

VALIDITAS HASIL PENGUJIAN KADAR TIMBAL SECARA KOMPLEKSOMETRI TERHADAP MODIFIKASI TEKNIK PREPARASI DALAM PRODUK KONSENTRAT TIMBAL SULFIDA

The Validity of Lead Content Determination Results Using Complexometric Method on Modifications of Preparation Techniques in Lead Sulfide Concentrate Products

YESAYA APRILLIANTO^{1,2*}, ARIE HARDIAN^{1**}, HERAWATI^{3**} dan ARDINA P. TIRTA^{3**}

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

² 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: yesaya.22@ki.unjani.ac.id

* Kontributor Utama, ** Kontributor Anggota

ABSTRAK

Konsentrat timbal sulfida (PbS) berasal dari mineral sulfida yaitu galena. Untuk mendapatkan konsentrat PbS, galena di alam harus diolah terlebih dahulu melalui proses konsentrasi. Kadar timbal (Pb) dalam konsentrat (PbS) ditetapkan secara kompleksometri mengacu kepada ISO 13545:2000 yang dimodifikasi pada tahapan preparasinya. Pada penelitian ini dilakukan validitas hasil pengujian menggunakan beberapa parameter meliputi uji presisi (ripitabilitas dan reproduibilitas), akurasi (nilai perolehan kembali/%recovery), dan estimasi ketidakpastian hasil pengukuran. Pada penelitian ini digunakan CRM Pb353 sebagai sampel uji yang memiliki rentang kadar Pb antara 58,20-64,33%. Dari hasil penelitian diperoleh nilai rata-rata kadar Pb dalam CRM Pb353 sebesar 61,11% untuk analis A dan 61,00% untuk analis B. Penelitian ini telah memenuhi uji presisi secara ripitabilitas (SBR 0,46% untuk analis A dan SBR 0,39% untuk analis B < 2/3 *coefficient variance* (CV) Horwitz 1,44%) dan reproduibilitas ($F_{hitung} 1,34 < F_{tabel} 4,28$ dan $P-value 0,37 >$ taraf nyata 0,05). Akurasi dengan %recovery (analis A 99,06–100,53% dan analis B 99,23–99,98%), serta estimasi ketidakpastian hasil pengukuran ($\mu_{relatif} 2,27\% < 5\%$). Hasil uji Pb secara kompleksometri dengan modifikasi teknik preparasi dalam produk konsentrat PbS telah memenuhi semua parameter validitas hasil uji.

Kata kunci: validitas hasil uji, konsentrat timbal sulfida (PbS), kompleksometri.

ABSTRACT

Lead sulfide (PbS) concentrate is derived from the sulfide mineral galena. In nature, galena must first undergo a concentration process to become PbS concentrate. The determination of lead (Pb) content in the PbS concentrate is carried out using complexometric methods, referring to the modified ISO 13545:2000 standard during the preparation stage. In this research, the validity of the test results was assessed using several parameters, including precision test (repeatability and reproducibility), accuracy (%recovery) and estimation of measurement uncertainty. Certified reference material (CRM) Pb353, with a Pb content range of 58.20-64.33% was used as a sample in this study. The results showed an average Pb content of 61.11% for analyst A and 61.00% for analyst B in CRM Pb353.

The research successfully met the precision testing requirements for repeatability (RSD 0.46% for analyst A and 0.39% for analyst B < 2/3 coefficient variance (CV) Horwitz 1.44%) and reproducibility (F-test 1.34 < F-table 4.28 and P-value 0.37 > significance level 0.05). Accuracy was also demonstrated with %recovery (analyst A 9.06–100.53% and analyst B 99.23–99.98%), as well as the estimation of measurement uncertainty ($\mu_{relative}$ 2.27% < 5%). Therefore, the determination of Pb content using complexometric methods with modified preparation techniques in the PbS concentrate ensures the validity of the results.

Keywords: validity of the result, lead sulfide concentrate (PbS), complexometry.

PENDAHULUAN

Galena merupakan mineral sulfida yang menjadi salah satu sumber logam Pb (Suryana, Milandia dan Elwadi, 2019). Salah satu produk jadi dari pengolahan galena adalah konsentrat Pb. Kadar Pb dalam konsentrat PbS harus ditetapkan sebelum konsentrat PbS diekspor. Berdasarkan Peraturan Menteri Perdagangan Republik Indonesia No. 19 tahun 2021, Konsentrat Pb yang dapat diekspor harus memiliki kadar Pb ≥ 56 % (Menteri Perdagangan Republik Indonesia, 2021).

Konsentrat PbS memiliki kadar Pb yang bervariasi. Pada penelitian sebelumnya, dilaporkan bahwa konsentrat PbS memiliki kadar Pb sebesar 50,2%, serta memiliki kandungan logam lainnya seperti seng (Zn) 2,36%, besi (Fe) 0,11%, kalsium oksida (CaO) 3,59%, silikon dioksida (SiO₂) 17,62%, aluminium oksida (Al₂O₃) 0,16% dan magnesium oksida (MgO) 0,11% (Xiao *dkk.*, 2020). Pada penelitian lain juga dilaporkan bahwa konsentrat PbS memiliki kadar Pb sebesar 66,6%, Zn 7,38%, tembaga (Cu) 0,84%, Fe 2,79%, sulfur (S) 17,62%, antimon (Sb) < 0,001%, molibdenum (Mo) 0,12% dan kobalt (Co) < 0,001% (Anugrah, Mubarak dan Amalia, 2017).

Kadar Pb dapat ditetapkan menggunakan metode absolut seperti titrimetri (International Organization for Standardization, 2010) maupun metode instrumentasi seperti spektroskopi serapan atom (SSA) (Amalia, Ramanda dan Maryono, 2017). Pada penelitian ini digunakan metode absolut yaitu kompleksometri. Metode kompleksometri digunakan karena metode ini adalah metode yang tepat untuk penetapan kadar analit yang tinggi. Metode kompleksometri yang digunakan mengacu pada ISO 13545:2000.

Kadar Pb yang ditetapkan menggunakan metode ini memiliki banyak tahapan pada

proses preparasinya, sehingga membutuhkan waktu pengerjaan yang lama.. Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi metode penetapan kadar Pb dalam PbS secara kompleksometri yang mengacu pada ISO 13545:2000. Modifikasi metode dilakukan pada tahapan preparasi, yaitu mengeliminasi tahapan penyaringan filtrat dan destruksi kering residu.

Modifikasi metode ISO 13545:2000 harus dijamin validitas hasilnya untuk melihat kinerja metode dalam memberikan hasil suatu pengujian. Menurut Egurrola, Mazabel dan Garcia (2021), validasi metode pengujian dalam menilai kinerja suatu metode dapat dilakukan dengan mengukur presisi dan akurasi dari suatu metode pengujian.

METODE

Pada penelitian ini dilaksanakan penetapan kadar Pb pada produk konsentrat PbS secara kompleksometri yang mengacu pada ISO 13545:2000 yang telah dimodifikasi, yaitu tidak dilakukannya tahapan pengukuran filtrat dan destruksi kering residu pada proses preparasi. Hal tersebut dapat mempercepat waktu penetapan kadar Pb dalam konsentrat PbS. Pengujian validitas hasil pengujian kadar Pb secara kompleksometri yang telah dimodifikasi tersebut menggunakan uji presisi (ripitabilitas dan reproduibilitas), akurasi (nilai perolehan kembali/%recovery) dan estimasi ketidakpastian hasil pengukuran.

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan terdiri dari: neraca analitik, pemanas listrik, labu takar, pipet volumetrik, dan buret. Bahan yang digunakan terdiri dari bahan uji dan bahan kimia. Bahan uji yang digunakan adalah CRM Pb 353 yang memiliki nilai benar kadar Pb sebesar 61,25% dengan rentang nilai benar 58,20-64,33%. CRM Pb353 diperoleh dari Ore Research and

Exploration Pty Ltd (OREAS) dengan matriks konsentrat Pb. Bahan kimia yang digunakan antara lain asam nitrat, asam sulfat, asam bromida, etanol, jingga xilenol, bromotimol biru, garam etilendiamin tetraasetat (EDTA), timbal (II) oksida dari Merck, bromin, ammonium asetat dan L (+) asam askorbat dari Smartlab. Semua bahan kimia yang digunakan memiliki kemurnian minimal 99% dengan standar pro analisa.

Penetapan Kadar Pb dalam Sampel Konsentrat PbS

Sampel CRM Pb353 dilarutkan dalam asam nitrat lalu ditambahkan larutan brom dan asam bromida. Pb dipisahkan dari elemen pengganggu dengan mengendapkan Pb sebagai timbal sulfat (PbSO₄) dengan penambahan asam sulfat. Endapan yang terbentuk dilarutkan dengan penambahan ammonium asetat. Jika larutan mengandung ion besi (III) larutan ditambahkan asam askorbat untuk mereduksi besi (III) menjadi besi (II). Lalu pH larutan dikondisikan pada pH 5,5-5,7 dengan penambahan ammonium hidroksida dan dibantu indikator bromotimol biru. Kadar Pb dalam konsentrat PbS ditentukan berdasarkan peniteran dengan EDTA yang telah diketahui faktor titrasinya menggunakan indikator jingga xilenol. Titik akhir titrasi ditandai dengan perubahan warna dari merah menjadi kuning.

Jaminan Keabsahan Hasil Pengujian

Uji presisi

Uji presisi dilaksanakan menggunakan dua cara, yaitu riptabilitas dan reproduibilitas. Uji presisi secara riptabilitas dilakukan dengan tujuh kali pengulangan pada penetapan sampel, lalu dihitung simpangan baku relatifnya (SBR). Nilai SBR dibandingkan dengan CV Horwitz. Nilai SBR dan 2/3 CV Horwitz dapat dihitung dengan persamaan 1 dan 2.

$$\%SBR = \frac{SB}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

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

Keterangan:

- SBR = simpangan baku relatif (%)
- SB = simpangan baku (%)
- \bar{x} = rerata hasil pengujian (%)
- CV Horwitz = *coefficient variance* Horwitz (%)
- C = fraksi konsentrasi

Uji presisi secara reproduibilitas dilaksanakan oleh dua analis berbeda dengan tujuh kali pengulangan pada penetapan sampel, lalu dilakukan uji F. Pada uji presisi ini digunakan *software* minitab sebagai pengolah data. Syarat keberterimaan uji presisi dapat dilihat pada Tabel 1.

Pengujian akurasi

Uji akurasi diukur berdasarkan nilai perolehan kembali (%*recovery*) terhadap nilai benar. Uji akurasi dilakukan seperti uji presisi secara riptabilitas yaitu dengan tujuh kali pengulangan pada penetapan sampel, lalu dihitung nilai %*recovery*.

Menurut Neupane, Arya dan Gulbahar (2022), akurasi dapat dihitung menggunakan persamaan 3. Syarat keberterimaan uji akurasi dapat dilihat pada Tabel 1.

$$Recovery (\%) = \frac{\text{Hasil pengujian}}{\text{Nilai benar}} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

Estimasi ketidakpastian pengukuran

Pada estimasi ketidakpastian pengukuran, dilakukan identifikasi terhadap seluruh sumber ketidakpastian yang berasal dari setiap rangkaian pengujian. Sumber-sumber ketidakpastian dapat dilihat pada Gambar 1.

Setelah mengidentifikasi sumber-sumber ketidakpastian, selanjutnya dilakukan perhitungan ketidakpastian dari masing-masing sumber. Ketidakpastian dari masing-masing sumber ketidakpastian dikuantifikasi sehingga menghasilkan nilai ketidakpastian gabungan. Syarat keberterimaan estimasi ketidakpastian pengukuran dapat dilihat pada Tabel 1. Ketidakpastian dari pengerjaan masing-masing analis dihitung dan digabungkan menjadi satu nilai ketidakpastian gabungan dan ditentukan ketidakpastian diperluasnya. Perhitungan estimasi ketidakpastian dihitung menggunakan persamaan 4 sampai 7.

$$\mu P = CsX \times \sqrt{\left(\frac{\mu A}{\bar{x}}\right)^2 + \left(\frac{\mu PM}{CsX}\right)^2 + \left(\frac{\mu VP}{Vp}\right)^2 + \left(\frac{\mu M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\mu f}{\bar{x}}\right)^2} \dots\dots(4)$$

$$\mu Gab = \sqrt{(\mu P_A)^2 + (\mu P_B)^2} \dots\dots\dots(5)$$

$$\mu \text{diperluas} = \mu Gab \times \text{Faktor Cakupan} \dots\dots\dots(6)$$

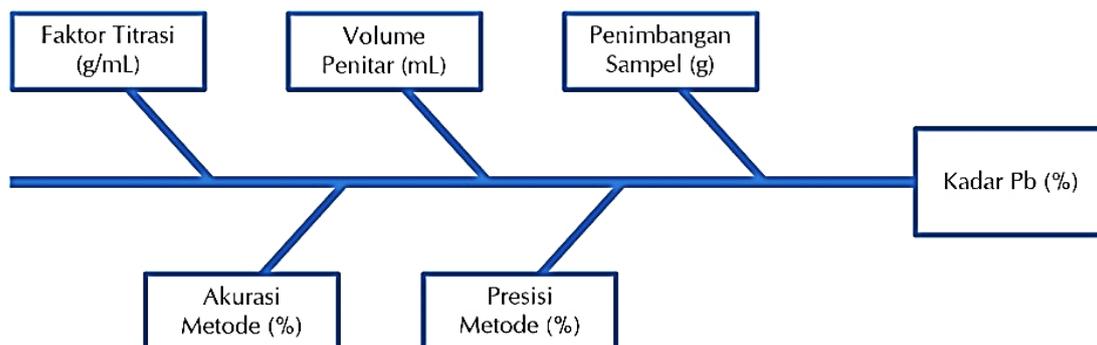
$$\mu \text{relatif} = \frac{\mu \text{diperluas}}{CsX} \times 100\% \dots\dots\dots(7)$$

Keterangan:

- CsX = rerata kadar sampel
- μA = ketidakpastian akurasi metode

Tabel 1. Syarat keberterimaan uji presisi, akurasi dan estimasi ketidakpastian pengukuran

Parameter	Bahan Uji	Pengulangan (n)	Syarat Keberterimaan	Acuan
Presisi	Ripitabilitas		%SBR < 2/3 CV Horwitz	Juliasih <i>dkk.</i> (2021)
	Reproduksibilitas	CRM	n = 7 $F_{hitung} < F_{tabel}$ atau $P\ value > taraf\ nyata\ (\alpha)$	Miller dan Miller (2010)
Akurasi	%Recovery	CRM	n = 7 %Recovery = 98-102%	AOAC International (2016)
Estimasi ketidakpastian pengukuran	-	-	$\mu_{relatif} < 5\%$	Internal Laboratorium



Gambar 1. Diagram tulang ikan penetapan kadar Pb dalam konsentrat PbS

- \bar{r} = rerata akurasi pengujian
- μ_{PM} = ketidakpastian presisi metode
- μ_{Vp} = ketidakpastian volume penitar
- V_p = rerata volume penitar
- μ_M = ketidakpastian penimbangan sampel
- M = rerata massa sampel
- μ_f = ketidakpastian faktor titrasi
- f = rerata faktor titrasi
- μ_{PA} = ketidakpastian pengukuran analisis A
- μ_{PB} = ketidakpastian pengukuran analisis B
- μ_{Gab} = ketidakpastian gabungan
- $\mu_{diperluas}$ = ketidakpastian diperluas
- $\mu_{relatif}$ = ketidakpastian relatif

mempunyai rentang nilai benar pada sertifikat untuk memastikan bahwa tahapan yang dihilangkan tidak berpengaruh signifikan terhadap hasil pengujian Pb dalam konsentrat PbS.

Preparasi sampel dilaksanakan dengan cara mendestruksi sampel terlebih dahulu. Terdapat dua jenis destruksi, destruksi basah dan destruksi kering. Pada penelitian ini digunakan destruksi basah. Destruksi basah merupakan penguraian sampel dengan cara melarutkannya dalam asam-asam kuat (Faqihuddin dan Ubaydillah, 2021).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan pengujian kadar Pb pada produk konsentrat PbS secara kompleksometri. Penetapan kadar Pb ini mengacu pada ISO 13545:2000 yang telah dimodifikasi. Bagian yang dimodifikasi dari ISO 13545:2000 dapat dilihat pada Tabel 2.

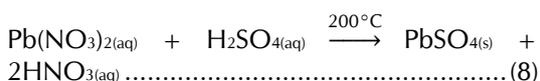
Terdapat dua tahapan yang tidak dilakukan yaitu tahap 7 dan 8. Pada penelitian ini hasil pengujian metode modifikasi langsung dibandingkan dengan nilai sebenarnya pada CRM Pb353. CRM Pb353 digunakan karena

Sampel konsentrat PbS dilarutkan dengan penambahan asam nitrat dan larutan brom. Reaksi yang terjadi saat penambahan larutan brom adalah reaksi adisi atau larutan brom akan mengadisi ikatan rangkap, hal ini disebut juga brominasi (Usman, 2021). Pada tahapan ini ikatan kompleks dalam sampel konsentrat PbS akan teradisi oleh larutan brom. Kandungan konsentrat PbS juga mengandung logam selain timbal seperti arsen, antimon, dan logam lainnya (Megaloudi *dkk.*, 2021). Kandungan logam seperti arsen, antimon dan timah pada sampel konsentrat (PbS) dieliminasi dengan penambahan asam bromida.

Tabel 2. Perbandingan metode ISO 13545:2000 dengan modifikasi ISO 13545:2000

No	Komponen	Metode	
		ISO 13545:2000	Modifikasi ISO 13545:2000
1	Penentuan faktor titrasi	Dilakukan	Dilakukan
2	Penggunaan sampel	(0,25-0,5) g	(0,25-0,5) g
3	Penetapan blangko	Dilakukan	Dilakukan
4	Destruksi basah sampel	Dilakukan	Dilakukan
5	Pengendapan Pb sebagai PbSO ₄	Dilakukan	Dilakukan
6	Penyaringan	Dilakukan	Dilakukan
7	Perlakuan pada filtrat	Dilakukan	Tidak dilakukan
8	Destruksi kering residu	Dilakukan	Tidak dilakukan
9	Pelarutan endapan PbSO ₄	Dilakukan	Dilakukan
10	Penyesuaian pH larutan Pb	Dilakukan	Dilakukan
11	Titrasi sampel	Dilakukan	Dilakukan

Sampel yang telah selesai didestruksi, selanjutnya diendapkan sebagai timbal sulfat (PbSO₄) melalui penambahan asam sulfat dengan bantuan etanol. Hal ini bertujuan untuk memisahkan Pb dari elemen pengganggu lainnya. Adapun reaksi pengendapan Pb oleh asam sulfat ditunjukkan dalam persamaan (8). Pengendapan Pb ditandai dengan terbentuknya endapan putih khas timbal sulfat (PbSO₄).



Setelah pengendapan terbentuk sempurna, endapan Pb kemudian disaring dan dipisahkan dengan pelarutnya. Setelah proses penyaringan, jika pada metode orisinal ISO 13545:2000 filtrat yang diperoleh digunakan kembali untuk pengukuran, namun pada metode modifikasi ini filtrat yang diperoleh tidak mendapatkan perlakuan apapun dan tidak digunakan kembali. Endapan PbSO₄ yang terdapat pada kertas saring dilarutkan dalam gelas piala bersamaan dengan kertas saringnya dengan penambahan ammonium asetat dan juga asam askorbat untuk mereduksi Fe (III) menjadi Fe (II). Pada larutan dilakukan penyesuaian pH antara 5,5-5,7 dengan penambahan larutan ammonium hidroksida dibantu indikator bromotimol biru. Indikator bromotimol biru digunakan karena memiliki perubahan warna pada rentang pH tersebut. Jika pH dibawah 5 warna larutan akan berubah menjadi kuning, jika pH berada pada rentang 5-6 akan berwarna kehijauan dan jika pH diatas 6 akan berwarna biru (Nuraini dkk., 2019).

Pb dalam konsentrat PbS ditentukan berdasarkan peniteran dengan EDTA yang telah diketahui faktor titrasinya yang merupakan

perbandingan reaksi antara Pb murni dengan larutan EDTA. Titrasi dilakukan dengan bantuan indikator jingga xilenol. Reaksi pada proses peniteran sampel dengan standar EDTA ditunjukkan dalam persamaan (9).



Penambahan indikator jingga xilenol pada rentang pH 5,5-5,7 membuat warna larutan konsentrat PbS menjadi merah. Kemudian dilakukan peniteran oleh standar EDTA dengan reaksi sesuai persamaan (10).



Titik akhir titrasi tercapai ketika adanya perubahan warna larutan dari merah menjadi kuning. Penetapan kadar Pb dalam blangko dilakukan dengan cara mengikuti seluruh proses pada penetapan Pb dalam konsentrat PbS secara kompleksometri tanpa menggunakan sampel.

CRM Pb353 digunakan sebagai sampel uji karena memiliki matriks yang serupa dengan konsentrat PbS yang diproduksi di tambang. Komposisi CRM Pb353 dapat dilihat pada Tabel 3. CRM yang paling sesuai untuk suatu pengujian adalah CRM yang memiliki kandungan atau matriks yang sama dengan matriks sampel yang akan diuji (Irzon, 2018). Kandungan yang sesuai dengan sampel asli dapat memberikan hasil yang representatif ketika metode yang sama diaplikasikan pada sampel konsentrat PbS.

Pada Tabel 3 dapat dilihat bahwa CRM Pb353 memiliki kadar Pb sebesar 61,26% dengan rentang nilai benar antara 58,20 - 64,33%.

Pengujian kadar Pb sampel uji dilakukan sebanyak tujuh kali pengulangan oleh dua analisis yang berbeda (analisis A dan B) menggunakan metode ISO 13545:2000. Perbandingan hasil pengujian kadar Pb dalam sampel uji oleh analisis A dan B dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 3. Komposisi CRM Pb353

No	Komposisi	Nilai Benar Sertifikat	Rentang Nilai Benar	
			Batas Bawah	Batas Atas
1	Pb (%)	61,26	58,20	64,33
2	S (%)	16,08	15,28	16,88
3	Fe (%)	5,44	5,17	5,71
4	SiO ₂ (%)	5,14	4,88	5,39
5	Zn (%)	4,14	3,93	4,34
6	Mg (%)	0,704	0,668	0,739
7	Cu (%)	0,312	0,297	0,328
8	Ca (%)	0,255	0,242	0,268
9	Al (%)	0,206	0,196	0,217
10	Sb (ppm)	1827	1736	1919
11	Co (ppm)	169	160	177
12	Mo (ppm)	18,4	17,5	19,3

Sumber: Kandungan CRM Pb353 (Ore Research and Exploration, 2020)

Tabel 4. Perbandingan hasil pengujian kadar Pb dalam CRM Pb353 oleh analisis A dan B

Pengulangan	Analisis A Analisis B	
	Kadar Pb (%)	
1	61,25	61,04
2	61,05	61,21
3	61,17	61,03
4	60,95	60,79
5	60,69	61,09
6	61,59	60,57
7	61,04	61,25
Rerata	61,11	61,00
Rerata kadar A dan B	61,05	
Kadar terkecil	60,69	60,57
Kadar terbesar	61,59	61,25

Jaminan Keabsahan Hasil Pengujian

Uji presisi

Presisi merupakan ukuran kedekatan hasil pengukuran yang berasal dari pengukuran berulang yang diambil dari objek yang sama (Plant dan Hanisch, 2020). Terdapat dua jenis uji presisi, yaitu riptabilitas dan reproduibilitas. Menurut Riyanto (2017), riptabilitas merupakan pengukuran kedekatan hasil uji dari pengukuran berulang oleh analisis dalam kondisi dan periode yang sama. Menurut Kartika (2021),

reproduibilitas merupakan nilai presisi pada kondisi atau analisis yang berbeda ataupun analisis yang sama namun periode dan laboratorium yang berbeda.

Hasil uji presisi secara riptabilitas dan reproduibilitas dapat dilihat pada Tabel 5. Uji presisi secara riptabilitas dinyatakan dalam nilai simpangan baku relatif (%SBR). Nilai %SBR yang diperoleh dibandingkan dengan 2/3CV Horwitz. Menurut Juliasih dkk. (2021) presisi suatu metode dikatakan memenuhi syarat keberterimaan apabila %SBR yang diperoleh dari percobaan lebih kecil dari nilai 2/3CV Horwitz. Berdasarkan hasil uji presisi secara riptabilitas pada Tabel 5, pengujian oleh kedua analisis telah memenuhi syarat keberterimaan, yaitu %SBR < 2/3CV Horwitz.

Uji presisi secara reproduibilitas dinyatakan dalam pengolahan data uji F menggunakan software minitab (Gambar 2) untuk menguji simpangan baku dua pengujian berbeda signifikan atau tidak. Jika hasil uji F berbeda signifikan, uji F satu arah dapat digunakan untuk melihat hasil pengujian yang lebih teliti. Berdasarkan Tabel 6 hasil pengolahan uji F didapatkan F_{hitung} sebesar 1,34 dan F_{tabel} sebesar 4,28 dan P-value sebesar 0,37 dengan taraf nyata 0,05. Taraf nyata 0,05 digunakan untuk mengetahui perbedaan signifikan pada tingkat kepercayaan 95% (Miller dan Miller, 2010).

Test

Null hypothesis H₀: σ₁² / σ₂² = 1
 Alternative hypothesis H₁: σ₁² / σ₂² > 1
 Significance level α = 0,05

Test				
Method	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	1,34	6	6	0,37

Gambar 2. Hasil pengolahan data uji F menggunakan Minitab.

Hal ini berarti uji presisi secara reproduibilitas memenuhi syarat keberterimaan, yaitu F_{hitung} < F_{tabel} atau Pvalue > taraf nyata (α). Hal ini juga menunjukkan bahwa keputusan yang diambil adalah terima H₀, yaitu tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara standar deviasi dari pengujian oleh dua analisis yang berbeda. Berdasarkan hasil uji presisi secara reproduibilitas pada Tabel 6, pengujian oleh kedua analisis telah memenuhi syarat keberterimaan.

Tabel 5. Hasil uji riptabilitas

Analisis	Rerata Kadar Pb (%)	Rentang Nilai Pengujian (%)	Pengulangan (n)	SB (%)	%SBR	2/3CV Horwitz (%)
A	61,11	60,69-61,59	7	0,28	0,46	1,44
B	61,00	60,57-61,25		0,24	0,39	

Tabel 6. Hasil uji reproduibilitas

Analisis	Rerata Kadar Pb (%)	Rentang Nilai Pengujian (%)	Pengulangan (n)	F _{hitung}	F _{tabel} [0,05;(6,6)]	P-value	Taraf Nyata (α)
A	61,11	60,69-61,59	7	1,34	4,28	0,37	0,05
B	61,00	60,57-61,25					

Uji presisi dipengaruhi oleh kesalahan acak yang berasal dari faktor yang tidak dapat dikendalikan seperti ketidakstabilan instrumen, kondisi pengujian, keragaman teknik dan analisis yang berbeda (Riyanto, 2017). Faktor kesalahan acak dapat diminimalisasi dengan melakukan banyak pengulangan pengujian (Kunarsih dan Subekti, 2017). Pada penelitian ini uji presisi secara riptabilitas dan reproduibilitas telah memenuhi syarat keberterimaan yang ditetapkan. Hal ini menunjukkan bahwa hasil pengujian telah memberikan hasil yang teliti.

Uji akurasi

Akurasi merupakan ukuran kedekatan hasil uji dengan nilai sebenarnya dari suatu bahan uji (Piercey, 2014). Uji akurasi dinyatakan dengan *%recovery*. Menurut Riyanto (2017), *%recovery* merupakan derajat perbandingan antara hasil yang diperoleh dengan hasil yang sebenarnya. Pada penelitian ini dilakukan pengujian akurasi terhadap CRM yang telah memiliki nilai benar. Hasil uji akurasi dapat dilihat pada Tabel 7.

Hasil rentang *recovery* analisis A adalah 99,06-100,53% dengan rentang hasil uji kadar Pb sebesar 60,69-61,59%, dan analisis B sebesar 99,23-99,98% dengan rentang hasil uji kadar Pb sebesar 60,57-61,25%. Hasil pengujian kedua analisis diperoleh kadar Pb yang beragam, dibawah dan diatas nilai benar sertifikat CRM

Pb353. Rerata hasil kadar Pb yang diperoleh kedua analisis lebih kecil dibandingkan dengan kadar Pb pada sertifikat CRM Pb353, hal ini dapat disebabkan oleh kesalahan sistematis. Menurut Faradiba (2020) kesalahan sistematis dapat disebabkan oleh kesalahan pengamatan, instrumen, dan gangguan lingkungan. Kesalahan sistematis yang mungkin terjadi pada penelitian ini dapat berupa kesalahan pengamatan titik akhir titrasi ataupun masih terdapatnya sampel yang belum terdestruksi sempurna. Faktor kesalahan sistematis dapat diminimalisasi dengan melakukan pengukuran ulang dan dapat diperbaiki dengan menentukan nilai koreksi (Kunarsih dan Subekti, 2017).

Nilai rentang *%recovery* analisis A dan B dibandingkan dengan syarat keberterimaan, yaitu 98-102%. Berdasarkan hasil uji akurasi (Tabel 7), pengujian yang dilakukan kedua analisis telah memenuhi syarat keberterimaan.

Uji akurasi dengan nilai benar sertifikat CRM Pb353 telah memenuhi syarat keberterimaan yang ditetapkan. Hal ini menunjukkan bahwa pengujian telah memberikan hasil yang akurat dan membuktikan bahwa modifikasi yang dilakukan tidak memberi pengaruh signifikan terhadap nilai kadar Pb dalam sampel uji walaupun diperoleh kadar Pb yang beragam.

Tabel 7. Hasil uji akurasi berdasarkan rentang *recovery*

Analisis	Rerata Kadar Pb (%)	Rentang Kadar Pb Pengujian (%)	Pengulangan (n)	Nilai Benar Pb Sertifikat (%)	Rentang Nilai Benar Pb (%)	Rentang <i>Recovery</i> (%)
A	61,11	60,69-61,59	7	61,26	58,20-64,33	99,06-100,53
B	61,00	60,57-61,25				

Estimasi Ketidakpastian Pengukuran

Ketidakpastian pengukuran merupakan konsep metrologi untuk mengkuantifikasi variasi hasil pengukuran (Lee *dkk.*, 2015). Ketidakpastian merupakan suatu parameter yang menetapkan rentang nilai benar yang di dalamnya terdapat nilai benar (Wardhani dan Utami, 2020). Ketidakpastian menggabungkan seluruh kesalahan yang didapat dari rangkaian pengujian menjadi suatu rentang tunggal (Rohani, Kurniah dan Nurjannah, 2021).

Terdapat dua jenis pendekatan yang umum digunakan untuk menghitung estimasi ketidakpastian pengukuran, yaitu pendekatan *bottom-up* dan *top-down*. Menurut Klu *dkk.* (2021), pendekatan *bottom-up* membutuhkan evaluasi sistematis dan deskripsi yang jelas dari seluruh sumber ketidakpastian yang dimungkinkan berkontribusi terhadap hasil pengujian. Pada penelitian ini pendekatan yang digunakan adalah pendekatan *bottom-up* dari data hasil pengujian analisis A dan B.

Ketidakpastian dibagi menjadi dua jenis, yaitu ketidakpastian tipe A dan tipe B. Menurut Riyanto (2017), ketidakpastian tipe A didasarkan pada simpangan baku dari pengulangan pengukuran dan tipe B didasarkan pada informasi maupun data yang terpercaya, seperti sertifikat kalibrasi.

Berdasarkan Gambar 1, terdapat lima sumber ketidakpastian. Sumber-sumber ketidakpastian tersebut dikuantitasi sehingga diperoleh ketidakpastian pengukuran, baik pengukuran analisis A dan analisis B, lalu diperoleh

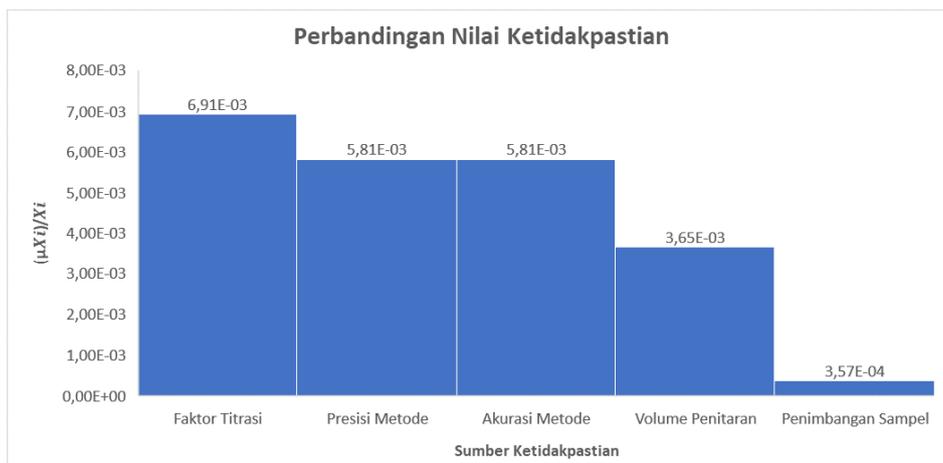
ketidakpastian gabungan. Ketidakpastian gabungan lalu diperluas dengan faktor cakupan sebesar 2, sehingga diperoleh ketidakpastian diperluas. Faktor cakupan sebesar 2 diperoleh dari tingkat kepercayaan 95%. Hasil perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran dapat dilihat pada Tabel 8.

Berdasarkan Tabel 8 diperoleh nilai ketidakpastian gabungan sebesar 0,69% dengan ketidakpastian diperluas sebesar 1,38%. Nilai ketidakpastian diperluas ini dipakai untuk mengkuantifikasi kesalahan yang dimungkinkan tidak terhitung dalam perhitungan estimasi ketidakpastian (Tirta *dkk.*, 2023). Dari hasil pengujian diperoleh ketidakpastian relatif sebesar 2,27% dari rerata hasil uji. Nilai estimasi ketidakpastian ini memenuhi syarat keberterimaan yang telah ditetapkan, yaitu $\mu_{relatif} < 5\%$ dari rerata hasil uji. Hal ini menunjukkan bahwa nilai benar kadar Pb dalam CRM Pb353 sebesar $61,05 \pm 1,38\%$ yaitu pada rentang 59,67 - 62,43%.

Diagram kontribusi nilai ketidakpastian dibuat dengan membandingkan nilai ketidakpastian dari tiap-tiap sumber ketidakpastian. Diagram kontribusi nilai ketidakpastian yang berasal dari gabungan sumber ketidakpastian analisis A dan B dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3, dapat dilihat urutan penyumbang ketidakpastian dalam pengukuran kadar Pb dalam konsentrat PbS. Faktor titrasi merupakan penyumbang ketidakpastian terbesar dibandingkan dengan seluruh penyumbang ketidakpastian. Hal ini dapat disebabkan karena ketidakpastian faktor titrasi memiliki banyak komponen ketidakpastian asal.

Tabel 8. Hasil perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran

Analisis	Sumber Ketidakpastian	Jenis Ketidakpastian	Nilai (Xi)	Satuan	μ_{Xi}	$\frac{\mu_{Xi}}{Xi}$	$\left(\frac{\mu_{Xi}}{Xi}\right)^2$	$\sum\left(\frac{\mu_{Xi}}{Xi}\right)^2$	μP (%)
A	Akurasi metode	Tipe A	99,75	%	$4,54 \times 10^{-01}$	$4,55 \times 10^{-03}$	$2,07 \times 10^{-05}$	$8,19 \times 10^{-05}$	0,55
	Presisi metode	Tipe A	61,11	%	$2,78 \times 10^{-01}$	$4,55 \times 10^{-03}$	$2,07 \times 10^{-05}$		
	Volume peniteran	Tipe B	29,24	mL	$5,21 \times 10^{-02}$	$1,78 \times 10^{-03}$	$3,18 \times 10^{-06}$		
	Penimbangan sampel	Tipe B	0,2543	g	$4,60 \times 10^{-05}$	$1,81 \times 10^{-04}$	$3,27 \times 10^{-08}$		
	Faktor titrasi	Tipe B	0,0053	g/mL	$3,25 \times 10^{-05}$	$6,11 \times 10^{-03}$	$3,73 \times 10^{-05}$		
B	Akurasi metode	Tipe A	99,75	%	$8,32 \times 10^{-02}$	$3,18 \times 10^{-03}$	$1,01 \times 10^{-05}$	$4,68 \times 10^{-05}$	0,42
	Presisi metode	Tipe A	61,00	%	$1,91 \times 10^{-05}$	$3,24 \times 10^{-03}$	$1,05 \times 10^{-05}$		
	Volume peniteran	Tipe B	26,12	mL	$7,78 \times 10^{-05}$	$3,08 \times 10^{-04}$	$9,51 \times 10^{-08}$		
	Penimbangan sampel	Tipe B	0,2522	g	$2,20 \times 10^{-01}$	$3,61 \times 10^{-03}$	$1,31 \times 10^{-05}$		
	Faktor titrasi	Tipe B	0,0059	g/mL	$3,60 \times 10^{-01}$	$3,61 \times 10^{-03}$	$1,31 \times 10^{-05}$		
Ketidakpastian gabungan (μ_{gab}) (%)									0,69
Faktor cakupan (k)									2
Ketidakpastian diperluas ($\mu_{diperluas}$) (%)									1,38
Ketidakpastian relatif ($\mu_{relatif}$) (%)									2,27



Gambar 3. Diagram kontribusi nilai ketidakpastian

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh rata-rata kadar Pb pada sampel uji CRM Pb353 sebesar 61,11% untuk analisis A dan 61,00% untuk analisis B. Penelitian ini telah memenuhi uji presisi secara rpitabilitas (SBR 0,46% untuk analisis A dan SBR 0,39% untuk analisis B < 2/3 CV Horwitz 1,44%) dan reproduibilitas dengan nilai F_{hitung} (1,34) < F_{tabel} (4,28) dan P -value (0,37) > taraf nyata (0,05). Begitu juga dengan tingkat akurasi (%recovery) untuk analisis A sebesar 99,06–100,53% dan analisis B sebesar 99,23–99,98%, serta estimasi ketidakpastian hasil pengukuran $\mu_{relatif}$ (2,27%) < 5%. Berdasarkan hasil tersebut, maka penetapan kadar Pb secara kompleksometri dengan modifikasi teknik preparasi dalam produk konsentrat PbS telah memenuhi semua parameter validitas hasil uji.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ingin mengungkapkan rasa terima kasih kepada tim dosen dari Universitas Jenderal Achmad Yani dan Politeknik AKA Bogor, serta Laboratorium Pengujian PT Ikova Amerta Indonesia yang telah memberikan dukungan yang sangat berarti dalam penyusunan makalah ini. Selain itu, penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu, yang telah memberikan bantuan baik secara moral maupun materi dalam proses penulisan makalah ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Amalia, D., Ramanda, Y. dan Maryono, M. (2017) "Extraction of lead from galena concentrates using fluosilicic acid and peroxide," *Indonesian Mining Journal*, 20(1), hal. 69–80. Tersedia pada: <https://doi.org/10.30556/imj.Vol20.No1.2017.187>.
- Anugrah, R.I., Mubarak, M.Z. dan Amalia, D. (2017) "Study on the leaching behavior of galena concentrate in fluosilicic acid solution using hydrogen peroxide as oxidant," in *Proceedings of the 1st International Process Metallurgy Conference (IPMC 2016)*. Bandung: American Institute of Physics, hal. 030006-1-030006–7. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1063/1.4974417>.
- AOAC International (2016) *Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements*. AOAC International.
- Egurrola, G.E., Mazabel, A.P. dan García, J. (2021) "Development and Validation of a Complexometric and Potentiometric Titration Method for the Quantitative Determination of Zinc Pyrithione in Shampoo," *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. Diedit oleh A. Buccolieri, 2021, hal. 1–5. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1155/2021/6661744>.
- Faqihuddin dan Ubaydillah, M.I. (2021) "Perbandingan Metode Destruksi Kering dan Destruksi Basah Instrumen Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) untuk Analisis Logam," in *Seminar Nasional Hasil Riset dan Pengabdian ke-III (SNHRP-III 2021)*, hal. 121–127.

- Faradiba (2020) *Buku Materi Pembelajaran Pengukuran Fisika*. Jakarta: Universitas Kristen Indonesia.
- International Organization for Standardization (2010) *ISO 13545:2000(en) Lead sulfide concentrates — Determination of lead content — EDTA titration method after acid digestion*.
- 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>.
- Juliasih, N.L.G.R., Hidayat, D., Pirdaus, P. dan Rinawati, R. (2021) "Verification of the Determination Method of Dissolved Metal Content using ICP-OES and Its Application for River Water in Bandar Lampung City," *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 24(1), hal. 29–36. Tersedia pada: <https://doi.org/10.14710/jksa.24.1.29-36>.
- Kartika, R. (2021) *Verifikasi Dan Validasi Metode Uji Kualitas Udara*, Penerbit KBM Indonesia. Diedit oleh M.H. Maruapey. Jogjakarta, Bojonegoro: Penerbit KBM Indonesia.
- Klu, J.K., Officer, J.A., Park, A., Mudie, R. dan NicDaeid, N. (2021) "Measurement uncertainty in quantifying delta-9-tetrahydrocannabinol (THC) in blood using SPE and LC/MS/MS," *Forensic Science International*, 322, hal. 110744. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.110744>.
- Kunarsih, E. dan Subekti, H. (2017) "Peranan Estimasi Ketidakpastian Pengukuran Dalam Menjamin Mutu Hasil Uji Kesesuaian Pesawat Sinar-X Radiografi Mobile," *Seminar Keselamatan Nuklir 2017*, hal. 35–41.
- Lee, J.H., Choi, J.-H., Youn, J.S., Cha, Y.J., Song, W. dan Park, A.J. (2015) "Comparison between bottom-up and top-down approaches in the estimation of measurement uncertainty," *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (CCLM)*, 53(7), hal. 1025–1032. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1515/cclm-2014-0801>.
- Megaloudi, R.A., Kourtis, A., Oustadakis, P., Tzamos, E., Dimitriadis, D. dan Xenidis, A. (2021) "Antimony Extraction from Galena Concentrates," in *International Conference on Raw Materials and Circular Economy*. Basel Switzerland: MDPI, hal. 1–6. Tersedia pada: <https://doi.org/10.3390/materproc2021005130>.
- Menteri Perdagangan Republik Indonesia (2021) *Peraturan Menteri Perdagangan Nomor 19 Tahun 2021 tentang Kebijakan dan Pengaturan Ekspor*. Indonesia.
- Miller, J.N. dan Miller, J.C. (2010) *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6 ed. Edinburgh: Pearson Education Limited.
- Neupane, P., Arya, S. dan Gulbahar (2022) "A Review on Analytical Method Validation," *International Journal of Review in Life Sciences*, 9(2), hal. 859–866.
- Nuraini, W.F., Mulia, Y.S., Kurniawan, E. dan OW, J.S. (2019) "Pengaruh Indikator Bromothymol Blue dengan Bromocresol Purple terhadap Pigmentasi Trichophyton Mentagrophytes pada Media Sereal Agar," *Jurnal Riset Kesehatan Poltekes Depkes Bandung*, 11(2), hal. 244–251. Tersedia pada: <https://doi.org/10.34011/juriskesbdg.v11i2.747>.
- Ore Research and Exploration (2020) *Certificate of Analysis for Lead Concentrate (Cannington Mine, North West Queensland, Australia) OREAS 353*. Bayswater North.
- Piercey, S.J. (2014) "Modern Analytical Facilities 2. A Review of Quality Assurance and Quality Control (QA/QC) Procedures for Lithochemical Data," *Geoscience Canada*, 41(1), hal. 75. Tersedia pada: <https://doi.org/10.12789/geocanj.2014.41.035>.
- Plant, A.L. dan Hanisch, R.J. (2020) "Reproducibility in Science: A Metrology Perspective," *Harvard Data Science Review*, 2(4). Tersedia pada: <https://doi.org/10.1162/99608f92.eb6ddee4>.
- Riyanto (2017) *Validasi dan Verifikasi Metode Uji: Sesuai Dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian Dan Kalibrasi*. Yogyakarta: Deepublish.
- Rohani, S., Kurniah, K. dan Nurjannah, N. (2021) "Estimasi Ketidakpastian Pengukuran dalam Metode Penentuan Total Suspended Solid (TSS) Secara Gravimetri," *Buletin Teknik Litkayasa Akuakultur*, 19(2), hal. 109–122. Tersedia pada: <https://doi.org/10.15578/blta.19.2.2021.109-112>.
- Suryana, Milandia, A. dan Elwadi, A. (2019) "Pengaruh Penambahan Oksidator Pada Proses Pelindian Oksidatif Konsentrat Galena," *Jurnal Jejaring Matematika dan Sains*, 1(1), hal. 14–21. Tersedia pada: <https://doi.org/10.36873/jjms.v1i1.132>.

- Tirta, A.P., Cahyotomo, A., Mapiliandari, I. dan Isnainiyati, E. (2023) "Uji Kinerja Metode Asam Askorbat pada Pengukuran Kadar Fosfat dalam Air Permukaan secara Spektrofotometri Performance Test of the Ascorbic Acid Method on the Measurement of Phosphate Levels in Surface Water by Spectrophotometry," *Jurnal Sains Teknologi & Lingkungan*, 9(1), hal. 1–16.
- Usman (2021) *Modul Kimia Organik Lanjut*. Samarinda: FKIP-UNMUL.
- 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>.
- Xiao, J., Zou, K., Ding, W., Peng, Y. dan Chen, T. (2020) "Extraction of Lead and Zinc from a Rotary Kiln Oxidizing Roasting Cinder," *Metals*, 10(4), hal. 14. Tersedia pada: <https://doi.org/10.3390/met10040465>.