

---

## Estimasi Ketidakpastian Nilai Acuan Kobalt Dan Mangan Dalam Matriks Air Minum Kemasan

Christine Elishian<sup>1</sup>, Isna Komalasari<sup>2</sup>, Eka Mardika Handayani<sup>3</sup>, Oman Zuas<sup>4</sup>,  
Nuryatini Hamim<sup>5</sup>, Ayu Hindayani<sup>6</sup>, Dyah Styarini<sup>7</sup>, Eka Pratiwi<sup>8</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6,7,8</sup>Badan Standardisasi Nasional (BSN), Kawasan PUSPIPTEK Gedung 420, Setu, 15314,  
Tangerang Selatan, Banten

e-mail : [christine@bsn.go.id](mailto:christine@bsn.go.id)<sup>1</sup>, [isna@bsn.go.id](mailto:isna@bsn.go.id)<sup>2</sup>, [mardika@bsn.go.id](mailto:mardika@bsn.go.id)<sup>3</sup>, [oman@bsn.go.id](mailto:oman@bsn.go.id)<sup>4</sup>,  
[nuryatini@bsn.go.id](mailto:nuryatini@bsn.go.id)<sup>5</sup>, [ayuhindayani@bsn.go.id](mailto:ayuhindayani@bsn.go.id)<sup>6</sup>, [styarini.dyah@bsn.go.id](mailto:styarini.dyah@bsn.go.id)<sup>7</sup>, [tiwi@bsn.go.id](mailto:tiwi@bsn.go.id)<sup>8</sup>

---

### ABSTRACT

*Uncertainty is an important part of assigned value in a certified reference material. Each uncertainty component contributed on assigned value determination of cobalt (Co) and Manganese (Mn) in bottled drinking water (AMK) has been identified and determined based on ISO/Guide 35:2017. Uncertainty components that contributed to assigned value of Co and Mn include homogeneity sample, long-term storage stability and characterization. Characterization process of assigned value was conducted by comparing two analytical methods i.e., ICP-MS and ICP-OES using internal standard Yttrium and external calibration. The assigned value of Co and Mn and their uncertainties are  $14,8 \pm 2,7 \mu\text{g Kg}^{-1}$  dan  $41,6 \pm 7,5 \mu\text{g Kg}^{-1}$  at 95% confidence level with coverage factor of 2. It was found that the biggest source of uncertainty contributor on the assigned values is identified from long-term storage stability with the values of  $1,17 \mu\text{g Kg}^{-1}$  (8%) and  $3,59 \mu\text{g Kg}^{-1}$  (9%) for Co and Mn, respectively.*

**Keywords** : Cobalt, Drinking water, Measurement Uncertainty, Manganese, Reference Material.

### INTISARI

Ketidakpastian merupakan salah satu bagian penting dari nilai acuan suatu bahan acuan bersertifikat. Pada penelitian ini, komponen – komponen ketidakpastian pada penentuan nilai acuan kobalt (Co) dan Mangan (Mn) dalam bahan acuan matriks Air Minum Kemasan (AMK) telah berhasil diidentifikasi dan ditentukan dengan mengacu pada ISO/Guide 35:2017. Komponen yang berkontribusi pada nilai acuan Co dan Mn yaitu komponen ketidakpastian yang bersumber dari homogenitas sampel, ketidakpastian asal stabilitas jangka panjang penyimpanan dan ketidakpastian yang bersumber dari karakterisasi. Proses karakterisasi nilai acuan dilakukan dengan perbandingan dua metode yaitu ICP-MS dan ICP-OES menggunakan internal standar Yttrium dan kalibrasi eksternal. Nilai acuan logam Co dan Mn beserta ketidakpastiannya yaitu  $14,8 \pm 2,7 \mu\text{g Kg}^{-1}$  dan  $41,6 \pm 7,5 \mu\text{g Kg}^{-1}$  pada tingkat kepercayaan 95% dengan faktor cakupan 2. Adapun sumber kontributor terbesar ketidakpastian nilai acuan ditemukan berasal dari komponen stabilitas jangka panjang yaitu sebesar  $1,17 \mu\text{g Kg}^{-1}$  (8%) dan  $3,59 \mu\text{g Kg}^{-1}$  (9%) masing-masing untuk Co dan Mn.

**Kata kunci** : Air Minum, Bahan acuan, Ketidakpastian pengukuran, Kobalt, Mangan.

---

### PENDAHULUAN

Air merupakan sumber kehidupan. Pertumbuhan jumlah penduduk, meningkatnya masyarakat *middle income class*, serta semakin sulitnya akses air bersih adalah beberapa faktor yang membuat pasar industri air minum kemasan (AMK) mengalami peningkatan. Berdasarkan Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat Dan Makanan Republik Indonesia Nomor 1 Tahun 2015 tentang Kategori Pangan, AMK dikategorikan sebagai pangan nomor 14 (Perka BPOM, 2015). AMK sebagai pangan tentunya tidak lepas dari pentingnya aspek keamanan pangan untuk memberikan perlindungan kepada konsumen. Terkait hal ini, Kementerian Kesehatan Republik Indonesia telah mengeluarkan peraturan menteri No 492/MENKES/PER/IV/2010 (Permenkes RI, 2010) tentang Persyaratan kualitas air minum dan didukung oleh Badan Standardisasi Nasional (BSN) dengan ditetapkannya SNI 3553:2015 yang merupakan standar acuan untuk air mineral agar aman dikonsumsi (BSN, 2015)

Beberapa parameter diatur dalam Permenkes dan SNI tersebut, seperti parameter mikrobiologi, fisika dan juga kimiawi. Mangan (Mn) termasuk salah satu parameter kimiawi yang

---

diatur dalam Permenkes dan SNI tersebut dengan kadar maksimum yang diperbolehkan sebesar 0,05 mg/L (BSN, 2015) dan 0,4 mg/L (Permenkes RI, 2010). Mangan dan Kobalt (Co) merupakan unsur esensial yang dibutuhkan manusia dan hewan dalam batas tertentu (WHO, 2006, 2011). Kedua unsur ini dapat diperoleh melalui makanan dan minuman yang dikonsumsi. Keberadaan Co dan Mn di lingkungan terjadi secara alami dan antropogenik dan umumnya ditemukan pada air permukaan dan air tanah (WHO, 2006, 2011).

Pengujian yang valid dan tertelusur memerlukan suatu sistem ketertelusuran pengujian yang dapat diperoleh melalui penyediaan bahan acuan bersertifikat (*Certified Reference Material/ CRM*) baik sebagai larutan standar untuk sumber ketertelusuran pengukuran maupun sebagai '*matrice matched*' CRM yang dapat digunakan sebagai bahan kontrol kualitas (*QC material*) dan mengevaluasi akurasi dari metode analisis yang digunakan (Emons, 2006). Bahan acuan bersertifikat adalah material atau bahan yang satu atau lebih nilai sifatnya yang cukup homogen, stabil, dan telah disertifikasi dengan prosedur teknis yang baku, yang disertai dengan nilai ketidakpastian dan pernyataan ketertelusurannya. (ISO, 2008).

Nilai ketidakpastian merupakan bagian penting dari nilai acuan suatu bahan acuan bersertifikat (ISO, 2017). Oleh karena itu, proses estimasi ketidakpastian yang tepat memberikan hasil pengukuran yang reliabel (Jurgens, 2007). Pada penelitian ini, ketidakpastian pada penentuan nilai acuan Co dan Mn dalam bahan acuan AMK diestimasi berdasarkan pada ISO/Guide 35:2017 *Reference Material – Guidance for the characterization and the assessment of the homogeneity and stability of the material* (BSN, 2017). Beberapa komponen yang diidentifikasi berasal dari komponen heterogenitas, stabilitas dan karakterisasi nilai acuan.

## METODE PENELITIAN

Metode estimasi ketidakpastian pada penelitian ini mengacu pada ISO/Guide 35:2017 yang berdasarkan pada prinsip *Guide to the expression of uncertainty in measurement* - GUM (JCQM, 2008). Dalam penelitian ini, terdapat 3 proses utama yang berkontribusi terhadap nilai suatu bahan acuan, yaitu proses homogenitas, stabilitas, dan karakterisasi bahan acuan.

### 1. Homogenitas

Proses homogenitas dan stabilitas dilakukan setelah pembuatan kandidat bahan acuan AMK. Pembuatan kandidat bahan acuan AMK ini dilakukan dengan cara pengayaan logam Co dan Mn yang diketahui jumlahnya secara gravimetri ke dalam sejumlah matriks Air Minum Kemasan (AMK). Kemudian, terhadap larutan tersebut dilakukan proses homogenisasi menggunakan *magnetic stirrer* selama minimal 24 jam dan dilakukan pembotolan ke dalam botol HDPE 250 mL. Proses pembuatan bahan acuan Co dan Mn dalam AMK ini menyerupai proses pembuatan bahan acuan besi dan timbal pada literatur (Komalasari, 2018). Selanjutnya, homogenitas kandidat bahan acuan ini dievaluasi dengan cara mengambil 10 (sepuluh) buah botol secara acak bertingkat. Terhadap 10 kandidat bahan acuan terpilih tersebut dilakukan analisa kandungan Co dan Mn menggunakan *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry* (ICP-MS) dan hasil pengukuran di uji secara statistik menggunakan uji signifikansi *one-way ANOVA* pada tingkat kepercayaan 95%.

### 2. Stabilitas

Uji stabilitas terdiri dari 2 (dua) jenis, yaitu uji stabilitas jangka pendek (*Short-term stability, STS*) dan uji stabilitas jangka panjang (*Long-term stability, LTS*). Uji STS dilakukan terhadap 3 (tiga) buah kandidat bahan acuan AMK yang telah disimpan selama 4 minggu (waktu pemantauan) pada 3 (tiga) suhu penyimpanan berbeda yaitu 10°C, 25°C, dan 40°C. Kemudian kandidat diukur dengan ICP-MS dan dilakukan uji *t-student* pada tingkat kepercayaan 95% untuk mengecek signifikansi perbedaan untuk masing-masing suhu penyimpanan. Sedangkan untuk uji LTS dilakukan pada bulan ke-2, ke-5 dan ke-6 setelah penyimpanan pada suhu 25°C dan dievaluasi dengan analisis *trend ANOVA* (regresi linear) dan uji *t-student* untuk *slope* regresi pada tingkat kepercayaan 95%.

### 3. Karakterisasi

Pada penelitian ini, proses karakterisasi nilai acuan dilakukan dengan menggunakan pendekatan dua metode independen yang akurat yang dilakukan oleh satu laboratorium (ISO, 2017). Karakterisasi nilai acuan Co dan Mn pada AMK dilakukan menggunakan perbandingan hasil ICP-MS dan *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy* (ICP-OES) dengan teknik *internal standard* dan kalibrasi eksternal. Bahan acuan bersertifikat *Ca011c*

*Hard Drinking Water* produksi *European Reference Material* (ERM) digunakan disetiap pengukuran sebagai jaminan validitas hasil pengujian (akurasi). Karakterisasi dilakukan terhadap 5 (lima) individual sampel dengan masing – masing 2 (dua) replikasi pengujian. *Internal standard* yang digunakan yaitu Ytrium (Y). Kurva kalibrasi eksternal terdiri dari 5 (lima) konsentrasi standar dengan pembacaan masing – masing 3 (tiga) kali. Larutan induk standar yang digunakan yaitu *Co 105-02-009* dari *Korean Research Institute of Standards and Science* (KRISS) dan *SRM Mn 3132* dari *National Institute of Standards and Technology* (NIST), kedua larutan standar ini merupakan sumber ketertelusuran pengukuran Co dan Mn dalam sampel AMK ini.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam mengestimasi ketidakpastian, komponen yang menjadi sumber ketidakpastian merupakan komponen yang juga mempengaruhi penentuan nilai tersebut. Dalam hal suatu bahan acuan, yang ikut menentukan nilai acuan, yaitu, nilai hasil proses karakterisasi ( $x_{char}$ ), deviasi asal heterogenitas sampel ( $\delta x_{hom}$ ), dan efek deviasi dari ketidakstabilan selama penyimpanan bahan acuan ( $\delta x_{stab}$ ) dengan berdasarkan pada Persamaan (1). Dengan demikian, yang menjadi komponen ketidakpastian pada nilai bahan acuan adalah ketidakpastian asal karakterisasi ( $u_{char}$ ), ketidakpastian asal homogenitas ( $u_{hom}$ ) dan ketidakpastian asal stabilitas ( $u_{stab}$ ) sebagaimana tertera pada Persamaan (2) berikut.

$$x_{CRM} = x_{char} + \delta x_{hom} + \delta x_{stab} \quad (1)$$

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{stab}^2} \quad (2)$$

### 1. Ketidakpastian asal homogenitas ( $u_{hom}$ )

Uji homogenitas kandidat bahan acuan dilakukan terhadap 10 sampel dalam satu *batch* yang dipilih secara acak bertingkat dan dicek menggunakan one-way ANOVA pada tingkat kepercayaan 95%. Hipotesis null ( $H_0$ ) menyatakan variansi keseluruhan sampel tidak berbeda secara signifikan jika  $F_{hitung} < F_{tabel}$  ( $F_{crit}$ ) sedangkan  $H_1$  menyatakan variansi sampel berbeda signifikan jika  $F_{hitung} > F_{crit}$  dan hal ini berarti ada efek heterogenitas yang signifikan antar unit sampel (Biagini, 1995)

Tabel 1 menyatakan ringkasan hasil uji homogenitas menggunakan one-way ANOVA untuk logam Co dan Mn. Berdasarkan hasil uji ANOVA terlihat bahwa  $F_{hitung} < F_{crit}$  untuk logam Co dan Mn pada tingkat kepercayaan 95% maka  $H_0$  diterima dan dinyatakan tidak ada perbedaan yang signifikan dalam *batch* untuk kedua logam tersebut.

Tabel 1. Ringkasan *one-way* ANOVA untuk logam Co dan Mn dalam AMK.

Co						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	5,19436	9	0,57715	0,61759	0,75945	3,020382
Within Groups	9,34515	10	0,93451	1	4	95
Total	14,5395	19	5			
Mn						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,74939	9	0,08326	0,57786	0,78867	3,020383
Within Groups	1,44093	10	0,14409	6	3	4
Total	2,19032	19	3			

Dalam hal estimasi ketidakpastian asal homogenitas berdasarkan ISO/Guide 35:2017 (BSN, 2017), perlu ditentukan standar deviasi antar-sampel ( $s_{bb}$ ) dan standar deviasi intra-sampel ( $s_r$ ) menggunakan Persamaan (3) dan (4), dengan  $M_{between}$  menyatakan variansi antar-grup/sampel,  $M_{within}$  sebagai variansi intra-grup/sampel, dan  $n_o$  sebagai jumlah replikat sampel.

$$s_{bb}^2 = \max\left(\frac{M_{between} - M_{within}}{n_o}, 0\right) \quad (3)$$

$$s_r = \sqrt{M_{within}} \quad (4)$$

Pada hasil uji *one-way* ANOVA untuk uji homogenitas Co dan Mn, diketahui bahwa nilai  $MS_{within}$  lebih besar daripada  $MS_{between}$ , maka nilai  $s_{bb}$  kedua logam menjadi nol (0). Hal ini menunjukkan kurangnya replikasi pengukuran, sehingga ketidakpastian asal homogenitas ini dinyatakan dengan  $u'_{bb}$  yang mengekspresikan ketidakpastian standar untuk deviasi intra-sampel yang ditentukan sesuai Persamaan (5). Dengan  $\nu M_{within}$  menyatakan derajat kebebasan antar unit.

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{M_{within}}{n_o}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\nu M_{within}}} \quad (5)$$

Berdasarkan Persamaan (5) tersebut, diperoleh ketidakpastian standar asal homogenitas ( $U_{hom}$ ) sampel untuk logam Co dan Mn dalam matriks AMK yaitu masing-masing sebesar 0,46 ug/kg dan 0,18 ug/kg.

## 2. Ketidakpastian asal stabilitas ( $U_{stab}$ )

Ketidakpastian asal stabilitas ( $U_{stab}$ ) terdiri dari dua (2) komponen yaitu, stabilitas jangka pendek (STS) dan stabilitas jangka panjang (LTS). Uji STS dilakukan untuk mengetahui efek transportasi terhadap kestabilan bahan acuan selama proses distribusi bahan acuan ke konsumen (pengguna bahan acuan) (ISO, 2017). Oleh karena itu, uji STS dilakukan pada berbagai suhu termasuk suhu ekstrim yang diperkirakan bisa terjadi selama transportasi ke pengguna bahan acuan. Data hasil uji STS yang telah dilakukan dicek menggunakan uji signifikansi *t-student* dengan suhu penyimpanan 10°C sebagai suhu referensi. Hasil uji *t-student* sebagaimana tertera pada Tabel 2 menunjukkan nilai *t*-hitung lebih kecil daripada *t*-tabel (95%, d.f: 5) yang berarti tidak ada perbedaan yang signifikan pada sampel di suhu penyimpanan 25°C dan 40°C terhadap suhu penyimpanan 10°C untuk logam Co dan Mn. Hal ini mengindikasikan bahwa perubahan nilai selama transportasi tidak signifikan terhadap nilai acuan, sehingga deviasi asal ketidakstabilan jangka pendek ( $u_{sts}$ ) sama dengan 0 atau tidak diperhitungkan pada estimasi  $U_{stab}$ .

Tabel 2. Hasil uji stabilitas jangka pendek logam Co dan Mn

Suhu	Co		Mn	
	25°C-10°C	40°C-10°C	25°C-10°C	40°C-10°C
<i>t</i> -hitung	1,1904	0,5824	1,0232	2,2950
<i>t</i> -tabel (95%, d.f 5)	2,5706	2,5706	2,5706	2,5706

Uji LTS dilakukan untuk memprediksi tren ketidakstabilan nilai acuan selama penyimpanan jangka panjang (ISO, 2017). Uji LTS pada AMK ini dilakukan dengan pendekatan model klasik yang bergantung pada waktu. Tren ketidakstabilan bahan acuan dianalisa menggunakan uji tren ANOVA untuk regresi linear dan *t-student*, mulai dari data uji bulan ke-0 (data

uji homogenitas), bulan ke-1 (data uji STS), bulan ke-2, ke-5 dan ke-6 dengan menggunakan Persamaan (6).

$$\frac{|b_1|}{s(b_1)} < t_{critical}(95\%, df = n - 2) \quad (6)$$

*Slope* dan standar *error* dari *slope* pada Persamaan regresi dinyatakan dengan  $b_1$  dan  $s(b_1)$ . Hasil perhitungan yang diperoleh dinyatakan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil uji stabilitas jangka panjang logam Co dan Mn

	Co	Mn
Slope, $b_1$	-0,0741	-0,4461
Standard error slope, $s(b_1)$	0,0975	0,2992
df	5	5
$\frac{ b_1 }{s(b_1)}$	0,7597	1,4910
$t_{critical} (95\%, df=n-2)$	3,1824	3,1824

Dari data hasil analisis tren ketidakstabilan pada Tabel 3 terlihat bahwa tren ketidakstabilan tidak terdeteksi untuk parameter Co dan Mn selama masa pemantauan. Dengan demikian, komponen ketidakpastian asal LTS ( $u_{LTS}$ ) untuk Co dan Mn sampai dengan waktu pemantauan LTS berikutnya (bulan ke-12) dapat dinyatakan menggunakan Persamaan (7). Dengan  $t_{cert}$  menyatakan periode validitas nilai acuan sampai dengan waktu pemantauan berikutnya.

$$u_{LTS} = s(b_1) \times t_{cert} \quad (7)$$

Berdasarkan Persamaan (7),  $u_{LTS}$  untuk Co dan Mn dalam masa 12 bulan yaitu masing - masing sebesar  $1,2 \mu\text{g Kg}^{-1}$  dan  $3,6 \mu\text{g Kg}^{-1}$ . Nilai  $u_{LTS}$  ini juga merupakan komponen  $u_{stab}$  untuk Co dan Mn dalam AMK.

### 3. Ketidakpastian asal karakterisasi

Karakterisasi bahan acuan AMK dilakukan dengan teknik eksternal kalibrasi pada ICP-MS dan ICP-OES, dengan internal standar sebagai pengontrol *drift* instrumen. Komponen ketidakpastian pada proses karakterisasi diestimasi menggunakan pendekatan *Bottom-up* berdasarkan EURACHEM Guide (Eurachem/Citac, 2012). Pada estimasi ketidakpastian komponen karakterisasi ini, dipilih salah satu teknik pengujian yang mewakili keseluruhan proses, yaitu teknik eksternal kalibrasi pada ICP-MS. Persamaan (8) merupakan rumus yang digunakan untuk menentukan nilai karakterisasi dan menunjukkan faktor-faktor yang berkontribusi pada nilai utama dan sekaligus menjadi sumber ketidakpastiannya, yaitu konsentrasi logam hasil pengukuran dengan ICP-MS ( $C_o$ ) dan nilai perolehan kembali metode untuk penentuan logam ( $Rec$ ). Selain itu nilai presisi pengukuran juga diperhitungkan sebagai sumber ketidakpastian asal karakterisasi ( $Rep$ ).

$$C_x = \frac{C_o \times 100}{\% Rec} \quad (8)$$

Nilai ketidakpastian asal Co,  $u(\text{Co})$ , ditentukan secara manual menggunakan kurva kalibrasi eksternal. Lima (5) buah standar kalibrasi dengan *range* konsentrasi  $0,2 - 15 \mu\text{g Kg}^{-1}$ , dipersiapkan dari larutan induk  $100 \text{ mg Kg}^{-1}$  menggunakan timbangan analitik. Intensitas hasil pengukuran larutan standar ini dibandingkan terhadap internal standar Ytrium yang digunakan

sehingga dihasilkan rasio intensitas logam terhadap internal standar. Rasio ini yang kemudian diplotkan ke kurva kalibrasi terhadap konsentrasi standar. Sampel kandidat bahan acuan AMK dipersiapkan masing – masing sebanyak lima (5) buah dengan dua (2) replikasi, dan kemudian rasio intensitas hasil pengukuran dikonversi ke konsentrasi menggunakan persamaan garis kurva kalibrasi standar. Kemudian nilai  $u(C_o)$  ini ditentukan menggunakan Persamaan (9) berikut.

$$u(C_o) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_o - \bar{C})^2}{S_{xx}}}$$
(9)

Dengan  $S$  sebagai residual standar deviasi,  $B_1$  adalah *slope* persamaan kurva kalibrasi,  $p$  dan  $n$  berturut – turut adalah jumlah sampel dan standar yang diukur,  $\bar{C}$  merupakan rata – rata konsentrasi larutan standar, dan  $S_{xx}$  merupakan jumlah kuadrat perbedaan konsentrasi standar dan nilai rata – rata  $\bar{C}$ . Berdasarkan hasil perhitungan menggunakan Persamaan (9) ini diperoleh nilai  $u(C_o)$  untuk logam Co dan Mn berturut – turut yaitu  $0,0508 \mu\text{g Kg}^{-1}$  dan  $0,0277 \mu\text{g Kg}^{-1}$ .

Nilai ketidakpastian asal perolehan kembali,  $u(\%Rec)$ , diperoleh dari perbandingan nilai hasil pengukuran bahan acuan Ca011c ( $X_{obs}$ ) terhadap nilai sertifikatnya ( $X_{CRM}$ ). Sebanyak enam (6) replikat Ca011c dipersiapkan dan diukur dengan cara yang sama dengan sampel kandidat AMK. Nilai  $\%Rec$  dan ketidakpastiannya ditentukan dengan Persamaan (10) dan (11). Dari hasil pengukuran diperoleh standar deviasi ( $SD_{obs}$ ) Co dan Mn sebesar  $0,2126 \mu\text{g Kg}^{-1}$  dan  $0,6605 \mu\text{g Kg}^{-1}$ , maka dengan mengaplikasikan Persamaan (10) dan (11) diperoleh nilai  $\%Rec \pm u(\%Rec)$  untuk Co dan Mn berturut – turut yaitu sebesar  $101,9 \pm 2,5 (\%)$  dan  $103,2 \pm 1,7 (\%)$ .

$$\%Rec = \frac{X_{obs}}{X_{CRM}} \times 100\%$$
(10)

$$u(\%Rec) = \frac{SD_{obs}/\sqrt{n}}{u_{CRM}} \times 100\%$$
(11)

Estimasi ketidakpastian asal presisi ( $u_{Rep}$ ) ditentukan melalui pengukuran berulang sepuluh (10) sampel kandidat AMK dan ditentukan nilai rata – rata dan standar deviasinya. Hasil pengukuran diperoleh nilai rata – rata Co dan Mn beserta ketidakpastian asal presisinya yaitu sebesar  $14,99 \pm 0,28 \mu\text{g Kg}^{-1}$  (Co) dan  $41,22 \pm 0,63 \mu\text{g Kg}^{-1}$  (Mn). Dengan demikian, komponen ketidakpastian asal karakterisasi kandidat bahan acuan AMK ditentukan dengan menggabungkan ketiga sumber ketidakpastian  $u(C_o)$ ,  $u(\%Rec)$ , dan  $u_{Rep}$  di atas dengan menggunakan Persamaan (12) berikut. Hasil perhitungan diperoleh nilai  $u_{char}$  untuk masing – masing logam Co dan Mn yaitu sebesar  $0,52 \mu\text{g Kg}^{-1}$  dan  $1,07 \mu\text{g Kg}^{-1}$ .

$$\frac{u_{char}}{C_x} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_o}}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{u_{\%Rec}}{\%Rec}\right)^2 + \left(\frac{u_{Rep}}{C_x}\right)^2}$$
(12)

Setelah masing – masing komponen ketidakpastian diestimasi, ketidakpastian gabungan ( $u_{CRM}$ ) AMK dapat ditentukan menggunakan Persamaan (2) dan kemudian ketidakpastian diperluasnya ( $U_{CRM}$ ) ditentukan dengan mengkalikan  $u_{CRM}$  dengan faktor cakupan ( $k$ ) = 2 untuk selang kepercayaan 95%. Rangkuman komponen ketidakpastian beserta nilai  $u_{CRM}$  dan  $U_{CRM}$  ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Rangkuman komponen ketidakpastian Co dan Mn dalam AMK.

	Co $\mu\text{g Kg}^{-1}$	Mn $\mu\text{g Kg}^{-1}$
$U_{hom}$	0,46	0,18
$U_{stab}$	1,17	3,59
$U_{char}$	0,52	1,07
$U_{CRM}$	1,36	3,75
$U_{CRM}$	2,7	7,5

Kontributor terbesar pada ketidakpastian nilai acuan ditemukan pada komponen asal stabilitas yaitu sebesar  $1,17 \mu\text{g Kg}^{-1}$  (8%) untuk Co dan  $3,59 \mu\text{g Kg}^{-1}$  (9%) untuk Mn. Nilai acuan Co dan Mn pada AMK ditentukan dari rata – rata hasil pengukuran ICP-MS dan ICP-OES dengan beberapa waktu pengukuran. Hasil yang diperoleh menyatakan nilai acuan untuk Co dan Mn dalam AMK masing – masing yaitu  $14,8 \mu\text{g Kg}^{-1}$  dan  $41,6 \mu\text{g Kg}^{-1}$ .

## KESIMPULAN

Komponen-komponen sumber ketidakpastian dalam penentuan nilai acuan untuk logam Co dan Mn dalam bahan acuan Air Minum Kemasan (AMK) telah berhasil diidentifikasi dan diestimasi berdasarkan ISO/Guide 35:2017. Nilai acuan beserta ketidakpastiannya untuk masing – masing logam Co dan Mn yaitu sebesar  $14,8 \pm 2,7 \mu\text{g Kg}^{-1}$  dan  $41,6 \pm 7,5 \mu\text{g Kg}^{-1}$  pada tingkat kepercayaan 95% dengan faktor cakupan 2. Nilai hasil estimasi ketidakpastian ini dapat digunakan sebagai acuan laboratorium untuk mengestimasi ketidakpastian pengukuran yang menggunakan bahan acuan AMK ini sebagai bahan acuan dalam proses validasi metode, kontrol material maupun sebagai sumber ketertelusuran hasil pengukuran untuk dalam penentuan kandungan Co dan Mn dalam matrik air minum kemasan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Badan Standardisasi Nasional (BSN) atas dukungan pembiayaan dalam melaksanakan penelitian ini melalui DIPA TEMATIK PUSRISBANG-BSN T.A. 2021: Penguatan Infrastruktur Metrologi untuk Menjamin Kualitas Layanan Bidang Pangan dan penghargaan kepada Dr. Rosi Ketrin (Alm) yang telah membimbing dan membantu dalam proses penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- Biagini, R., Dersch, R., de Felice, P., Jeroma, S.M., Perkin, E.M.E., Pona, C., de Sanoit, J., Woods, M.J., (1995). Homogeneity testing of spiked reference materials. *The Science of the Total Environment*, 173/174, 267-274.
- BSN (2015). *Air Mineral*. SNI No. 3553:2015. Badan Standardisasi Nasional. Jakarta.
- Emons, H., Held, A., Ulberth, F., (2006). Reference materials as crucial tools for quality assurance and control in food analysis. *Pure Appl Chem*, 78, 135-143.
- Eurachem/Citac. (2012). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. United Kingdom: Eurachem/Citac Working Group.
- ISO (2008). *Terms and definitions used in connection with reference materials, Amendment 1 Revision of definitions for reference material and certified reference material (ISO Guide 30:1992/Amd. 1:2008)*. International Organization for Standardization.
- ISO (2017). *Reference Materials – Guidance for the characterization and the assessment of the homogeneity and stability of the material (ISO/Guide 35:2017)*. International Organization for Standardization.
- JCQM (2008). *Uncertainty of Measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement-GUM:1995 (ISO/IEC Guide 98-3:2008)*. ISO - Joint Committee for Guides in Metrology
- Jurgens, J., Paama, L., Leito, I., (2007). The uncertainty of UV-Vis spectrophotometric and FAAS

- analysis for the determination of iron in pharmaceutical products. *Accreditation Quality Assurance*, 12, 593-601.
- Komalasari, I., Handayani, E.M., Elishian, C., Ketrin, R., (2018, Januari). Pembuatan Kandidat Bahan Acuan Besi dan Timbal untuk Penentuan Logam dalam Air Minum Kemasan. *Dalam Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Kalibrasi, Instrumentasi dan Metrologi PPI KIM ke-44*. (pp 118- 129). Pusat Penelitian Metrologi, LIPI.
- Perka BPOM (2015). Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat Dan Makanan Republik Indonesia Nomor 1 Tahun 2015. *Kategori Pangan*. 16 Februari 2015. Jakarta
- Permenkes (2010). Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No. 492/MENKES/PER/IV/2010. *Persyaratan Kualitas Air Minum*. 19 April 2010. Jakarta
- WHO (2011). *Manganese in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water*. Geneva: World Health Organization Pres.
- WHO (2006). *Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds*. Geneva: World Health Organization Pres.