

ESTIMASI KETIDAKPASTIAN PADA PENGUJIAN KADMIUM DALAM PRODUK PERIKANAN MENGGUNAKAN *GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY*

Christine Elishian, Willy Cahya Nugraha, dan Yohanes Susanto Ridwan

Pusat Penelitian Kimia, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Jln. Cicitu-Sangkuriang Bandung 40135
Telp/Fax : (022)2503051/ (022)2503240
E-mail: kristinshian@yahoo.com

ABSTRAK

Sumber – sumber ketidakpastian dan penyumbang ketidakpastian terbesar pada pengujian kadar kadmium dalam produk perikanan telah berhasil diidentifikasi melalui estimasi ketidakpastian dengan pendekatan “*bottom up*” menggunakan diagram *cause-effect*. Sumber - sumber ketidakpastian yang ikut berkontribusi pada pengujian kadmium, yaitu massa sampel, massa larutan, standar larutan induk dan kalibrasi, faktor pengenceran, kadar air, konsentrasi kadmium dalam larutan yang diukur dengan GFAAS, *recovery*, dan presisi metode. Komponen yang paling mempengaruhi nilai ketidakpastian ini yaitu konsentrasi kadmium dalam larutan hasil destruksi yang diukur dengan GFAAS yaitu sebesar 0,0452 mg/kg. Konsentrasi logam kadmium dan ketidakpastiannya dalam produk perikanan yang dilaporkan yaitu $0,273 \pm 0,025$ mg/kg pada tingkat kepercayaan 95% dan faktor cakupan 2.

Kata kunci : Ketidakpastian, Kadmium, Produk Perikanan, GFAAS, Validasi Metode

ABSTRACT

Sources of uncertainty and the biggest uncertainty component for determination of cadmium in fishery product have been identified using bottom-up approach through cause-effect diagram. The uncertainty sources that contributed to determination of cadmium are sample mass, solvent mass, standard stock and calibration solution, dilution factor, moisture content, concentration of cadmium that measured using GFAAS, recovery, and repeatability of the analytical method. The biggest component that contributed to overall uncertainty is concentration of cadmium in solution that measured using GFAAS (0.0452 mg/kg). Reported concentration of cadmium and its uncertainty in fishery product are 0.273 ± 0.025 mg/kg with 95% confidence level and coverage factor is 2.

Keywords: *uncertainty, Cadmium, Fishery Product, GFAAS, Method Validation.*

PENDAHULUAN

Validasi metode dibutuhkan dalam suatu pengujian kimia, hal ini bertujuan untuk memastikan bahwa metode analitik yang digunakan sudah sesuai dengan tujuan penggunaannya (*fit for purpose*). Selama validasi, juga akan dilakukan estimasi keandalan (*reliability*) pengujian secara kuantitatif. Salah satu aspek penting dari keandalan pengujian adalah hasil pengujian tersebut dapat dibandingkan (*comparable*). Agar hasil suatu pengujian

dapat dibandingkan, hasil tersebut harus dilaporkan bersama dengan ketidakpastian pengujiannya. Dengan demikian, estimasi ketidakpastian semakin dikenali sebagai bagian penting dalam proses pengujian karena dapat memfasilitasi perbandingan hasil analisis, dan merupakan salah satu persyaratan ISO 17025 untuk akreditasi metode⁽¹⁾.

Konsep ketidakpastian pengujian (*measurement uncertainty*) saat ini sudah berkembang pesat, contohnya pada kesanggupan laboratorium terakreditasi untuk menyertakan ketidakpastian saat pelaporan hasil metode analisis jika terdapat permintaan dari konsumen. Pengertian dan kegunaan ketidakpastian pengujian dapat berbeda – beda, bergantung pada bidang kerjanya. Dalam beberapa kasus, ketidakpastian pengujian hanya melingkupi repeatabilitas pengujian, namun dalam beberapa kasus lain ada pula yang melingkupi keseluruhan sumber ketidakpastian pengujian. Banyak faktor yang dapat membuat metode pengujian jadi tidak handal, diantaranya pengaruh kontaminasi sampel, hilangnya sebagian analit, pengenceran, dan lain – lain⁽²⁾.

Kadar logam yang terdapat dalam makanan harus dikontrol karena dapat membahayakan kesehatan jika jumlahnya berlebihan, begitupun halnya dengan logam kadmium (Cd), yang tergolong mineral mikroelemen dan logam berat. Logam ini berpotensi menjadi bahan toksik jika berlebihan dan terakumulasi dalam tubuh makhluk hidup. Dalam upaya mengontrol kadar logam berat yang terdapat dalam makanan, *The Food and Drug Administration* (FDA) dan *The Environmental Protection Agency* (EPA) telah menetapkan ambang batas logam Cd dalam produk perikanan yaitu 3 mg/kg⁽³⁾, sedangkan Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia menetapkan ambang batas logam Cd dalam produk perikanan yaitu sebesar 1 mg/kg⁽⁴⁾.

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) merupakan teknik pengujian logam yang bersifat renik (*trace*) yang umum digunakan secara rutin di laboratorium untuk pengujian logam. Dalam tulisan ini akan ditentukan sumber – sumber ketidakpastian dan penyumbang ketidakpastian terbesar pada pengujian Cd dalam produk perikanan melalui estimasi ketidakpastian dengan pendekatan “*bottom-up*” menggunakan diagram *cause-effect*. Tulisan ini merupakan salah satu contoh estimasi ketidakpastian dalam satu ruang lingkup pengujian dan diharapkan dapat digunakan sebagai acuan bagi laboratorium di Indonesia dalam pelaporan estimasi ketidakpastian sesuai ISO 17025.

BAHAN DAN METODA

Bahan

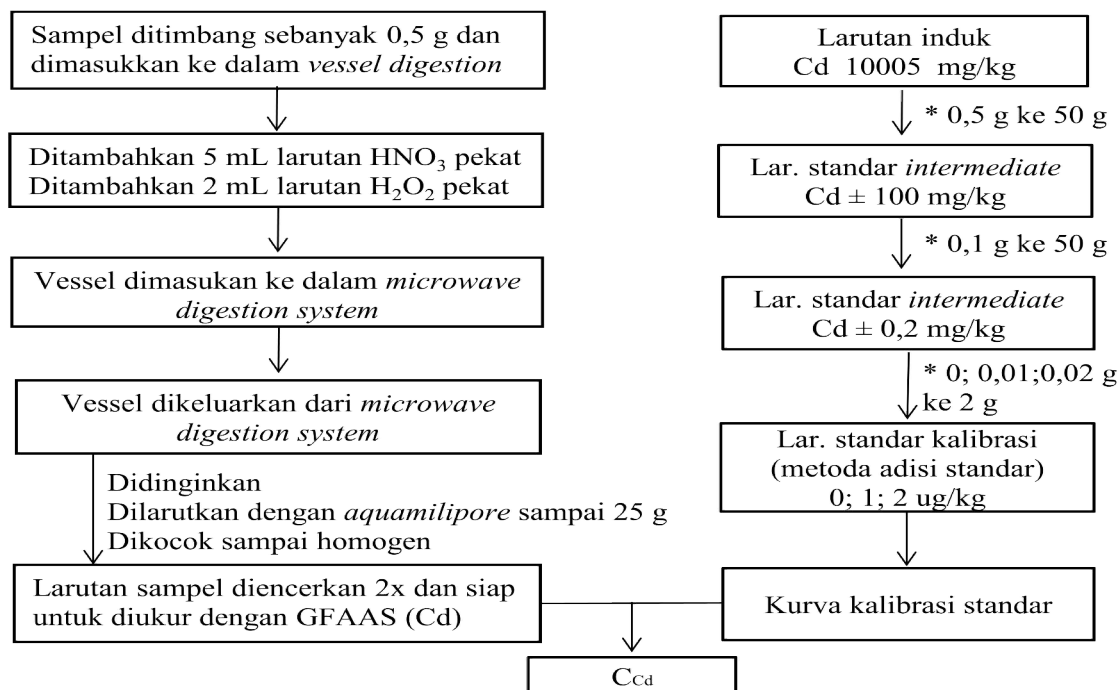
Bahan-bahan yang digunakan adalah asam nitrat (HNO_3) 60-65% produksi Kanto Jepang, asam peroksida (H_2O_2) 30% produksi Merck Jerman, larutan standar kadmium, CRM DORM 3 *fish protein* produksi *National Research Council Canada* (NRC-CNRC), matriks *modifier* $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ produksi Aldrich Amerika, dan sebagai sampel digunakan sampel uji profisiensi *APMP for Essential and Toxic Element in Seafood* yang diproduksi oleh *The Government Laboratory Hong Kong* (GLHK) dengan kadar Cd 0,05 – 1 mg/kg.

Peralatan

Peralatan yang digunakan yaitu *microwave digestion system* merk Milestone, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (GFAAS) merk Hitachi Zeeman 5000 dan neraca analitik merk Sartorius. Tempat penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Pusat Penelitian Kimia LIPI Bandung.

Metoda

Model pengujian



Gambar 1. Model Pengujian Logam Cd dengan GFAAS

Dari model pengujian didapat formula yang digunakan :

$$C_{Cd} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{C_o \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) \times M(\text{g}) \times \text{FP}}{m(\text{g})} \times \frac{100 \%}{\text{Rec} (\%)} \times \frac{100 \%}{(100 - \text{KA})\%}$$

Keterangan : C_{Cd} = Konsentrasi Cd dalam sampel (massa kering) [mg/kg]

C_o = Konsentrasi Cd dalam larutan yang diukur dengan GFAAS [mg/kg]

M = Massa larutan [g]

FP = Faktor Pengenceran

m = Massa sampel [g]

Rec = *Recovery* metode untuk penentuan Cd [%]

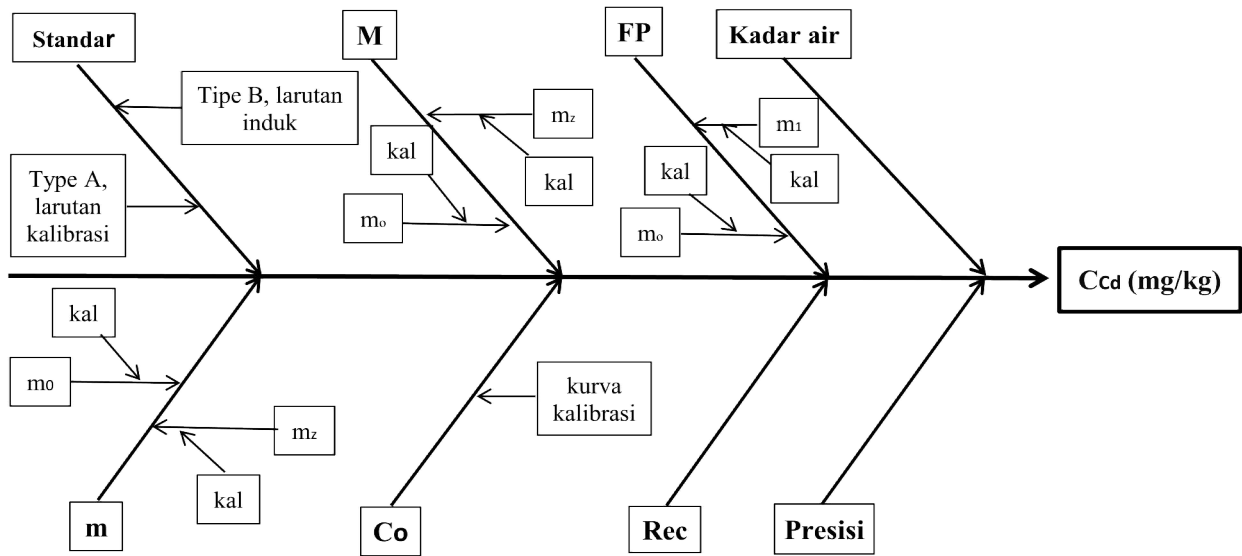
KA = Kadar air [%]

Validasi dan ketidakpastian pengujian

Presisi metode pengujian diperoleh dari standar deviasi 3 data massa kering sampel uji profisiensi yang diuji berulang, sedangkan akurasi (*recovery*) metode diperoleh dengan menggunakan bahan acuan bersertifikat (CRM) DORM 3. Ketidakpastian pengujian pada penelitian ini diestimasi menggunakan pendekatan *bottom up* dengan cara menentukan model pengujian, mengidentifikasi semua sumber ketidakpastian, membuat diagram *cause-effect* (Gambar 2), mengestimasi ketidakpastian baku setiap komponen, menghitung ketidakpastian gabungan, menghitung ketidakpastian diperluas hingga pelaporan. Estimasi ketidakpastian ini mengacu kepada ISO GUM 1993^[5] dan Eurachem/Citac Guide 2012^[6].

Identifikasi sumber ketidakpastian (Diagram *cause-effect*)

Dari formula yang telah ditentukan di atas, dapat diidentifikasi sumber – sumber ketidakpastian pada seluruh pengujian seperti yang dicantumkan pada diagram *cause-effect* (Gambar 2) berikut:



Gambar 2. Diagram Cause-Effect

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sumber – sumber ketidakpastian yang berkontribusi pada pengujian Cd dalam produk perikanan ini diperoleh dari massa sampel, massa larutan, standar logam (larutan induk dan larutan standar kalibrasi), faktor pengenceran, kadar air, konsentrasi Cd dalam larutan hasil destruksi, akurasi, dan presisi metode. Presisi masing – masing sumber ketidakpastian tidak diperhitungkan karena sudah termasuk dalam presisi metode keseluruhan. Metode pengujian dengan GFAAS ini dilakukan dengan metode standar adisi dengan rincian masing – masing perhitungan sumber ketidakpastian sebagai berikut:

1. Ketidakpastian baku setiap komponen

a. Massa Sampel (m)

Sebanyak 0,5131 g sampel uji profisiensi APMP ditimbang dengan menggunakan neraca analitik. Ketidakpastian dari neraca diperoleh dari sertifikat kalibrasi neraca, yaitu $\pm 0,0001$ g pada tingkat kepercayaan 95% dan faktor cakupan 2,

$$\mu (\text{kal neraca}) = \frac{0,0001}{2} = 0,00005 \text{ g} = 5 \times 10^{-5} \text{g}$$

$$\mu (\text{massa sampel}) = \sqrt{\mu(m_o)^2 + \mu(m_z)^2} = \sqrt{(5 \times 10^{-5})^2 + (5 \times 10^{-5})^2} = 7 \times 10^{-5} \text{g}$$

Keterangan : m_o = massa wadah

$$m_z = \text{massa wadah} + \text{sampel}$$

maka ketidakpastian baku massa sampel yaitu 7×10^{-5} g

b. Massa Larutan (M)

Massa larutan *ultra pure water* yang digunakan yaitu 25,8911 g yang ditimbang menggunakan neraca analitik yang sama,

$$\mu (\text{kal neraca}) = \frac{0,0001}{2} = 0,00005 \text{ g} = 5 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\mu (\text{massa larutan}) = \sqrt{\mu(m_o)^2 + \mu(m_z)^2} = \sqrt{(5 \times 10^{-5})^2 + (5 \times 10^{-5})^2} = 7 \times 10^{-5} \text{ g}$$

maka ketidakpastian baku massa larutan yaitu 7×10^{-5} g

c. Standar logam Cd

Pada saat pengujian sampel uji profisiensi APMP ini dengan GFAAS, digunakan larutan standar Cd $10,005 \text{ mg/g} \pm 0,019 \text{ mg/g}$ dari NIST (SRM 3108 Lot No. 060531)^[7] untuk membuat larutan kalibrasi Cd. Terdapat dua tipe ketidakpastian yang berasal dari larutan standar ini, yaitu ketidakpastian dari larutan induk (tipe B) dan ketidakpastian dari larutan standar kalibrasi (tipe A).

Ketidakpastian dari larutan induk (tipe B)

Ketidakpastian tipe ini diperoleh dari sertifikat larutan induk Cd, yaitu

Konsentrasi Cd : $10,005 \text{ mg/g} \pm 0,019 \text{ mg/g}$ pada level kepercayaan 95%^[7].

$$\mu(\text{C induk}) = \frac{0,019}{2} = 0,0095 \text{ mg/g} = 9,5 \text{ mg/kg}$$

maka ketidakpastian baku yang berasal dari larutan induk Cd (tipe B) yaitu 9,5 mg/kg

Ketidakpastian dari larutan standar kalibrasi (tipe A)

Pada pembuatan larutan standar kalibrasi dengan metode adisi standar Cd (0-2 $\mu\text{g/kg}$), terlebih dahulu dibuat larutan standar *intermediate* 100 mg/kg dan 0,2 mg/kg dari larutan induk Cd 10005 mg/kg, maka yang berkontribusi pada ketidakpastian dari standar ini, yaitu

- Larutan standar *intermediate* $\pm 100 \text{ mg/kg}$ (C_a)

Larutan standar *intermediate* ini dibuat dengan cara menimbang larutan induk Cd 10005 mg/kg sebanyak $\pm 0,5$ g dan diencerkan menjadi ± 50 g dengan menggunakan neraca analitik. Ketidakpastian dari neraca diperoleh dari sertifikat kalibrasi neraca, yaitu $\pm 0,0001$ g pada tingkat kepercayaan 95% dan faktor cakupan 2, maka

$$\text{Massa larutan induk Cd } (m_{\text{ind}}) = 0,5002 \text{ g} = 500,2 \text{ mg}$$

$$\text{Massa total } (m_{\text{tot}}) = 50,0543 \text{ g} = 50054,3 \text{ mg}$$

sehingga diperoleh konsentrasi larutan *intermediate*

$$C_a = \frac{C_{\text{ind}} \times m_{\text{ind}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{10005 \times 500,2}{50054,3} = 99,98 \text{ mg/kg}$$

$$\mu \text{ (kal neraca)} = \frac{0,0001}{2} = 0,00005 \text{ g} = 0,05 \text{ mg}$$

$$\mu m = \sqrt{\mu(m_o)^2 + \mu(m_z)^2} = \sqrt{0,05^2 + 0,05^2} = 0,07 \text{ mg}$$

maka ketidakpastian baku larutan standar *intermediate* (C_a) yaitu

$$\begin{aligned} \mu C_a &= C_a \times \sqrt{\left(\frac{\mu C_{\text{ind}}}{C_{\text{ind}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu m_{\text{ind}}}{m_{\text{ind}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu m_{\text{tot}}}{m_{\text{tot}}}\right)^2} \\ &= 99,98 \times \sqrt{\left(\frac{9,5}{10005}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{500,2}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{50054,3}\right)^2} = 0,1 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

- Larutan standar *intermediate* $\pm 0,2$ mg/kg (C_b)

Larutan standar *intermediate* ini dibuat dengan cara menimbang larutan standar *intermediate* (C_a) 99,98 mg/kg sebanyak $\pm 0,1$ g dan diencerkan menjadi ± 50 g dengan menggunakan neraca analitik, maka

$$\text{Massa } C_a = 0,1018 \text{ g} = 101,8 \text{ mg}$$

$$\text{Massa total } (m_{\text{tot}}) = 50,8961 \text{ g} = 50896,1 \text{ mg}$$

sehingga diperoleh konsentrasi larutan *intermediate*

$$C_b = \frac{C_a \times m_{C_a}}{m_{\text{tot}}} = \frac{99,98 \times 101,8}{50896,1} = 0,2000 \text{ mg/kg}$$

$$\mu \text{ (kal neraca)} = \frac{0,0001}{2} = 0,00005 \text{ g} = 0,05 \text{ mg}$$

$$\mu m = \sqrt{\mu(m_o)^2 + \mu(m_z)^2} = \sqrt{0,05^2 + 0,05^2} = 0,07 \text{ mg}$$

maka, ketidakpastian baku larutan standar *intermediate* (C_b) yaitu

$$\begin{aligned}\mu C_b &= C_b \times \sqrt{\left(\frac{\mu C_a}{C_a}\right)^2 + \left(\frac{\mu m_{Ca}}{m_{Ca}}\right)^2 + \left(\frac{\mu m_{tot}}{m_{tot}}\right)^2} \\ &= 0,2000 \times \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,98}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{101,8}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{50896,1}\right)^2} = 2 \times 10^{-4} \text{ mg/kg}\end{aligned}$$

- Larutan standar kalibrasi (C_k)

Larutan standar kalibrasi dibuat dengan metode adisi standar dengan konsentrasi standar $\pm 0; 1; 2 \mu\text{g/kg}$, namun untuk perhitungan ketidakpastiannya dapat menggunakan salah satu dari larutan kalibrasi tersebut. Pada perhitungan ketidakpastian berikut akan menggunakan larutan standar kalibrasi $\pm 1 \mu\text{g/kg}$ ($1,1881 \mu\text{g/kg}$) (C_{ka}). Larutan standar kalibrasi $1,1881 \mu\text{g/kg}$ ini dibuat dengan cara menimbang larutan standar *intermediate* C_b ($0,2000 \text{ mg/kg}$) sebanyak $0,0119 \text{ g}$ dan diencerkan menjadi $2,0029 \text{ g}$ dengan menggunakan neraca analitik, maka

$$\text{Massa } C_b = 0,0119 \text{ g} = 11,9 \text{ mg}$$

$$\text{Massa total } (m_{tot}) = 2,0029 \text{ g} = 2002,9 \text{ mg}$$

sehingga diperoleh konsentrasi larutan kalibrasi

$$C_{ka} = \frac{C_b \times m_{C_b}}{m_{tot}} = \frac{0,2000 \times 11,9}{2002,9} = 1,19 \times 10^{-3} \text{ mg/kg}$$

$$\mu (\text{kal neraca}) = \frac{0,0001}{2} = 0,00005 \text{ g} = 0,05 \text{ mg}$$

$$\mu m = \sqrt{\mu(m_o)^2 + \mu(m_z)^2} = \sqrt{0,05^2 + 0,05^2} = 0,07 \text{ mg}$$

Ketidakpastian larutan kalibrasi $1,19 \times 10^{-3} \text{ mg/kg}$ (C_{ka}) yaitu

$$\begin{aligned}\mu C_{ka} &= C_{ka} \times \sqrt{\left(\frac{\mu C_b}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{\mu m_{C_b}}{m_{C_b}}\right)^2 + \left(\frac{\mu m_{tot}}{m_{tot}}\right)^2} \\ &= (1,19 \times 10^{-3}) \times \sqrt{\left(\frac{(2 \times 10^{-4})}{0,2000}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{11,9}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{2002,9}\right)^2} = 7 \times 10^{-6} \text{ mg/kg}\end{aligned}$$

jumlah larutan standar kalibrasi $n : 3$

maka ketidakpastian baku dari larutan standar kalibrasi (tipe A)

$$\mu(C_{ka}) = \frac{\mu C_{ka}}{n} = \frac{(7 \times 10^{-6})}{3} = 2 \times 10^{-6} \text{ mg/kg}$$

d. Faktor Pengenceran (FP)

Larutan sampel hasil destruksi yang telah homogen dan siap diukur menggunakan GFAAS terlebih dahulu diencerkan sebanyak 2 kali, yaitu dari 2,5 g menjadi 5 g dengan menggunakan neraca analitik yang memiliki ketidakpastian $\pm 0,0001$ g pada tingkat kepercayaan 95% dan faktor cakupan 2,

$$FP (\text{sampel}) = \frac{m_2}{m_1} = \frac{5}{2,5} = 2$$

$$\mu (\text{kal neraca}) = \frac{0,0001}{2} = 0,00005 \text{ g}$$

$$\mu m = \sqrt{\mu(m_o)^2 + \mu(m_z)^2} = \sqrt{(5 \times 10^{-5})^2 + (5 \times 10^{-5})^2} = 7 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\mu FP = FP \times \sqrt{\left(\frac{\mu m_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\mu m_2}{m_2}\right)^2} = 2 \times \sqrt{\left(\frac{7 \times 10^{-5}}{2,5}\right)^2 + \left(\frac{7 \times 10^{-5}}{5}\right)^2} = 5 \times 10^{-5}$$

maka ketidakpastian baku faktor pengenceran yaitu 5×10^{-5}

e. Kadar Air (KA)

Pada sampel ditentukan kadar airnya, dari hasil pengujian beberapa sampel diperoleh rata – rata berikut

$$\text{Massa awal sampel } (M_a) = 1,0000 \text{ g}$$

$$\text{Massa akhir sampel } (M_b) = 0,8562 \text{ g}$$

Sehingga diperoleh

$$\% KA = \frac{(M_a - M_b)}{M_a} \times 100\% = \frac{(1,0000 - 0,8562)}{1,0000} \times 100\% = 14,4\%$$

$$\mu (\text{kal neraca}) = \frac{0,0001}{2} = 0,00005 \text{ g}$$

$$\mu M = \sqrt{\mu(m_o)^2 + \mu(m_z)^2} = \sqrt{(5 \times 10^{-5})^2 + (5 \times 10^{-5})^2} = 7 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\mu KA = KA \times \sqrt{\frac{(\mu M_a)^2 + (\mu M_b)^2}{(M_a - M_b)^2} + \frac{(\mu M_a)^2}{M_a^2}}$$

$$= 14,4 \% \times \sqrt{\frac{(7 \times 10^{-5})^2 + (7 \times 10^{-5})^2}{(1,0000 - 0,8562)^2} + \frac{(7 \times 10^{-5})^2}{1,0000^2}} = 0,01 \%$$

maka ketidakpastian baku untuk kadar air dalam sampel yaitu 0,01 %

f. Konsentrasi Cd dalam larutan hasil destruksi (C_o)

Ketidakpastian dari konsentrasi Cd dalam larutan hasil destruksi diperoleh dari kurva kalibrasi metode adisi standar Cd yaitu dengan penambahan standar sebesar 0%, 50%, dan 100%, yang kemudian diukur menggunakan GFAAS. Hasil pengujian absorbansi kurva kalibrasi standar Cd dan sampel menggunakan GFAAS dengan metode adisi standar dapat dilihat pada tabel 1 dan tabel 2.

Tabel 1. Data absorbansi kurva kalibrasi standar Cd menggunakan GFAAS

	Xi ($\mu\text{g/kg}$)	Yi (AU)	Yc (AU)	(Yi-Yc)² (AU)	(Xi- x_{rata})² ($\mu\text{g/kg}$)
	0.0000	0.1282	0.1345	3.961×10^{-5}	1.6
	0.0000	0.1313	0.1345	1.020×10^{-5}	1.6
	0.0000	0.1293	0.1345	2.698×10^{-5}	1.6
	1.1881	0.2117	0.2029	7.722×10^{-5}	0.0
	1.1881	0.2119	0.2029	8.078×10^{-5}	0.0
	1.1881	0.2117	0.2029	7.722×10^{-5}	0.0
	2.6563	0.2836	0.2875	1.490×10^{-5}	1.9
	2.6563	0.2888	0.2875	1.795×10^{-6}	1.9
	2.6563	0.2781	0.2875	8.762×10^{-5}	1.9
Rata-Rata	1.2815	0.2083	0.2083	4.626×10^{-5}	1.2
Jumlah	11.533	1.875	1.875	4.163×10^{-4}	10.6
n	9				

Dari kurva kalibrasi standar diperoleh persamaan garis

$$Y = 0,0576 x + 0,1345; \text{ dengan } a : 0,1345 \text{ dan } b : 0,0576$$

Tabel 2. Data absorbansi sampel (Y) menggunakan GFAAS

Sampel	A1 (AU)	A2 (AU)	A3 (AU)	A rata-rata (AU)
Sampel 1	0,1282	0,1313	0,1293	0,1296

Nilai konsentrasi Cd (C_0) diperoleh dengan cara mengekstrapolasikan garis regresi hingga nilai $y=0$ pada persamaan garis kurva kalibrasi adisi standar sehingga diperoleh nilai C_0 sampel = $2,336 \mu\text{g/kg}$ ($2,336 \times 10^{-3} \text{ mg/kg}$) dengan jumlah pengukuran sampel (p) = 3

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - Y_c)^2}{(n - 2)}} = \sqrt{\frac{4,163 \times 10^{-4}}{(9 - 2)}} = 0,007$$

$$\mu(C_o) = S_{xx} = \frac{S_{y/x}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(Y_{\text{sampel}} - Y_{i\text{rata2}})^2}{b^2 \cdot \sum(x_i - x_{\text{rata2}})^2}}$$

$$= \frac{0,007}{0,0576} \times \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{9} + \frac{(0,1296 - 0,2083)^2}{0,0576^2 \times 10,6}} = 0,105 \mu\text{g/kg}$$

Ket : p = jumlah pengukuran sampel

n = jumlah pengukuran standar

b = slope kurva kalibrasi

maka ketidakpastian baku konsentrasi Cd dalam larutan hasil destruksi, yaitu $0,105 \mu\text{g/kg}$
 $= 1,05 \times 10^{-4} \text{ mg/kg}$

g. Akurasi metode (*Recovery*)

Data akurasi metode ditentukan dengan menghitung nilai perolehan kembali (*recovery*) dengan menggunakan bahan acuan bersertifikat (CRM) DORM 3. Konsentrasi Cd yang tertera dalam sertifikat yaitu $0,290 \pm 0,020 \text{ mg/kg}$ dengan faktor cakupan $2^{[8]}$, maka ketidakpastian baku dari konsentrasi CRM yaitu

$$\mu(X_{\text{CRM}}) = \frac{0,020}{2} = 0,01 \text{ mg/kg}$$

Dari 4 kali pengujian, diperoleh rata – rata hasil uji akurasi dengan CRM yaitu $0,289 \pm 0,004 \text{ mg/kg}$, maka ketidakpastian bakunya

$$\mu(X_{\text{obs}}) = \frac{Sd X_{\text{obs}}}{\sqrt{n}} = \frac{0,004}{\sqrt{4}} = 0,002 \text{ mg/kg}$$

Recovery metode dihitung dengan rasio

$$\text{Rec (\%)} = \frac{X_{\text{obs}}}{X_{\text{CRM}}} \times 100\% = \frac{0,289}{0,290} \times 100\% = 99,9 \%$$

Maka ketidakpastian baku dari *recovery* (μRec) metode yaitu:

$$\begin{aligned} \mu\text{Rec} &= \text{Rec} \times \sqrt{\left(\frac{\mu(X_{\text{Obs}})}{X_{\text{Obs}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu(X_{\text{CRM}})}{X_{\text{CRM}}}\right)^2} \\ &= 99,9 \% \times \sqrt{\left(\frac{0,002}{0,289}\right)^2 + \left(\frac{0,010}{0,290}\right)^2} = 0,8 \% \end{aligned}$$

Dari data *recovery* yang diperoleh menunjukkan penentuan kadmium dengan menggunakan GFAAS cukup akurat dengan % *recovery* mendekati 100% dengan ketidakpastian baku sebesar 0,8 %

h. Presisi

Presisi pengukuran diuji secara kuantitatif dengan menganalisis 3 jenis sampel yang sama secara berulang dan dihitung nilai simpangan bakunya (SD) dengan menggunakan rumus:

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{1,701 \times 10^{-6}}{3 - 1}} = 9 \times 10^{-4}$$

Dari data nilai simpangan baku tersebut, dihitung nilai koefisien variasi dan dibandingkan dengan nilai koefisien variasi Horwitz. Presisi suatu pengukuran dinyatakan memenuhi syarat apabila KV yang diperoleh dari percobaan lebih kecil daripada KV Horwitz.

$$\text{KV (\%)} = \frac{\text{SD}}{\bar{X}} \times 100 \% = \frac{9 \times 10^{-4}}{0,273} \times 100 \% = 0,3 \%$$

$$0,67 \times \text{KV Horwitz (\%)} = 0,67 \times 2^{1-0,5 \log C} = 0,67 \times 2^{1-0,5 \log\left(\frac{0,273}{10^6}\right)} = 13 \%$$

dimana C = fraksi konsentrasi

Dari hasil pengolahan data, diperoleh hasil KV dari percobaan lebih kecil daripada 0,67 x KV Horwitz sehingga dapat dikatakan cukup baik. Ketidakpastian dari presisi metode ini dinyatakan dengan simpangan baku relatif (% RSD) metode yaitu sebesar 0,3 %.

2. Ketidakpastian gabungan

Ketidakpastian gabungan dari semua komponen yang telah teridentifikasi dan berkontribusi pada penentuan Cd dalam produk perikanan yaitu

Tabel 1. Ketidakpastian gabungan

Sumber Ketidakpastian	Nilai (Xi)	Satuan	Ketidakpastian baku (μXi)	Ketidakpastian baku relatif (RSU) ($\mu Xi/Xi$)	RSU ² ($\mu Xi/Xi$) ²
Massa Sampel (m)	0,5131	g	7×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-8}
Massa larutan (M)	25,8911	g	7×10^{-5}	3×10^{-6}	7×10^{-12}
Standar Logam Cd					
Larutan induk (tipe B)	10005	mg/kg	9,5	$9,5 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-7}$
Larutan standar kalibrasi (tipe A)	$1,19 \times 10^{-3}$	mg/kg	2×10^{-6}	2×10^{-3}	4×10^{-6}
Faktor Pengenceran (FP)	2	-	5×10^{-5}	3×10^{-5}	7×10^{-10}
Kadar Air (KA)	14,4	%	0,01	7×10^{-4}	5×10^{-7}
Konsentrasi Cd dalam Larutan Hasil Destruksi (C_o)	$2,336 \times 10^{-3}$	mg/kg	$1,05 \times 10^{-4}$	0,0452	$2,039 \times 10^{-3}$
Akurasi (Rec)	99,9	%	0,8	8×10^{-3}	6×10^{-5}
Presisi	-	-	-	3×10^{-3}	1×10^{-5}
C_{Cd}	0,273	mg/kg			

$$\left(\frac{\mu_{C_{Cd}}}{C_{Cd}}\right)^2 = \left(\frac{\mu_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\mu_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{C_{tipe B}}}{C_{tipe B}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{C_{tipe A}}}{C_{tipe A}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{FP}}{FP}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{KA}}{KA}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{C_o}}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Rec}}{Rec}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Pre}}{Pre}\right)^2$$

$$\mu_{C_{Cd}} =$$

$$C_{Cd} \times \sqrt{\left(\frac{\mu_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\mu_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{C_{tipe B}}}{C_{tipe B}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{C_{tipe A}}}{C_{tipe A}}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{FP}}{FP}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{KA}}{KA}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{C_o}}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Rec}}{Rec}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{Pre}}{Pre}\right)^2}$$

$$\mu_{C_{Cd}} = 0,013 \text{ mg/kg}$$

Dari tabel 1 terlihat bahwa komponen ketidakpastian yang berasal dari konsentrasi Cd dalam larutan hasil destruksi yang diukur dengan GFAAS (C_o) memberikan kontribusi paling besar terhadap ketidakpastian penentuan Cd yaitu 0,0452 mg/kg, dan komponen yang tidak mempengaruhi secara signifikan terhadap ketidakpastian gabungan adalah ketidakpastian massa larutan (3×10^{-6} g) dan faktor pengenceran (3×10^{-5}). Ketidakpastian gabungan dari seluruh komponen ketidakpastian yang berkontribusi pada penentuan Cd dalam produk perikanan adalah 0,013 mg/kg

3. Ketidakpastian diperluas

Ketidakpastian yang diperluas untuk penentuan Cd dalam produk perikanan pada tingkat kepercayaan 95% dan faktor cakupan, $k = 2$, yaitu

$$U(C_{Cd}) = k \times \mu_{C_{Cd}}$$

$$= 2 \times 0,013 \text{ mg/kg} = 0,025 \text{ mg/kg}$$

*perbedaan hasil dikarenakan pembulatan perhitungan

4. Pelaporan

Maka nilai konsentrasi logam Cd dalam produk perikanan yang dilaporkan yaitu $0,273 \pm 0,025 \text{ mg/kg}$

KESIMPULAN

Dari penelitian ini telah ditentukan kadar kadmium dalam produk perikanan dengan menggunakan GFAAS yaitu sebesar $0,273 \text{ mg/kg}$. Adapun estimasi ketidakpastian untuk pengujian ini ditentukan menggunakan prinsip “*bottom up*” sesuai ISO GUM 1993 dan *Eurachem/Citac Guide* 2012, dengan nilai ketidakpastian diperluasnya yaitu sebesar $0,025 \text{ mg/kg}$ untuk tingkat kepercayaan 95% dan faktor cakupan $k=2$. Nilai ketidakpastian yang diperoleh telah sesuai dengan tujuannya yaitu kurang dari 10% nilai benarnya sehingga dapat digunakan. Penyumbang ketidakpastian terbesar dalam pengujian ini yaitu konsentrasi kadmium dalam larutan hasil destruksi yang diukur dengan GFAAS yaitu sebesar $0,0452 \text{ mg/kg}$.

DAFTAR PUSTAKA

1. M.N. Haouet, G. Chessa, L. Fioroni, R. Galarini. Estimation of uncertainty for the determination of mercury in food by CVAAS, *Accreditation Quality Assurance*, 11:17-22 (2006)
2. L. Jorhem, J. Engman, B. Sundstrom, A. Nilsson. Evaluation of measurement data for Cd, Cr and Pb in certain uncontaminated foodstuffs published in surveys : analytical quality vs. uncertainty of measurements, *Accreditation Quality Assurance*,10: 647-658 (2006)
3. FDA dan EPA Safety Levels in Regulations and Guidance, third edition. June 2001
4. Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia tentang Penetapan batas Maksimum Cemaran Mikroba dan Kimia dalam Makanan. Oktober 2009.

5. ISO Guide to The Expression of Uncertainty of Measurement, International Organization for Standardization, Geneva Switzerland. 1993
6. Eurachem/Citac Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition. (2012)
7. National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Material for Cadmium (Cd) Standard Solution, SRM 3108 Lot No. 060531.
8. National Research Council Canada, DORM-3 Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals.