13658:2000 method, it is conducted by two analysts. Certified reference material (CRM) O354 with a Zn content range of $(49,30 \pm 2,46)\%$ was used as a sample in this research. Zinc content in CRM O354 by Analyst X obtained 49.30% with $RSD=0.37\%$ and range of Recovery= $(99.5-100.6)\%$, while Analyst Y obtained 49.03% with $RSD=0.64\%$ and range of Recovery= $(98.1-99.9)\%$. Mean results of the determination of Analyst X and Analyst Y is 49.13% with an uncertainty expanded by 1.90% so, Zn content is obtained at $(49,13 \pm 1,90)\%$ and the relative uncertainty is obtained at 3.87%. The minimum criteria for precision testing in terms of repeatability are $RSD < 2/3 CV$ Horwitz, and for reproducibility (F-test), $F_{test} < F_{table}$, for accuracy testing in terms of Recovery= $(98-102)\%$ and test result comparison with CRM value (t-test), $t_{test} < t_{table}$ as well as the minimum criteria for measurement of relative uncertainty $< 5\%$. Therefore, the test results of the modified ISO 13658:2000 method for Zn determination in ZnS concentrate have fulfilled all the validity parameters of the test results.

Keywords: validity, complexometry, zinc (Zn), zinc sulfide (ZnS) concentrate.

PENDAHULUAN

Konsentrat seng sulfida (ZnS) merupakan hasil dari flotasi dengan bahan baku mineral bijih sulfida. Purawardi (2020) memaparkan bahwa contoh mineral sulfida salah satunya adalah sfalerit (ZnS). Menurut Tiu dkk. (2022) sfalerit (ZnS) merupakan mineral bijih sulfida yang berkontribusi sebanyak 95% sebagai bahan baku produksi konsentrat Zn di tambang dunia. Astuti dkk. (2018) menguraikan prinsip kerja flotasi pada produksi konsentrat yaitu memisahkan mineral dari bijihnya dengan mengapungkan mineral tersebut agar terpisah dari pengotornya yang dilakukan dalam sel flotasi. Konsentrat ZnS yang diambil dari Bogor, Jawa Barat yang dianalisis Amalia, Wahyudi dan Dahlan (2018) mengandung seng (Zn) sebesar 59,0% sedangkan konsentrat ZnS yang diambil dari Provinsi Yunnan, China telah dianalisis oleh Liu dkk. (2021) mengandung Zn sebesar 52,29%. Hasil analisis Zn dalam konsentrat ZnS berdasarkan beberapa penelitian memiliki kadar yang berbeda, hal ini sangat bergantung pada proses produksi dan kebijakan setiap produsen. Kadar Zn dalam proses produksi konsentrat ZnS perlu ditetapkan. Menurut Keputusan Menteri Perdagangan Republik Indonesia Nomor 1195 Tahun 2022 tentang Harga Patokan Ekspor Atas Produk Pertambangan Yang Dikenakan Bea terdapat berbagai harga patokan ekspor (HPE) yang diatur berdasarkan kadar Zn dari konsentrat Zn yang akan diekspor sehingga penetapan kadar Zn merupakan hal utama dalam penentuan HPE.

Zn dalam konsentrat ZnS memiliki kadar yang tinggi, sehingga metode yang tepat untuk mengukur kandungan Zn dalam konsentrat ZnS adalah metode titrimetri yang mengacu pada ISO 13658:2000 Konsentrat tentang Seng Sulfida - Penetapan Kadar Seng - Pengendapan Hidroksida dan Metode Titrasi EDTA. Kekurangan metode ISO 13658:2000 yaitu memiliki banyak tahapan mulai dari preparasi hingga pengukuran sampel sehingga dilakukan modifikasi yang awalnya menggunakan teknik destruksi basah dan kering menjadi hanya menggunakan destruksi basah saja yang bertujuan untuk mengefisienkan kegiatan analisis mulai dari penggunaan sampel dan bahan kimia, penggunaan peralatan pendukung dan instrumen, serta waktu yang diperlukan untuk melakukan proses analisis sehingga didapat hasil yang valid. Pemilihan modifikasi tersebut didasari oleh penelitian Asmorowati, Sumarti dan Kristanti (2020) yang melakukan perbandingan antara hasil destruksi basah dan destruksi kering yang hasil pada penelitiannya diperoleh bahwa hasil uji destruksi basah lebih akurat dilihat dari persen perolehan kembalinya memenuhi kriteria minimumnya dibanding hasil uji destruksi kering. Bentuk modifikasi ISO 13658:2000 pada penelitian kali ini secara lengkap dapat dilihat pada Tabel 2.

Menurut Afifah, Muslihudin dan Cendekia (2021) pemastian validitas hasil pengujian dapat dilakukan secara internal melalui uji kinerja metode maupun eksternal melalui uji profisiensi. Pemastian validitas hasil pengujian diatur langsung oleh dalam SNI ISO 17025:2017 klausul 7.7.1 menyatakan bahwa

laboratorium harus memiliki prosedur untuk memantau validitas (keabsahan) hasilnya (Standar Nasional Indonesia, 2018). Penelitian ini digunakan bahan uji bersertifikat *Certified Reference Material* (CRM) O354 yang memiliki rentang nilai benar kadar Zn untuk memudahkan proses pengujian. Irzon (2018) memaparkan bahwa pemilihan CRM memiliki beberapa kriteria yang harus dipenuhi termasuk keberadaan dokumen yang menjelaskan ketertelusuran pengujian CRM, nilai ketidakpastian, tingkat homogenitas, stabilitas, dan jumlah massa yang dikeluarkan oleh lembaga terakreditasi. Bahan uji bersertifikat seperti halnya CRM yang tepat digunakan adalah yang memiliki komposisi mirip dengan sampel yang sedang diuji. Simões dkk. (2020) memaparkan penjaminan validitas metode titrimetri dapat dilakukan dengan cara menguji kinerja presisi dan akurasi metode sehingga, pada penelitian ini dilakukan pengujian presisi metode secara ripitabilitas dan reproduibilitas dan akurasi metode dengan cara persen perolehan kembali (*recovery*) dan perbandingan hasil uji terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM yang bertujuan menjamin validitas hasil pengujian dengan metode modifikasi ISO 13658:2000. Menurut Wardhani dan Utami (2020) nilai yang diperoleh dari pengukuran hanya merupakan suatu perkiraan terhadap nilai benar, sehingga pada penelitian ini dilakukan perhitungan ketidakpastian pengukuran gabungan diperluas yang diperoleh dari semua penyumbang ketidakpastian yang memberikan kesalahan pada saat proses pengukuran. Metode modifikasi ISO 13658:2000 dikatakan terjamin validitas hasil pengujiannya apabila semua parameter uji kinerja metode memenuhi kriteria minimumnya.

METODE

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari bahan uji dan bahan kimia. Bahan uji yang digunakan yaitu bahan uji bersertifikat *Certified Reference Material* (CRM) O354. Bahan kimia yang digunakan memiliki standar untuk analisis kimia (*Pro Analysis Grade*) dengan merek Merck terdiri atas serbuk seng, amonium klorida, asam nitrat, asam klorida, asam sulfat, amonia, amonium persulfat, etanol, asam asetat glasial, bromtimol biru,

heksametilen tetramin, amonium fluorida, natrium tiosulfat pentahidrat, jingga xilenol, besi (III) nitrat nonahidrat, garam etilendiamin tetraasetat, dan merek Smartlab yaitu bromin.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam percobaan ini terdiri dari peralatan utama dan peralatan pendukung. Peralatan utama meliputi timbangan analitik dan set alat titrasi (buret, statif, dan klem). Peralatan pendukung meliputi pemanas elektrik, pemutar magnetik, kapsul pemutar magnetik, pipet volumetrik, pipet ukur, labu takar, gelas ukur, gelas kimia dengan berbagai ukuran, batang pengaduk, pipet tetes, dan kaca arloji.

Penetapan Zn dalam Konsentrat ZnS

Konsentrat ZnS dengan ukuran partikel minimal sebesar 200 mesh direaksikan dengan larutan brom, kemudian ditambahkan asam nitrat dan asam sulfat kemudian dilakukan pemanasan diatas pemanas elektrik. Filtrasi dilakukan untuk memisahkan aluminium, besi, dan mangan sebagai hidroksidanya dengan penambahan amonium hidroksida. Filtrat larutan konsentrat ZnS dilakukan penyesuaian pH sekitar 5,5 - 5,7 dengan penambahan asam klorida dan/atau amonium hidroksida yang dibantu indikator bromtimol biru. Larutan *buffer* dan *masking agent* ditambahkan ke sampel yang telah dilakukan penyesuaian pH. Zn dalam konsentrat ZnS ditentukan berdasarkan penitaran oleh larutan EDTA yang telah diketahui faktor titrasinya dengan bantuan indikator jingga xilenol sebagai penentu titik akhir titrasi. Preparasi pada blanko reagen dilakukan dengan cara menambahkan bahan kimia mengikuti seluruh proses yang dilakukan terhadap sampel konsentrat ZnS namun tanpa menggunakan sampel.

Uji Kinerja Presisi Metode

Ripitabilitas

Ripitabilitas dapat dievaluasi menggunakan nilai dari *relative standard deviation* (RSD) yang dibandingkan dengan 2/3 dari *coefficient variance* (CV) *horwitz* yang dapat diperoleh menggunakan persamaan berikut:

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{2}{3} CV \text{ Horwitz} = \frac{2}{3} \times 2^{1-0,5 \log C} \dots\dots\dots(2)$$

Keterangan:

- RSD = *Relative Standard Deviation* (%)
- SD = *Standard Deviation* (%)
- \bar{x} = Rerata Hasil Pengujian (%)
- CV Horwitz = *Coefficient Variance Horwitz* (%)
- C = Fraksi Konsentrasi

Reprodusibilitas

Reprodusibilitas dapat dievaluasi menggunakan uji simultan (Uji F) yang dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$F_{maks} = \frac{(SD_1)^2}{(SD_2)^2} \dots\dots\dots(3)$$

Dengan $SD_1 > SD_2$

$$db_1 = n_1 - 1 \dots\dots\dots(4)$$

$$db_2 = n_2 - 1 \dots\dots\dots(5)$$

Keterangan:

- F_{maks} = Nilai F Hitung
- SD_1 = *Standard Deviation* Hasil Pengujian Analisis 1 (%)
- SD_2 = *Standard Deviation* Hasil Pengujian Analisis 2 (%)
- db_1 = Derajat Kebebasan Hasil Pengujian Analisis 1
- n_1 = Jumlah Pengulangan Analisis 1
- db_2 = Derajat Kebebasan Hasil Pengujian Analisis 2
- n_2 = Jumlah Pengulangan Analisis 2

Uji Kinerja Akurasi Metode

Persen Perolehan Kembali

Persen perolehan kembali dapat dievaluasi menggunakan nilai dari *Recovery* yang dapat diperoleh menggunakan persamaan berikut:

$$R = \frac{C_{Pengujian}}{C_{Sertifikat}} \times 100\% \dots\dots\dots(6)$$

Keterangan:

- R = *Recovery* (%)
- $C_{Pengujian}$ = Kadar Hasil Pengujian Aktual pada CRM (%)
- $C_{Sertifikat}$ = Kadar Acuan pada Sertifikat CRM (%)

Perbandingan Hasil Uji terhadap Nilai Benar dalam Sertifikat CRM

Perbandingan hasil uji terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM dievaluasi dengan pengujian parsial (Uji t) tunggal dapat dilakukan menggunakan persamaan berikut:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{\frac{SD}{\sqrt{n}}} \dots\dots\dots(7)$$

$$db = n - 1 \dots\dots\dots(8)$$

Keterangan:

- t = Nilai t Hitung
- \bar{x} = Rerata Hasil Pengujian (%)
- μ_0 = Nilai Benar dalam Sertifikat CRM (%)
- SD = *Standard Deviation* (%)
- n = Jumlah Pengulangan
- db = Derajat Kebebasan

Perhitungan Ketidakpastian Pengukuran

Perhitungan ketidakpastian pengukuran dilakukan dengan cara mengidentifikasi dan menggabungkan semua sumber penyumbang ketidakpastiannya baik dari proses pengukuran, formula perhitungan kadar, ataupun lainnya yang didasarkan pada cara kerja yang dilakukan. Ketidakpastian pengukuran oleh masing-masing analisis dihitung kemudian digabungkan untuk dapat ditentukan ketidakpastian diperluasnya. Perhitungan ketidakpastian tersebut dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$\mu P = CsX \times \sqrt{\left(\frac{\mu R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\mu PM}{CsX}\right)^2 + \left(\frac{\mu Vp}{Vp}\right)^2 + \left(\frac{\mu M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\mu ip}{ip}\right)^2} \dots\dots(9)$$

$$\mu Gab = \sqrt{(\mu P_1)^2 + (\mu P_2)^2} \dots\dots\dots(10)$$

$$U = \mu Gab \times k \dots\dots\dots(11)$$

$$KR = \frac{U}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(12)$$

Keterangan:

- μP = Ketidakpastian Pengukuran (%)
- CsX = Rerata Kadar Seng dalam CRM O354 Konsentrat Seng Hasil Pengukuran oleh Analisis 1 atau Analisis 2 (%)
- μR = Ketidakpastian Akurasi Metode (%)
- \bar{R} = Rerata %*Recovery* (%)
- μPM = Ketidakpastian Presisi Metode (%)
- μVp = Ketidakpastian Volume Penitar (mL)
- Vp = Rerata Penitaran Sampel (mL)

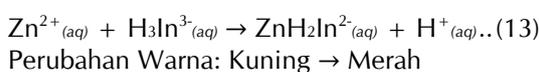
- μM = Ketidakpastian Penimbangan Sampel (g)
- \bar{M} = Rerata Penimbangan Sampel (g)
- μfp = Ketidakpastian Faktor Titrasi (g/mL)
- \bar{fp} = Rerata Faktor Titrasi (g/mL)
- μGab = Ketidakpastian Pengukuran Gabungan (%)
- μP_1 = Ketidakpastian Pengukuran Analisis 1 (%)
- μP_2 = Ketidakpastian Pengukuran Analisis 2 (%)
- U = Ketidakpastian Pengukuran Gabungan Diperluas (%)
- k = Faktor Cakupan (k = 2)
- KR = Ketidakpastian Relatif (%)
- \bar{x} = Rerata Kadar Seng dalam CRM O354 Konsentrat ZnS Hasil Pengukuran (%)

Jaminan Validitas Hasil Pengujian

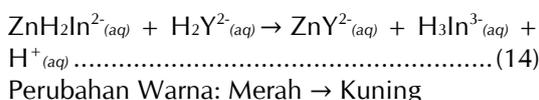
Penelitian ini digunakan bahan uji berupa *certified reference material* (CRM) dengan matriks konsentrat ZnS kode O354. Uji kinerja metode hasil modifikasi ISO 13658:2000 dilakukan terhadap CRM O354 antara lain uji presisi, uji akurasi, dan perhitungan ketidakpastian relatif. Uji presisi dilakukan secara ripitabilitas berdasarkan RSD dan reproduibilitas berdasarkan uji simultan/uji F. Uji akurasi dilakukan dengan menghitung persen perolehan kembali (*recovery*) dan perbandingan hasil uji terhadap nilai benar CRM berdasarkan uji parsial/uji t. Perhitungan ketidakpastian relatif dilakukan dengan cara menggabungkan seluruh penyumbang ketidakpastian dalam proses pengukuran. Hasil dari uji kinerja metode akan dibandingkan dengan kriteria minimumnya. Kriteria minimum uji kinerja metode modifikasi ISO 13658:2000 dalam penetapan kadar Zn dalam CRM O354 konsentrat ZnS secara kompleksometri dapat dilihat pada Tabel 1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Menurut ISO 13658:2000 pengukuran Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan metode titrimetri tepatnya kompleksometri. Zn dalam Konsentrat ZnS yang dapat diukur menggunakan ISO 13658:2000 sebesar (10 – 60)%. Menurut Adriani, Safrida dan Maulizar (2022) kompleksometri adalah salah satu teknik titrasi yang didasarkan pada pembentukan senyawa kompleks antara kation dengan zat pembentuk kompleks salah satunya dengan etilendiamin tetraasetat (EDTA). Prinsip ISO 13658:2000 dalam menentukan Zn dalam konsentrat ZnS yaitu Zn dilarutkan dalam asam (Destruksi basah) kemudian disaring untuk memisahkan filtrat dengan residu. Residu dipreparasi dan digabungkan dengan filtrat, kemudian dilakukan filtrasi untuk memisahkan aluminium, besi, dan mangan sebagai hidroksidanya dengan penambahan amonium hidroksida, kemudian dilakukan penyesuaian pH pada 5,5 – 5,7 dan ditambahkan larutan penyangga dan penopeng. Sampel kemudian dititrasi oleh larutan EDTA yang telah diketahui faktor titrasinya dengan indikator jingga xilenol. Reaksi yang terjadi pada saat indikator jingga xilenol bereaksi dengan Zn adalah sebagai berikut:



Penambahan indikator jingga xilenol pada pH sekitar 5,6 membuat warna larutan konsentrat seng sulfida (ZnS) menjadi merah. Zn dalam sampel yang telah berikatan dengan indikator kemudian dilakukan penitaran oleh standar EDTA dengan reaksi sebagai berikut:



Tabel 1. Kriteria minimum uji kinerja metode modifikasi ISO 13658:2000 penetapan kadar Zn secara kompleksometri dalam *certified reference material* (CRM) O354 konsentrat seng

Kinerja Metode	Parameter Pengujian	Kriteria Minimum	Acuan Kriteria Minimum
Presisi	Ripitabilitas (RSD)	RSD < 2/3 CV Horwitz	Rao (2018)
	Reproduibilitas (Uji F)	F Hitung < F Tabel	Miller dan Miller (2010)
Akurasi	Perolehan Kembali (<i>Recovery</i>)	<i>Recovery</i> = (98 - 102)%	AOAC International (2016)
	Perbandingan Hasil Uji terhadap Nilai Benar dalam Sertifikat CRM (Uji t)	t Hitung < t Tabel	Miller dan Miller (2010)
Ketidakpastian Relatif (KR)		KR < 5%	<i>Internal Quality Control</i>

ISO 13658:2000 menjelaskan penentuan titik akhir titrasi ditandai dengan berubahnya warna larutan dari merah menjadi kuning atau titik akhir juga dapat ditetapkan setelah hilangnya warna merah pada kasus tertentu. Penetapan kadar seng (Zn) dalam blanko dilakukan dengan cara mengikuti seluruh proses pada penetapan seng (Zn) dalam konsentrat seng sulfida (ZnS) secara kompleksometri tanpa menggunakan sampel. Pada penelitian ini dilakukan modifikasi pada proses preparasi untuk mengefektifkan dan mengefisiensikan metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS, perbandingan metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menurut ISO 13658:2000 dan ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2 menyajikan perbandingan tahapan preparasi metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan metode ISO 13658:2000 orisinal dan ISO 13658:2000 yang telah dilakukan modifikasi. Poin 2 pada bagian modifikasi ISO 13658:2000 dilakukan modifikasi penggunaan sampel Konsentrat ZnS yang awalnya menggunakan 0,5 g sampel dikurangi hingga 80% yaitu digunakan sampel sebanyak 0,1 g, hal tersebut bertujuan untuk mengurangi waktu dan penggunaan bahan kimia pada proses destruksinya sehingga dapat dimungkinkannya percepatan pada proses analisis. Poin 5 menunjukkan tidak dilakukannya destruksi kering pada residu hasil penyaringan karena hal tersebut dilakukan berdasarkan pendugaan bahwa seluruh Zn dalam konsentrat ZnS telah terdestruksi dan larut sehingga hanya menyisakan pengotor

sehingga pengotor tersebut dipisahkan dengan cara disaring agar tidak mengganggu pada proses penitaran. Dugaan tersebut dapat dibuktikan dengan membandingkan hasil pengujian Zn dalam CRM O354 konsentrat ZnS menggunakan metode modifikasi ISO 13658:2000 dengan kadar Zn sebenarnya dalam sertifikat CRM dan dikarenakan tidak dilakukannya tahapan pada poin 5 maka tahapan poin-poin selanjutnya yang harus didahului oleh poin 5 tidak dilakukan. Modifikasi metode ISO 13658:2000 tentunya secara langsung memberikan dampak positif terhadap efisiensi dan keefektifitasan untuk melakukan kegiatan analisis kadar Zn dalam konsentrat ZnS terlihat pada Tabel 2 preparasi sampel Konsentrat ZnS menurut ISO 13658:2000 perlu dilakukan dua tahap destruksi yaitu destruksi basah yang dilanjutkan dengan destruksi kering sedangkan pada metode yang telah dilakukan modifikasi cukup dilakukan destruksi basah saja. Menurut Asmorowati, Sumarti dan Kristanti (2020) teknik destruksi basah dilakukan dengan cara mereaksikan sampel dengan pereaksi asam dengan konsentrasi tinggi yang dapat dibantu proses pemanasan pada suhu rendah hingga terdekomposisi, sedangkan destruksi kering dapat dilakukan dengan cara memanaskan sampel dengan suhu tinggi untuk menghancurkan sampel. Proses destruksi yang awalnya menggunakan destruksi basah dan kering kemudian dimodifikasi hanya menggunakan destruksi basah tentunya juga secara langsung mengurangi penggunaan bahan kimia dan juga dapat mengurangi waktu dalam proses analisis.

Tabel 2. Perbandingan tahapan preparasi metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS berdasarkan ISO 13658:2000 orisinal dan ISO 13658:2000 modifikasi

No	Komponen	ISO 13658:2000	Modifikasi ISO 13658:2000
1	Penentuan Faktor Titrasi	Dilakukan	Dilakukan
2	Penggunaan Sampel	0,5 g	0,1 g
3	Destruksi Basah	Dilakukan	Dilakukan
4	Penyaringan Pertama	Dilakukan	Dilakukan
5	Destruksi Kering Residu	Dilakukan	Tidak Dilakukan
6	Penyaringan Kedua	Dilakukan	Tidak Dilakukan
7	Destruksi Basah Residu	Dilakukan	Tidak Dilakukan
8	Penyaringan Ketiga	Dilakukan	Tidak Dilakukan
9	Destruksi Kering Residu	Dilakukan	Tidak Dilakukan
10	Penyesuaian pH	Dilakukan	Dilakukan
11	Penitaran Sampel	Dilakukan	Dilakukan
12	Penitaran Blanko Reagen	Dilakukan	Dilakukan

Penetapan kadar Zn dalam konsentrat seng sulfida dengan metode modifikasi tentunya dapat digunakan apabila telah teruji dan memenuhi syarat keberterimaan pada uji kinerja dari metode tersebut. Pengujian kinerja metode yang dilakukan yaitu uji presisi berdasarkan rpitabilitas (RSD) dan reproduibilitas (Uji Simultan atau Uji F), uji akurasi berdasarkan persen perolehan kembali (*recovery*), perbandingan hasil uji antar analisis dan perbandingan hasil uji terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM (Uji Parsial atau Uji t), serta perhitungan ketidakpastian pengukuran. Parameter tersebut dapat dilakukan dengan melakukan analisis kadar Zn dalam konsentrat ZnS sebanyak tujuh kali pengulangan yang dilakukan oleh dua analisis yang berbeda menggunakan bahan uji bersertifikat *Certified Reference Material* (CRM) kode O354 yang memiliki rentang nilai benar kadar Zn dalam konsentrat seng sulfida. Komposisi yang terkandung dalam bahan uji bersertifikat *Certified Reference Material* (CRM) kode O354 dengan dijelaskan pada Tabel 3.

Tabel 3 menjelaskan komposisi dalam *Certified Reference Material* (CRM) O354 yang dikeluarkan oleh Oreas (2020) yang mana kandungan tersebut secara umum dapat ditemukan dalam konsentrat ZnS. penyusun utama dari *Certified Reference Material* (CRM) O354 adalah Zn dengan kadar 49,30% dan sulfur dengan kadar 31,36%, sedangkan unsur lainnya seperti besi (Fe), timbal (Pb), mangan (Mn), aluminium (Al), kalium (K), kalsium (Ca), barium (Ba), dan tembaga (Cu). merupakan

logam pengotor yang masih terikut pada proses produksi konsentrat seng sulfida. Bahan uji bersertifikat *Certified Reference Material* (CRM) O354 memiliki komposisi yang secara umum dapat menggambarkan kondisi sebenarnya pada hasil produksi konsentrat ZnS di dunia, maka dari itu CRM O354 dapat digunakan sebagai jaminan validitas hasil penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan metode modifikasi. Zn dalam CRM O354 memiliki kadar 49,30% dengan rentang toleransi (46,84-51,76)%, nantinya kadar tersebut dapat digunakan untuk menguji kinerja dari metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi. Perbandingan Hasil Penetapan Kadar Zn dalam CRM O354 oleh Analisis X dan Analisis Y dengan Metode Modifikasi ISO 13658:2000 dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4 menunjukkan hasil penetapan kadar Zn dalam *Certified Reference Material* (CRM) O354 yang dilakukan oleh Analisis X dan Analisis Y sebanyak masing-masing tujuh replika pada kondisi peralatan, bahan kimia, dan waktu analisis yang berbeda, sehingga dapat membandingkan kinerja metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan metode modifikasi ISO 13658:2000 dalam kondisi yang bervariasi. Hasil penetapan CRM O354 sebanyak tujuh replikat oleh Analisis X diperoleh kadar Zn berkisar (49,07 – 49,58)% dan Analisis Y kadar sengnya (Zn) berkisar (48,35 – 49,24)%. Data penetapan kadar Zn dalam CRM O354 yang dilakukan oleh Analisis X dan analisis Y dilakukan seleksi data terhadap rentang

Tabel 3. Komposisi bahan uji bersertifikat *certified reference material* (CRM) O354 dengan matriks konsentrat ZnS

No	Komposisi	Nilai Benar Sertifikat	Satuan	Rentang Toleransi	
				Batas Bawah	Batas Atas
1	Seng (Zn)	49,30	% (b/b)	46,84	51,76
2	Sulfur (S)	31,36	% (b/b)	29,87	32,92
3	Besi (Fe)	9.65	% (b/b)	9,16	10,13
4	Timbal (Pb)	1,55	% (b/b)	1,47	1,63
5	Mangan (Mn)	1,52	% (b/b)	1,45	1,60
6	Aluminium Oksida (Al ₂ O ₃)	0,74	% (b/b)	0,706	0,781
7	Kalium Oksida (K ₂ O)	0,44	% (b/b)	0,418	0,462
8	Kalsium Oksida (CaO)	0,23	% (b/b)	0,220	0,244
9	Barium (Ba)	1443	ppm	1371	1515
10	Tembaga (Cu)	1380	ppm	1311	1449

Pengujian O354 menggunakan *Oxidising Fusion XRF* kecuali Zn dengan Titrasi

Sumber: Oreas (2020)

Tabel 4. Perbandingan hasil penetapan kadar Zn dalam CRM O354 oleh analisis X dan analisis Y dengan metode modifikasi ISO 13658:2000

Pengulangan Ke-	Analisis X	Keterangan	Analisis Y	Keterangan
1	49,37%	MS	48,35%	MS
2	49,16%	MS	49,24%	MS
3	49,18%	MS	49,21%	MS
4	49,13%	MS	49,24%	MS
5	49,07%	MS	49,02%	MS
6	49,13%	MS	49,05%	MS
7	49,58%	MS	49,11%	MS
Rerata	49,23%		49,03%	
Nilai Terkecil	49,07%		48,35%	
Nilai Terbesar	49,58%		49,24%	
Rentang Kadar Zn dalam Sertifikat CRM O354 = (46,84 – 51,76)%				
Memenuhi syarat (MS) apabila nilai kadar Zn masuk dalam rentang kadar Zn dalam Sertifikat CRM O354				

toleransinya yaitu berkisar (46,84 – 51,76)% sehingga semua data hasil analisis oleh analisis X dan analisis Y dapat diterima untuk diolah dan dievaluasi kinerja dari metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan metode modifikasi ISO 13658:2000. Ratnawati, Prasetya dan Rahayu (2019) memaparkan evaluasi presisi pada pengujian kinerja metode digunakan untuk melihat ukuran kedekatan hasil penetapan yang diperoleh dari serangkaian pengukuran ulang dari sampel/bahan uji yang sama sehingga dapat mencerminkan kesalahan acak yang terjadi dari suatu metode. Ravisankar *dkk.* (2021) menjabarkan presisi dapat terbagi menjadi tiga jenis, antara lain riptabilitas, presisi intermediet, dan reproduibilitas.

Menurut He *dkk.* (2018) riptabilitas (*Test-Retest Reliability*) merupakan salah satu teknik evaluasi presisi yang menggambarkan variasi dalam pengukuran dari variabel yang sama yang diambil dalam kondisi yang serupa dan dalam periode waktu yang singkat. Manzini *dkk.* (2022) memaparkan bahwa presisi intermediet (*Inter-assay Precision*) didefinisikan sama seperti riptabilitas yaitu variasi dalam pengukuran dari variabel yang

sama, diambil dalam kondisi yang serupa dan dalam periode waktu yang singkat namun dilakukan oleh analisis yang berbeda. National Academic of Science, Engineering and Medicine (2019) menerangkan jika suatu pengukuran dilakukan di dua atau lebih laboratorium yang berbeda atau peralatan yang berbeda dalam kondisi pengukuran berbeda maka dapat pengukuran tersebut dikatakan sebagai kondisi pengukuran reproduibilitas. Penelitian kali ini dilakukan evaluasi presisi pada kinerja metode pengujian secara riptabilitas dan reproduibilitas. Kedua pengujian presisi tersebut dipilih untuk memastikan secara hasil penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan metode ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi dapat diterima kepresisiannya baik dilakukan antar pengulangannya ataupun antar hasil pengulangan pengujian dengan variasi kondisi pengukuran. Hasil evaluasi kepresisian kinerja metode penetapan kadar Zn dalam *Certified Reference Material* (CRM) O354 menggunakan metode ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi secara riptabilitas dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil evaluasi presisi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 parameter riptabilitas

Analisis	Rentang Pengujian (%)	Rerata Zn (%)	Pengulangan (n)	Standard Deviation (%)	Relative Standard Deviation (%)	2/3 CV Horwitz (%)
X	49,07 - 49,58	49,23	7	0,18	0,37	
Y	48,35 - 49,24	49,03	7	0,32	0,64	1,48

Tabel 5 menunjukkan hasil evaluasi presisi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 parameter rpitabilitas. Mula dkk. (2023) dan Rao (2018) menjelaskan evaluasi presisi dari kinerja suatu metode dapat dilakukan secara rpitabilitas yang dihitung berdasarkan RSD dan $\frac{2}{3}$ CV Horwitz menggunakan persamaan 1 dan 2 untuk masing-masing pengulangan yang dilakukan oleh setiap analis. Hasil pengujian Analisis X dengan rerata sebesar 49,23% dan *standard deviation* (SD) sebesar 0,18% diperoleh *relative standard deviation* (RSD) sebesar 0,37% dan Analisis Y dengan rerata kadar Zn dalam CRM O354 sebesar 49,03% dengan *standard deviation* (SD) sebesar 0,32%, diperoleh *relative standard deviation* (RSD) sebesar 0,64% dan nilai $\frac{2}{3}$ CV Horwitz sebesar kedua analis sebesar 1,48%. Hasil uji Zn dalam CRM O354 dengan matriks konsentrat ZnS oleh Analisis X dan Analisis Y diperoleh hasil yang bervariasi disebabkan terjadinya kesalahan acak. Faradiba (2020) menjelaskan kesalahan acak adalah kesalahan yang terjadi yang tidak dapat diprediksi satunya dapat disebabkan oleh kondisi lingkungan yang tidak terkontrol. Hasil RSD yang diperoleh berdasarkan pengujian oleh Analisis X dan Analisis Y dibandingkan dengan kriteria minimum yang telah dicantumkan pada Tabel 1 yaitu nilai RSD kurang dari pada $\frac{2}{3}$ CV Horwitz ($RSD < \frac{2}{3} CV Horwitz$) sehingga dapat disimpulkan rpitabilitas metode modifikasi ISO 13658:2000 pada penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan matriks konsentrat ZnS memberikan ketelitian hasil pengujian yang baik dilihat dari terpenuhinya kriteria minimum yang telah dipersyaratkan. Evaluasi presisi kinerja metode secara reproduibilitas terhadap hasil pengulangan penetapan oleh Analisis X dan Analisis Y dilakukan setelah melakukan evaluasi presisi kinerja metode secara rpitabilitas terhadap masing-masing hasil pengulangan penetapan oleh setiap analis. Hasil evaluasi presisi pada kinerja

metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan bahan uji bersertifikasi *Certified Reference Material* (CRM) O354 dengan metode ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi parameter reproduibilitas tersaji pada Tabel 6.

Tabel 6 menunjukkan hasil hasil evaluasi presisi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 parameter reproduibilitas. Menurut Maulana, Sunaryanto dan Situmorang (2020) evaluasi presisi dari kinerja suatu metode dapat dilakukan secara reproduibilitas dengan melakukan uji simultan (Uji F). Widana dan Muliani (2020) menjelaskan Uji F atau Uji F_{maks} Hartley dapat dihitung menggunakan persamaan 3 sampai dengan 5 yang dilakukan dengan beberapa langkah sebagai berikut:

1. Penentuan Hipotesis
 H_0 = Presisi pengujian oleh Analisis X tidak berbeda nyata dengan Analisis Y
 H_1 = Presisi pengujian oleh Analisis X berbeda nyata dengan Analisis Y
2. Perhitungan Uji Simultan (Uji F)
 $F_{Hitung} = \frac{(0,32)^2}{(0,18)^2} = 3,16$
3. Penentuan Nilai F_{Tabel}
 $F_{Tabel} = F_{\alpha; db_1; db_2} = F_{0,05; 6; 6} = 5,82$
4. Kriteria Pengujian Hipotesis
 Jika $F_{Hitung} > F_{Tabel}$ maka tolak H_0 dan terima H_1
 Jika $F_{Hitung} < F_{Tabel}$ maka terima H_0 dan tolak H_1
5. Penentuan Keputusan
 Hasil uji simultan (Uji F) diperoleh nilai F_{Hitung} sebesar 3,16 dan nilai F_{Tabel} sebesar 4,28 sehingga $F_{Hitung} < F_{Tabel}$ maka hipotesis H_0 dapat diterima yaitu kepresisian hasil pengujian oleh analisis X dan analisis Y tidak berbeda nyata.

Tabel 6. Hasil evaluasi presisi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 parameter reproduibilitas

Analis	Rerata Zn (%)	Standard Deviation (%)	Pengulangan (n)	n-1	Nilai F Hitung	Nilai F Tabel [0,05;(6,6)]
X	49,23	0,18	7	6	3,16	5,82
Y	49,03	0,32	7	6		

Hasil evaluasi presisi pada pengujian kinerja metode yang telah dimodifikasi secara reproduibilitas pada penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan metode ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi diperoleh F_{Hitung} sebesar 3,16 dan nilai F_{Tabel} sebesar 5,82 sehingga hasil uji simultan (Uji F). Hasil pengujian Analisis X dan Analisis Y memenuhi kriteria minimum yang dipersyaratkan pada Tabel 1 yaitu nilai F_{Hitung} (3,16) kurang dari pada F_{Tabel} (5,82).

Evaluasi akurasi kinerja metode dengan parameter *Recovery* terhadap masing-masing hasil pengulangan penetapan oleh setiap analisis Analisis X dan Analisis Y dilakukan setelah melakukan evaluasi presisi kinerja metode secara reproduibilitas terhadap pengulangan penetapan oleh Analisis X dan Analisis Y. Hasil evaluasi akurasi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan bahan uji bersertifikasi *Certified Reference Material* (CRM) O354 dengan metode ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi dengan parameter *Recovery* dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7 hasil evaluasi akurasi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 parameter persen perolehan kembali. Camilleri *dkk.* (2023) menjelaskan evaluasi akurasi dari kinerja suatu metode dapat dilakukan menghitung persen perolehan kembali atau biasa disebut dengan *Recovery* yang menurut Cahyadi *dkk.* (2021) nilai *Recovery* dihitung menggunakan persamaan 6. Hasil evaluasi *Recovery* Analisis X memperoleh rentang pengujian Zn sebesar (49,07 – 49,58)% dengan rentang *Recovery* sebesar (99,5 – 100,6)% dan Analisis Y memperoleh rentang pengujian Zn sebesar (48,35 – 49,24)% dengan rentang *Recovery* sebesar (98,1 – 99,9)%. Hasil uji Analisis X dan Analisis Y diperoleh nilai *Recovery* yang cenderung dibawah 100% hal tersebut dapat disebabkan karena terjadinya kesalahan sistematis. Faradiba (2020) menjelaskan kesalahan sistematis adalah kesalahan yang

tidak berubah seiring waktu tetapi kadang dapat bervariasi sesuai dengan besarnya kuantitas yang diukur, penyebab kesalahan sistematis adalah kesalahan pada proses pengamatan ataupun gangguan lingkungan. Kesalahan pengamatan mungkin terjadi pada saat destruksi konsentrat ZnS yang menyebabkan tidak maksimalnya pada proses destruksi sehingga sampel tidak terdekomposisi sempurna. Nilai *Recovery* yang diperoleh dari hasil pengujian Analisis X dan Analisis Y dibandingkan dengan kriteria minimum yang telah dicantumkan pada Tabel 1 yaitu nilai *Recovery* berada pada rentang 98% sampai dengan 102% ($98\% \leq Recovery \leq 102\%$). Hasil *Recovery* dari kedua analisis memenuhi kriteria minimum yang dipersyaratkan, sehingga dapat disimpulkan pengujian akurasi terhadap metode modifikasi ISO 13658:2000 yang digunakan untuk menentukan kadar Zn dalam CRM O354 dengan matriks konsentrat ZnS masih memberikan ketepatan hasil pengujian yang baik dilihat dari terpenuhinya kriteria minimum yang telah dipersyaratkan.

Hasil pengujian Analisis X dan Analisis Y yang telah dievaluasi berdasarkan nilai *Recovery* kemudian dibandingkan dengan nilai benar dalam sertifikat CRM untuk lebih meyakinkan penggunaan metode modifikasi ISO 13658:2000 oleh analisis yang berbeda tidak berbeda nyata dan hasil pengujian yang dihasilkan oleh metode modifikasi ISO 13658:2000 tidak berbeda nyata dengan nilai sebenarnya. Penelitian ini digunakan CRM yang memiliki nilai benar dan matriks yang sama seperti sampel yang digunakan yaitu konsentrat ZnS sehingga pada penelitian ini tidak dibandingkan antara hasil pengujian dengan metode orisinal ISO 13658:2000 dengan metode modifikasinya melainkan langsung terhadap hasil uji yang dihasilkan oleh metode modifikasi ISO 13658:2000 dengan nilai benar dalam sertifikat CRM. Hasil evaluasi perbandingan hasil uji Analisis X dan Analisis Y terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM tersaji dalam Tabel 8.

Tabel 7. Hasil evaluasi akurasi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 parameter persen perolehan kembali

Analisis	Rerata Zn (%)	Nilai Benar Sertifikat (%)	Rentang Pengujian (%)	Rentang Toleransi (%)	Rentang <i>Recovery</i>
X	49,23	49,30	49,07 - 49,58	46,84 - 51,76	(99,5 – 100,6)%
Y	49,03		48,35 - 49,24		(98,1 – 99,9)%

Tabel 8. Hasil evaluasi akurasi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 parameter perbandingan hasil uji terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM

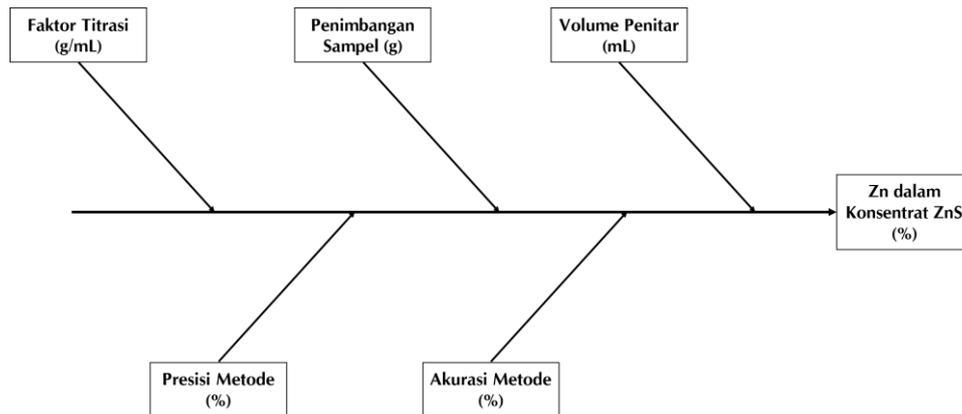
Analisis	Rerata Zn (%)	Standard Deviation (%)	Nilai Benar dalam Sertifikat (%)	Pengulangan (n)	n-1	Nilai t Hitung	Nilai t Tabel [0,05;(6)]
X	49,23	0,18	49,30	7	6	1,03	2,45
Y	49,03	0,32		7	6	2,25	

Tabel 8 menunjukkan hasil evaluasi akurasi pada kinerja metode penetapan kadar Zn dalam CRM O354 dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 parameter perbandingan hasil uji Analisis X dan Analisis Y terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM menggunakan pengujian secara parsial (Uji t). Mustafidah, Imantoyo dan Suwarsito (2020) menjelaskan perhitungan pengujian parsial (Uji t) tunggal yang dibandingkan langsung dengan satu nilai acuan yaitu kadar Zn dalam Sertifikat CRM O354 konsentrasi ZnS menggunakan persamaan 7 dan 8. Langkah pengerjaannya sama seperti pada pengujian dengan membandingkan hasil uji antar analisis X dan Y namun kali ini yang dibandingkan adalah hasil masing-masing analisis terhadap nilai benar Zn dalam sertifikat CRM O354 konsentrasi ZnS, setelah itu hasil pengujian tersebut dapat dibandingkan dengan kriteria minimum yang telah dicantumkan pada Tabel 1. Hasil evaluasi akurasi pada pengujian kinerja metode yang telah dimodifikasi dengan cara membandingkan hasil penetapan analisis X dan Y dengan nilai benar Zn dalam sertifikat CRM O354 konsentrasi ZnS menggunakan metode ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi diperoleh dengan pengujian parsial (uji t) tunggal diperoleh t_{hitung} pengujian Analisis X sebesar 1,03 dan Analisis Y sebesar 2,25 dengan nilai t_{tabel} sebesar 2,45 sehingga hasil uji parsial (Uji t) tunggal dari hasil pengujian Analisis X dan Analisis Y dengan nilai benar dalam sertifikat CRM memenuhi kriteria minimum yang dipersyaratkan pada Tabel 1 yaitu nilai t_{hitung} kurang dari pada t_{tabel} .

Menurut Rohayati (2020) hasil pengukuran hanya merupakan taksiran atau pendekatan nilai besaran ukur, oleh karenanya hasil tersebut lengkap apabila disertai dengan ketidakpastian hasil pengukuran, sehingga pada penelitian kali ini dilakukan perhitungan ketidakpastian pengukuran pada metode

modifikasi ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi. Menurut Tirta dkk. (2023) ketidakpastian pengukuran merupakan parameter yang menggambarkan sebaran data hasil pengukuran yang mana dalam kegiatan analisis kimia tidak lepas dari kesalahan atau galat, baik galat acak ataupun sistematis, sehingga menyebabkan nilai benar sukar diketahui secara pasti namun nilai benar itu dapat diyakini berada pada rentang ketidakpastian pengukuran. Burr dkk. (2021) menerangkan bahwa perhitungan dari ketidakpastian pengukuran dapat diestimasi baik dengan teknik *bottom-up* ataupun teknik *top-down*. Pada penelitian kali ini digunakan teknik *bottom-up* untuk menghitung ketidakpastian pengukuran. Sumber ketidakpastian disajikan dalam diagram tulang ikan pada Gambar 1.

Gambar 1 menunjukkan sumber ketidakpastian pengukuran pada penetapan kadar Zn dalam konsentrasi ZnS dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 antara lain ketidakpastian faktor titrasi, ketidakpastian volume penitar, ketidakpastian penimbangan sampel, ketidakpastian presisi metode, dan ketidakpastian akurasi metode. Komponen ketidakpastian tersebut dihitung, kemudian digabungkan dalam ketidakpastian pengukuran. Ketidakpastian pengukuran yang berasal dari masing-masing komponen penyumbang ketidakpastian dari Analisis X dan Analisis Y kemudian diolah untuk mengetahui ketidakpastian gabungannya sehingga dapat dihitung ketidakpastian gabungannya yang dapat dihitung menggunakan persamaan 9 sampai 11. Hasil evaluasi ketidakpastian pengukuran diperluas pada penetapan kadar Zn dalam konsentrasi ZnS berupa bahan uji bersertifikat *Certified Reference Material* (CRM) O354 menggunakan metode modifikasi ISO 13658:2000 yang dilakukan oleh Analisis X dan Analisis Y dapat dilihat pada Tabel 9.



Gambar 1. Diagram tulang ikan sumber ketidakpastian pengukuran pada penetapan kadar Zn dengan metode modifikasi ISO 13658:2000

Tabel 9. Hasil evaluasi ketidakpastian pengukuran diperluas pada penetapan kadar Zn dalam CRM O354 konsentrat seng sulfida dengan metode modifikasi ISO 13658:2000 oleh analisis X dan analisis Y

Analisis	Sumber Ketidakpastian	Nilai (x)	Satuan	Ketidakpastian (μ)	$\frac{\mu}{x}$	$(\frac{\mu}{x})^2$	$\sum (\frac{\mu}{x})^2$	μP (%)
X	Faktor Titrasi	0,0066	g/mL	4,1E-05	6,2E-03	3,8E-05		
	Penimbangan Sampel	0,1028	g	7,8E-05	7,6E-04	1,1E-04		
	Volume Penitar	7,67	mL	8,2E-02	1,1E-02	1,1E-04	1,8E-04	0,66
	Presisi Metode	49,23	%	1,8E-01	3,7E-03	1,3E-05		
	Akurasi metode	99,86	%	3,4E-01	3,4E-03	1,1E-05		
Y	Faktor Titrasi	0,0065	g/mL	1,4E-05	2,2E-03	4,6E-06		
	Penimbangan Sampel	0,1042	g	7,8E-05	7,5E-04	5,6E-07		
	Volume Penitar	7,87	mL	8,2E-02	1,0E-02	1,1E-04	1,9E-04	0,68
	Presisi Metode	49,03	%	3,2E-01	6,4E-03	4,2E-05		
	Akurasi metode	99,45	%	5,9E-01	6,0E-03	3,6E-05		
Ketidakpastian Pengukuran Gabungan, μGab (%)								0,95
Faktor Cakupan (k) pada Kepercayaan 95%								2
Ketidakpastian Pengukuran Gabungan Diperluas, U (%)								1,90
Rerata Pengukuran Zn dalam CRM O354 Analisis X dan Analisis Y, \bar{x} (%)								49,13
Pelaporan Hasil Pengujian = $\bar{x} \pm U = (49,13 \pm 1,90)\%$								

Tabel 9 memaparkan ketidakpastian pengukuran gabungan diperluas pada penetapan kadar Zn dalam konsentrat ZnS menggunakan metode ISO 13658:2000 yang telah dimodifikasi. Analisis X memperoleh ketidakpastian pengukuran sebesar 0,66% dan Analisis Y memperoleh ketidakpastian pengukuran sebesar 0,68% hasil ketidakpastian pengukuran Analisis X dan Analisis Y dikombinasikan untuk diperoleh ketidakpastian pengukuran gabungan sehingga diperoleh hasil 0,95%. Hasil ketidakpastian pengukuran gabungan perlu diperluas dengan dikalikan dengan faktor cakupan (k) yang pada selang kepercayaan 95% diperoleh nilai k=2, sehingga diperoleh ketidakpastian pengukuran gabungan diperluas hasil pengukuran Analisis X dan Analisis Y sebesar 1,90%. Menurut Tirta *dkk.*

(2023) ketidakpastian pengukuran gabungan perlu diperluas untuk memperhitungkan kesalahan yang mungkin tidak terhitung dalam perhitungan ketidakpastian pengukuran yang dilakukan, sehingga hasil pengukuran kadar Zn dalam CRM O354 oleh Analisis X dan Analisis Y sebesar $(49,13 \pm 1,90)\%$. Hasil ketidakpastian pengukuran gabungan diperluas yaitu 1,90% dibandingkan dengan rerata hasil pengujian Zn dalam CRM O354 konsentrat ZnS menggunakan metode modifikasi ISO 13658:2000 oleh Analisis X dan Analisis Y sebesar 49,13% untuk melihat besarnya ketidakpastian pengukuran gabungan diperluasnya terhadap rerata hasil pengujian yang dikenal sebagai ketidakpastian relatif (KR) menggunakan rumus persamaan 12 diperoleh sebesar 3,87%. Hasil

ketidakpastian relatif (KR) tersebut dibandingkan dengan kriteria minimum yang terlampir pada Tabel 1 yaitu ketidakpastian relatif (KR) lebih kecil dari 5% ($KR < 5\%$) sehingga hasil ketidakpastian relatifnya (KR) memenuhi kriteria minimumnya.

KESIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Validitas hasil penetapan kadar Zn secara kompleksometri dalam produk konsentrat ZnS menggunakan metode modifikasi ISO 13658:2000 dengan parameter unjuk kinerja metode presisi (Ripitabilitas dan reproduibilitas); akurasi (*Recovery* dan perbandingan hasil uji terhadap nilai benar dalam sertifikat CRM); serta perhitungan ketidakpastian relatif memenuhi seluruh kriteria minimum yang telah dipersyaratkan, sehingga metode uji ISO 13658:2000 yang dimodifikasi telah terjamin validitasnya dalam menetapkan kadar Zn dalam konsentrat ZnS.

Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya yaitu mengikuti uji banding atau uji profisiensi produk konsentrat ZnS dan menetapkan kadar sengnya (Zn) menggunakan metode modifikasi ISO 13658:2000 untuk melihat ketegaran hasil pengujiannya terhadap metode-metode pengujian lainnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada tim dosen Universitas Jenderal Achmad Yani dan tim dosen Politeknik AKA Bogor, serta Laboratorium Pengujian PT Ikova Amerta Indonesia yang telah membantu penulis hingga tersusunnya artikel ilmiah ini. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada seluruh pihak yang tidak bisa disebutkan satu-persatu atas seluruh bantuan moril ataupun materil yang diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

Adriani, A., Safrida, Y.D. dan Maulizar, I. (2022) "Penetapan kadar kalsium pada ikan tongkol segar dan asap secara kompleksometri," *Jurnal*

Sains dan Kesehatan Darussalam, 2(1), hal. 35–41. Tersedia pada: <https://doi.org/10.56690/jskd.v2i1.37>.

Afifah, D.A., Muslihudin, M.M. dan Cendekia, D. (2021) "Implementasi pengendalian kualitas akurasi dan presisi hasil analisis protein," *Jurnal Analis Farmasi*, 6(1), hal. 17–24. Tersedia pada: <https://doi.org/10.33024/jaf.v6i1.5485>.

Amalia, D., Wahyudi, T. dan Dahlan, Y. (2018) "The natures of zinc sulfide concentrates and its behavior after roasting process," *Indonesian Mining Journal*, 21(2), hal. 99–112. Tersedia pada: <https://doi.org/10.30556/imj.Vol21.No2.2018.698>.

AOAC International (2016) *Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements*. AOAC International.

Asmorowati, D.S., Sumarti, S.S. dan Kristanti, I.I. (2020) "Perbandingan metode destruksi basah dan destruksi kering untuk analisis timbal dalam tanah di sekitar laboratorium kimia FMIPA UNNES," *Indonesian Journal of Chemical Science*, 9(3), hal. 169–173. Tersedia pada: <https://doi.org/https://doi.org/10.15294/ijcs.v9i3.41521>.

Astuti, W., Isnugroho, K., Mufakhir, F.R., Herlina, U. dan Nurjanah, I. (2018) "Benefisiasi bijih emas dan perak kadar rendah menggunakan palong dan metode flotasi," *Jurnal Rekayasa Proses*, 12(2), hal. 59–67. Tersedia pada: <https://doi.org/10.22146/jrekpros.35483>.

Burr, T., Croft, S., Favalli, A., Krieger, T. dan Weaver, B. (2021) "Bottom-up and top-down uncertainty quantification for measurements," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 211, hal. 104224. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104224>.

Cahyadi, D., Susilowati, E., Arsyansyah, M., Hadiwijaya, I., Darmana, A.O., Manola, K.W. dan Desiana, R. (2021) "Validasi metoda pengujian kandungan kalsium, magnesium, dan seng dalam pelumas dengan spektrometri serapan atom (SSA) menggunakan teknik pelarutan langsung oleh xilena," *Jurnal Standardisasi*, 23(1), hal. 99–106. Tersedia pada: <https://doi.org/10.31153/js.v23i1.823>.

Camilleri, R., Stark, C., Vella, A.J., Harrison, R.M. dan Aquilina, N.J. (2023) "Validation of an optimised microwave-assisted acid digestion method for trace and ultra-trace elements in

- indoor PM2.5 by ICP-MS analysis," *Heliyon*, 9(1), hal. e12844. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e12844>.
- Faradiba (2020) "Modul 2: Kesalahan dan alat ukur," in *Buku materi pembelajaran: Metode pengukuran fisika*. Jakarta: Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Kristen Indonesia, hal. 27–53.
- He, H., Dyck, M.F., Horton, R., Li, M., Jin, H. dan Si, B. (2018) "Distributed temperature sensing for soil physical measurements and its similarity to heat pulse method," *Advances in Agronomy*, 148, hal. 173–230. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.11.003>.
- International Standard Organization (2000) *ISO 13658:2000(en) Zinc sulfide concentrates — Determination of zinc content — Hydroxide precipitation and EDTA titrimetric method*.
- Irzon, R. (2018) "Penentuan nilai komposisi acuan standar geokimia internal dengan matriks andesit dari Hargorejo, Kulon Progo," *Jurnal Standardisasi*, 20(2), hal. 107–118. Tersedia pada: <https://doi.org/10.31153/js.v20i2.690>.
- Liu, C., Zhu, X., Zhang, M., Xia, Z., Chen, M. dan Zhang, L. (2021) "Microwave absorption and roasting characteristics of zinc sulfide concentrate," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 16(6), hal. e2698. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1002/apj.2698>.
- Manzini, P., Peli, V., Rivera-Ordaz, A., Budelli, S., Barilani, M. dan Lazzari, L. (2022) "Validation of an automated cell counting method for cGMP manufacturing of human induced pluripotent stem cells," *Biotechnology Reports*, 33, hal. e00708. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2022.e00708>.
- Maulana, R., Sunaryanto, R. dan Situmorang, C. (2020) "Pengembangan metode analisis benzena, toluena, dan xylene dalam udara lingkungan kerja menggunakan in house metode di PT Unilab Perdana," *Jurnal TechLINK*, 4(1), hal. 13–18.
- Menteri Perdagangan (2022) *Keputusan Menteri Perdagangan Republik Indonesia Nomor 1195 Tahun 2022 tentang Harga patokan ekspor atas produk pertambangan yang dikenakan bea keluar*. Indonesia.
- Miller, J.N. dan Miller, J.C. (2010) *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6 ed. Edinburgh: Pearson Education Limited.
- Mula, J., Chiara, F., Manca, A., Palermi, A., Maiese, D., Cusato, J., Simiele, M., De Rosa, F.G., Di Perri, G., De Nicolò, A. dan D'Avolio, A. (2023) "Analytical validation of a novel UHPLC-MS/MS method for 19 antibiotics quantification in plasma: Implementation in a LC-MS/MS Kit," *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 163, hal. 114790. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2023.114790>.
- Mustafidah, H., Imantoyo, A. dan Suwarsito, S. (2020) "Pengembangan aplikasi uji-T satu sampel berbasis web," *JUITA: Jurnal Informatika*, 8(2), hal. 245–251. Tersedia pada: <https://doi.org/10.30595/juita.v8i2.8786>.
- National Academic of Science Engineering Medicine (2019) *Reproducibility and replicability in science*. Washington: National Academies Press.
- Oreas (2020) *Certificate of analysis for zinc concentrate (Dugald River Zinc-Lead-Silver Mine, Cloncurry, Northern Queensland, Australia)*. Victoria: Oreas Research & Exploration.
- Purawardi, I. (2020) "Sfalerit dan pirit pada endapan bijih tipe kuroko: Sebuah contoh kasus ambiguitas fase dan teknik pendugaannya dengan analisis difraksi sinar-X," *Jurnal Geologi dan Sumberdaya Mineral*, 21(2), hal. 85–91.
- Rao, T.N. (2018) "Validation of analytical methods," in *Calibration and Validation of Analytical Methods - A Sampling of Current Approaches*. InTech, hal. 131–141. Tersedia pada: <https://doi.org/10.5772/intechopen.72087>.
- Ratnawati, N.A., Prasetya, A.T. dan Rahayu, E.F. (2019) "Validasi metode pengujian logam berat timbal (Pb) dengan destruksi basah menggunakan FAAS dalam sedimen Sungai Banjir Kanal Barat Semarang," *Indonesian Journal of Chemical Science*, 8(1), hal. 60–68.
- Ravisankar, P., Pentyala, A., Sai, C.B., Hemasri, P. dan Babu, P.S. (2021) "Validation characteristics and statistics in analytical method development," *High Technology Letters*, 27(76–88).
- Rohayati, Y. (2020) "Perhitungan nilai ketidakpastian pada pengujian sedimen sungai dengan teknik fluoresensi sinar-X (XRF)," *Jurnal Teknologi Mineral dan Batubara*, 16(1), hal. 23–37. Tersedia pada: <https://doi.org/10.30556/jtmb.Vol16.No1.2020.1047>.
- Simões, G.B., Badolato, P.V. e S., Ignácio, M.D. dan Cerqueira, E.C. (2020) "Determination of zinc oxide in pharmaceutical preparations by EDTA titration: A practical class for a quantitative

- analysis course," *Journal of Chemical Education*, 97(2), hal. 522–527. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00939>.
- Standar Nasional Indonesia (2018) *SNI ISO/IEC 17025:2017 Persyaratan umum kompetensi laboratorium pengujian dan kalibrasi*. Jakarta.
- Tirta, A.P., Cahyotomo, A., Herawati, Mapiliandari, I. dan Isnainiyati, E. (2023) "Uji kinerja metode asam askorbat pada pengukuran kadar fosfat dalam air permukaan secara spektrofotometri," *Jurnal Sains Teknologi dan Lingkungan*, 9(1), hal. 1–16. Tersedia pada: <https://doi.org/https://doi.org/10.29303/jstl.v9i1.402>.
- Tiu, G., Ghorbani, Y., Jansson, N., Wanhainen, C. dan Bolin, N.-J. (2022) "Ore mineral characteristics as rate-limiting factors in sphalerite flotation: Comparison of the mineral chemistry (iron and manganese content), grain size, and liberation," *Minerals Engineering*, 185, hal. 107705. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107705>.
- Wardhani, D.S. dan Utami, D.P. (2020) "Perhitungan estimasi ketidakpastian metode pengukuran nitrit (N-NO₂) secara spektrofotometri," *Buletin Teknik Litkayasa Akuakultur*, 18(2), hal. 107–113. Tersedia pada: <https://doi.org/10.15578/blta.18.2.2020.107-113>.
- Widana, I.W. dan Muliani, P.L. (2020) *Uji persyaratan analisis*. Lumajang: Klik Media.

