

Validasi Metode Uji Kalium pada Analisis Tanah Menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) AA-7000 Shimadzu*

Agustina Tangketasik¹, IB Ketut Widnyana Yoga², I Wayan Suarta³,
A.A. Nyoman Supadma⁴

¹ PLP Madya Laboratorium Tanah Fakultas Pertanian Universitas Udayana, Kampus Bukit Jimbaran, Indonesia

² PLP Madya Laboratorium Penelitian Terpadu Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Udayana, Kampus Bukit Jimbaran, Indonesia

Submisi: 16 September 2022; Penerimaan: 23 Juni 2024

ABSTRAK

Metode analisis kalium pada sampel tanah mengacu pada SNI 2803:2012 yang dimodifikasi. Modifikasi metode uji memerlukan validasi. Validasi bertujuan untuk mengevaluasi keberkelanjutan metode yang diterapkan pada analisis kalium. Parameter validasi metode meliputi pembuatan kurva standar logam, penentuan kurva regresi linier, akurasi, presisi, nilai LOD dan LOQ, persen recovery dan ketidakpastian pengukuran. Perlakuan diulang 3 kali untuk kurva standar dan penentaun sampel serta spike dilakukan secara duplo. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada konsentrasi 0-8 ppm standar Kalium solution 1000 ppm (Merck), memiliki nilai koefisien linieritas 0,999. Nilai presisi persen RPD (2,0952%), nilai LOD dan LOQ berturut-turut (0,39465 dan 1,31550 ppm), persen recovery diperoleh (99,90%), serta nilai ketidakpastian pipet volume dan labu takar (0,003477 dan 0,02387) serta ketidakpastian pengukuran gabungan dan yang diperluas (1,1151 dan 2,2301 ppm). Hal ini menunjukkan bahwa metode uji kalium pada standar kalium untuk mendeteksi kadar kalium pada sampel tanah sangat baik dengan nilai persentase ketidakpastian gabungan 5,32 masih di bawah 30% persyaratan ketidakpastian ideal.

Kata kunci : *Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS), validasi, kalium*

LATAR BELAKANG

Validasi dan verifikasi metode analisis merupakan kegiatan yang bertujuan untuk mengkonfirmasi sebuah metode uji dengan analisis secara objektif, sehingga hasil pengujian metode memenuhi persyaratan untuk diterapkan di laboratorium pengujian, serta sebagai dokumen fisik bahwa metode yang digunakan terhadap alat dan bahan di laboratorium dapat dipercaya pada batas

yang sudah ditetapkan. Laboratorium pengujian yang terkait dalam analisis harus menetapkan standar dan dokumentasi mutu analisis yang mengacu pada ISO 17025-2017, tentang persyaratan umum kompetensi Laboatorium pengujian dan laboratorium kalibrasi, dalam memproduksi data hasil uji yang akurat dan dapat dipertanggungjawabkan.

Setiap metode analisis yang diadopsi dari jurnal-jurnal penelitian harus divalidasi

dan setiap metode dari sumber resmi seperti AOAC (*Association of Official Analytical Chemist*), ASTM (*American Society for Testing and Material*), ILAC (*International Laboratory Accreditation Cooperation*), EPA (*Environmental Protection Agency*),

Farmakope, dan SNI (Standar Nasional Indonesia), perlu dilakukan verifikasi. Umumnya laboratorium di Indonesia menggunakan acuan metode yang bersumber dari AOAC, Farmakope maupun SNI (Riyanto, 2014), dan SNI yang paling sering digunakan sebagai sumber acuan metode karena mewakili kondisi laboratorium terkait alat, bahan dan kinerja/kompetensi personil. Salah satu metode analisis yang perlu divalidasi dan verifikasi keakuratan prosedur sesuai dengan alat dan bahan yang tersedia di laboratorium Tanah dan Laboratorium Penelitian Terpadu Universitas Udayana adalah analisis kalium pada sampel tanah dengan AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometer*).

Analisis kalium di laboratorium Tanah adalah parameter utama yang sering dilakukan selain nitrogen dan posfor. Disamping sebagai elemen penting dalam komposisi pupuk, ketersediaan kalium pada lahan pertanian akan menentukan kemampuan ketersediannya dalam memberikan sumbangan nutrisi untuk kehidupan tanaman, atau sebagai sumber nutrisi bagi tanaman yang akan dibudidayakan, terutama berperan dalam memperkokoh batang tanaman. Balázs and Sárd (2013), melakukan riset penambahan kalium (K_2O) pada tanah, mampu meningkatkan hasil panen barley daripada lahan yang tidak ditambahkan K dengan peningkatan kadar kalium pada daun (1% menjadi 4,95%). Metode analisis yang tepat akan menghasilkan data yang valid, sehingga sangat diperlukan kegiatan validasi metode uji di

laboratorium Tanah, karena belum pernah dilakukan secara detail sebagai dokumen fisik kalibrasi metode uji, yang sangat dibutuhkan untuk persiapan akreditasi dan memberikan jaminan keyakinan hasil uji yang diperoleh sesuai dengan komponen Kalium pada bahan uji/sampel, dengan nilai ketidakpastian yang kecil, menggunakan AAS.

Metode spektrofotometri serapan atom dilakukan untuk analisis mineral karena memiliki beberapa keunggulan, seperti kepekaan yang tinggi (batas deteksi kurang dari 1 ppm) dan analisis relatif cepat serta sederhana, dan interferensinya sedikit (Gandjar dan Rohman, 2007). Meskipun dapat dilakukan dengan ICP yang lebih modern ataupun dengan spektrofotometer sinar gama (Dwaikat, 2020), namun dari acuan SNI menggunakan AAS, dan pemakaian ICP masih sangat jarang karena biaya operasionalnya yang cukup mahal dibandingkan dengan AAS yang lebih representatif dengan pengukuran mineral tunggal. Metode analisis Kalium pada tanah yang bersumber dari SNI 2803:2012 tentang Pupuk NPK Padat. Konsentrasi standar yang disarankan pada konsentrasi 0;0.5;1;2;5; dan 10 ppm memberikan nilai absorbansi antara 0,0-0,5915, begitupula dengan penelitian Iksen, dkk. 2019, mengukur kadar kalium pada rentang standar larutan seri standar K 2, 4, 6, 8, dan 10 ppm dengan Spektrofotometer Serapan Atom pada panjang gelombang (λ)= 766,50 nm. SNI dengan nomor yang sama tahun 2010 mensyaratkan titik konsentrasi kalium adalah 0;2;4; 8;12;16;20 ppm, yang memberikan nilai absorbansi (0-0.3780). Adanya perbedaan konsentrasi dan besarnya nilai absorbansi maka sangat diperlukan validasi metode pada alat AAS AA-7000 Shimadzu yang ada di laboratorium..

METODE PENELITIAN**Teknik Pengumpulan Data****a. Membuat diagram alir validasi metode uji**

Diagram alir proses validasi metode uji mengacu pada SNI 2803:2012, dengan membuat urutan langkah analisis sesuai panduan validasi metode.

b. Membuat formula perhitungan kadar kalium sampel tanah

Mencantumkan rumus formula perhitungan kadar sampel hasil pengukuran dengan AAS

c. Membuat diagram tulang ikan

Menyusun diagram tulang ikan terhadap faktor-faktor yang mempengaruhi analisis mulai dari standar, alat, serta faktor lain yang berpengaruh.

d. Pembuatan larutan asam nitrat (HNO_3 0,5 M)

Disiapkan labu takar 1000 ml dan diisi aquades 200 ml, dipipet 32.11 mL asam nitrat 65% dan dituang ke labu takar yang sudah berisi aquades, diencerkan hingga volume 1000 mL.

e. Persiapan Standar

Kurva Standar mineral Kalium yang konsentrasinya 1000 ppm dibuat beberapa seri larutan stok (0-20 ppm), dan diencerkan masing-masing menjadi 10 mL menggunakan labu takar dan menghitung nilai intercept, slope, R^2 dan nilai Sy/x dari standar untuk menghitung linieritas, SD, RSD, RSD Horwitz, nilai presisi dan akurasi.

f. Pembacaan sampel dan Standar dengan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) merk AA-7000 Shimadzu

Sampel tanah yang telah diekstraksi dengan asam klorida, yang sudah diencerkan dan disaring dan standar yang telah disiapkan dibaca nilai absorbansinya pada AAS. Data yang

diperoleh dibuat grafik kurva regresi linier hubungan nilai konsentrasi dan absorbansi.

g. Melakukan spike/ adisi pada sampel

Sampel ditambahkan standar yang telah diketahui konsentrasinya dan dibaca pada AAS serapaannya kemudian dikalkulasi untuk menghitung nilai recovery

h. Menghitung nilai LOD dan LOQ

Data absorbansi standar yang sudah terkoleksi dihitung nilai LOD dan LOQ

i. Menghitung ketidkapastian alat ukur yang digunakan, pipet volume, dan labu ukur

Dilakukan dengan cara memperhatikan suhu ruangan analisis dan faktor muai alat ukur

j. Menghitung ketidakpastian dan ketidakpastian yang diperluas

Ketidakpastian dari akurasi, presisi, alat ukur dikalkulasi secara rinci sebelum masuk ke tahap simpulan kegiatan validasi metode. Menghitung ketidakpastian gabungan untuk menyimpulkan valid tidaknya metode uji yang sudah dilakukan pada analisis kalium sampel tanah.

Hasil dan Pembahasan**a. Kurva Standar Regresi Linier**

Hasil penelitian terhadap nilai akurasi menggunakan *Certified Reference Material* (CRM), yaitu standar Kalium solution 1000 ppm (merck). Analisis standar kalium pada konsentrasi 0-8 ppm (Tabel 1), yang ditentukan nilai absorbansi dengan metode spektrofotometri menggunakan AAS AA-7000 Shimadzu memiliki linieritas yang sangat baik dari 3 kali ulangan, dimana nilai koefisien korelasi yang diperoleh rata-rata 0,999. Suatu metode dikatakan memenuhi syarat linieritas jika nilai $R^2 > 0,9900$ (CIPAC 3807). Penelitian uji kalium pada air kran (Dwiputri, dkk. 2021)

menggunakan flame photometry ATS 2005, menyebutkan bahwa konsnetrasi standar kalium dibuat pada konsnetrasi 0.5-25 mg/L, menghasilkan koefisien korelasi R^2 0.9998. Hal ini kemungkinan tipe instrumen yang dipergunakan memiliki nilai sensitifitas yang berbeda dari pada AAS.

Tabel 1. Nilai absorbansi standar Kalium (0-8,0 ppm)

Konsentrasi K (ppm) xi	Pembacaan Absorbansi Standar Kalium		
	U1	U2	U3
0.0	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0132	0.0129	0.0123
1.0	0.0415	0.0383	0.0372
2.0	0.0723	0.0678	0.0662
4.0	0.1519	0.1561	0.1520
8.0	0.3078	0.2972	0.2945

Tabel Tabel 2. Kurva standar, nilaiinieritas (koefisien korelasi, slope, dan intercept)

No	Konsentrasi K (ppm) xi	Absorbansi (y)	xi-x	(xi-x) ²
1	0	0.0000	-2.5833	6.674
2	0.5	0.01280	-0.5800	0.250
3	1	0.03900	1.0000	1.000
4	2	0.06943	2.0185	4.067
5	4	0.15667	3.96200	15.697
6	8	0.29997	7.99600	63.920
Rata-Rata (x)	2.5833		Jumlah	91.549
R (koefisien korelasi)				0.999
Intercept (a)				-8.0619
Slope (b)				0.0360
Syix				0.0960
P				2
N				6
x Sampel				0.8373535
x Standar				2.5833

b. Nilai absorbansi sampel dan Presisi

Hasil pembacaan nilai absorbansi pada sampel tanah yang sudah melalui proses ekstraksi menggunakan asam kuat yang diperoleh dari 2 kali ulangan serta penambahan standar kalium 0,4 ppm (*spike*), diperoleh data seperti Tabel 3. Hasil perhitungan berdasarkan persamaan kurva regresi linier standar kalium dapat dilihat pada Tabel 4.

Presisi dihitung berdasaeakan nilai persentase RPD (*relative percent difference*) ditentukan karena pengukuran dilakukan 2 kali ulangan dan diperoleh nilai sebesar 2,0952 dimana standar

pembandingnya adalah 0,5 dari % CV Horwitz (Tabel 5), yaitu 8,2166, sehingga nilai antar pengulangan dapat diterima, hal ini menunjukkan bahwa presisi bernilai baik, dan rerata pengulangan dapat diterima.

Tabel 3. Rata-rata nilai absorbansi sampel dan sampel + spike

Sampel	Pembacaan Absorbansi sampel			Rata-Rata
	1	2	3	
Agustina 1	0.0298	0.0294	0.0297	0.02963
Agustina 2	0.0294	0.0297	0.0318	0.03030
				Rata-rata
Spike 1	0.0462	0.0437	0.0446	0.04483
Spike 2	0.0446	0.0462	0.0473	0.04603
				Rata-rata
				0.04543

Tabel 4. Hasil perhitungan konsentrasi sampel dan spike

No	Absorbansi sampel	Faktor Pengenceran	Konsentrasi (ppm)	Konsentrasi sebelum x FP
Agustina 1	0.02963	10	0.296312	0.8206
Agustina 2	0.03030	10	0.491267	0.8461
			Rata-Rata	(10*1)
				0.8374
SD				0.0124
(%) RPD				2.0952
p presisi				0.0219
Spike 1	0.04483		1.228588	1.2286
Spike 2	0.04603		1.268178	1.2682
			Rata-Rata	1.2444

Tabel 5. Perhitungan % CV Horwitz

Tahapan	Keterangan	Hasil
a	C (konsentrasi sampel ppm)	0.37353E-07
b	Log C	-6.077091161
c	0.5 x log C	-3.03854558
d	1-c	4.03854558
e	2 ^d	16.43324608
	% CV	8.216623038

c. Akurasi

Ketepatan pengukuran dihitung berdasarkan nilai recovery terhadap sampel yang di tambahkan standar pada konsentrasi (*spike*). Hasil perhitungan persen recovery adalah 99,9%, dikategorikan sangat baik karena interval keberterimaan nilai persen recovery adalah 90-110%.

Tabel 6. Perhitungan Akurasi (% recovery)

No	Konsentrasi Sampel (ppm)	Konsentrasi Sampel + Spike	Konsentrasi Spike (ppm)	Recovery/ akurasi (%)
1	0.0296	1.2286	0.40742565	98.1815
2	0.0461	1.2092	0.40742565	101.6265
			% Recovery rata-rata	99.9040

d. Nilai LoD dan LoQ serta Kadar Kalium pada sampel tanah

Nilai LoD diperoleh dari 3 x nilai intercept dan nilai LoQ (10x nilai intercept) adalah berturut-turut (0,39465 dan 1,3155). Analisis logam kalium pada sampel tanah menggunakan AAS AA 7000 Shimadzu memperoleh kadar limit kuantitasi sebesar 1,3155 ppm, sedangkan limit deteksinya adalah 0.39465 ppm. Hasil perhitungan kadar Kalium pada sampel tanah berdasarkan berat sampel yang ditimbang (2 gram), dan setelah mengalami proses ekstraksi serta pengenceran diperoleh rata-rata 419,32 ppm, sedangkan sebelum diencerkan adalah 41,93 ppm. Nilai rata-rata konsentrasi sampel berada di atas nilai LoD dan LoQ, sehingga nilai dapat diterima. Hasil penelitian Dwiputri dkk memperoleh nilai LoD dan LoQ (3,681 dan 12,27 mg/L) menunjukkan bahwa AAS memiliki limit deteksi kadar jauh lebih rendah dari pada flame fotometer ATS 2005.

Tabel 7. Menghitung kadar Kalium pada sampel tanah

Kode	Berat	Konsentrasi sampel awal	Absoransi	Konsentrasi	FP	Kadar Kalium (K)	Kadar Kalium
	g	mg	ppm	ppm		ppm	ppm (l)
U1	2	2000	200000	0.0298	0.0298	10	41.93
U2	2	2000	200000	0.0383	0.0383	10	42.37
							419.32
							4.38

e. Ketidakpastian Pengukuran Alat Ukur

Nilai ketidakpastian pengukuran pada alat yang digunakan yaitu pipet volume 1 mL dan labu takar 10 mL, diperoleh hasil seperti pada Tabel 8 dan 9, serta ketidakpastian gabungan (Tabel 10). Ketidakpastian labu takar dan pipet volume dipengaruhi oleh faktor muai, dan suhu laboratorium pengujian. Hasil pengukuran diperoleh 0,00427 pada pipet volume 1 mL dan 0,00003675 pada labu takar 10 ml, hal ini menunjukkan bahwa semakin kecil alat ukur maka bias atau error akan semakin besar.

Hasil perhitungan ketidakpastian pengukuran yang memberikan tingkat ketidakpastian terbesar adalah pada kurva kalibrasi, dan presisi. Hal ini disebabkan oleh beberapa faktor yaitu

ketrampilan analis dalam pemipetan larutan dan pembuatan standar, serta kepekaan instrumen terhadap analit yang diuji. Meskipun demikian perhitungan persentase ketidakpastian analisis kalium secara total pada sampel tanah diperoleh seperti Tabel 11, yaitu 5,32%. Nilai ini masih di bawah persyaratan maksimum persentase ketidakpastian 30%, sehingga metode validasi metode analisis Kalium dengan AAS memberikan hasil yang sangat baik dan bisa digunakan untuk analisis sampel.

Tabel 8. Ketidakpastian pipet volume.

No	Parameter	Keterangan
1	Volume Pipet	1 mL
2	Ketidakpastian (x) pada alat	0,01
3	Suhu laboratorium kalibrasi	20 °C
4	Volume sampel dipipet	0,5 mL
5	Suhu laboratorium pengujian	25 °C
6	Konstanta distribusi tingkat kepercayaan	1,73205 (rectangular)
7	μ Kal	0,003464162
8	μ Muai	0,000525
	μ Gabungan	0,00347337

Tabel 9. Ketidakpastian Labu Takar

No	Parameter	Keterangan
1	Labu Takar	10 mL
2	Ketidakpastian (x) pada alat	0,04
3	Suhu laboratorium kalibrasi	20 °C
4	Volume sampel diencerkan	10 mL
5	Suhu laboratorium pengujian	25 °C
6	Konstanta distribusi tingkat kepercayaan	1,73205 (rectangular)
7	μ Kalibrasi	0,023954011
8	μ Muai	0,00021
	μ Gabungan	0,00003675

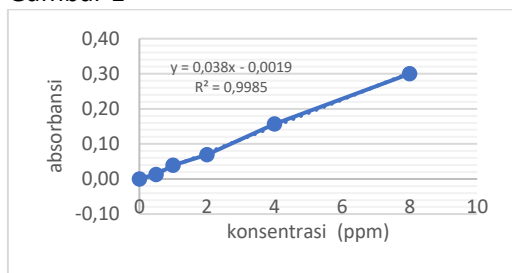
Tabel 10 Gabungan Sumber Ketidakpastian.

Sumber Ketidakpastian (KK)	μ x	x	Satuan	μ x/x	(μ x/x) ²
Volume pipet	0,00346	1,00	mL	0,0035	0,0001
Volume labu ukur	0,02388	10,00	mL	0,0024	0,0001
Presisi	0,02095	1,00	langka satuan	0,0210	0,0004
Kurva kalibrasi	0,11008	0,04	ppm	0,1314	0,01728
			Jumlah		0,01773
			skor		0,13318
KK gabungan			Dikali 2 sampel (A)		1,11605
KK diperluas (ppm)			Diperluas (A x 2)		2,2381

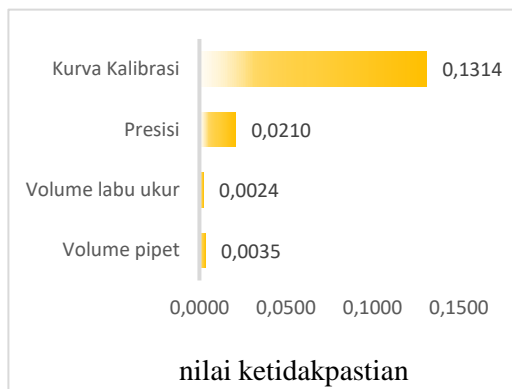
Tabel 11. Persentase ketidakpastian kadar kalium pada sampel

Keterangan	Hasil	Satuan
Hasil	41,90 ± 2,23	ppm
% Ketidakpastian	5,32	%

Gambar 1



Gambar 2



Kesimpulan

Validasi metode analisis Kalium pada sampel tanah dengan AAS berdasarkan SNI 2803:2012 yang telah dikembangkan, memenuhi persyaratan sebagai metode pengujian kalium pada sampel tanah dilaboratorium tanah, dengan nilai dan persentase ketidakpastian pengukuran yaitu 2,23 dan 5,32%.

Saran

Perlu dilakukan validasi AAS menggunakan standar kalium dari zat padat KCl

DAFTAR PUSTAKA

Balázsy A. and Sárd, K. 2013. Potassium Contents in the Main Parts of Spring Barley as Affected by Soil Properties and Nutrient Supply.

Communications in Soil Science and Plant Analysis, 44:696–702.

CIPAC (Collaborative International Pesticides Analytical Council) 3807, "Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations"

Dwaikat, N. 2020. Analysis of Potassium-40 (40K) in Soil Samples from Dhahran City, Saudi Arabia, Using Gamma Spectrometer. Arabian Journal for Science and Engineering

<https://doi.org/10.1007/s13369-020-04863-2>

Dwiputri, A.Y., Fajarwati, F.I. dan Matahelumual, B.C. 2021. Validasi Penentuan Kalium (K) dalam Sampel Air menggunakan Flame Fotometer. IJCR-Indonesian Journal of Chemical Research. DOI : 10.20885/ijcr.vol6.iss1.art3. Vol. 6, No. 1, Hal. 23-31

Gandjar, I. G. dan Rohman, A. 2007. Kimia Farmasi Analisis. Cetakan Pertama. Yogyakarta: Pustaka Pelajar. Hal. 18, 22-23, 298-322.

Harmita, 2004. Review Artikel. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan CaraPerhitungannya.Jurnal Majalah. Ilmu. Kefarmasian, Departemen Farmasi:FMIPA UI, Vol. 1, No. 3.

Iksen. Haro, G. Masfria. 2019. Penetapan Kadar Kalium, Kalsium, dan Natrium pada Daun Kucai (*Allium schoenoprasum* L.) Segar dan Direbus Secara Spektrofotometri Serapan Atom. Journal of Pharmaceutical and Sciences (JPS). Volume 2. No 2.pp. 24-28.

Khopkar, S.M. penterjemah oleh A. Saptoraharjo dan A. Nurhadi. 1990. Konsep Dasar Kimia Analitik.Penerbit Universitas Indonesia. Jakarta.

Mulyati, A.H. dan Sutanto. 2016. Validasi Metode Uji Kadmium Dalam Air Sumur Secara Spektrofotometri Serapan Atom. Ekologia, Vol. 16 No.1 ,April 2016: 31-37.

- Riyanto, 2014. Validasi & Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi. Deepublish, HarmitaYogyakarta.
- Rosmarkam, A dan Yuwono, N.W. 2002. Ilmu Kesuburan Tanah. Kanisius. Yogyakarta
- SNI 17025:2008. Persyaratan Umum Kompetensi Laboratorium Pengujian dan Laboratorium Kalibrasi. Badan Standarisasi Nasional
- Sudjadi, M., I.M. Widjik S., dan M. Soleh. 1971. Penuntun Analisa Tanah. Publikasi No.10/71, Lembaga Penelitian Tanah, Bogor. 166 hlm.
- Suranjit Sarkar & Sanmay Kumar Patra. 2017. Evaluation of Chemical Extraction Methods for Determining Plant Available Potassium in Some Soils of West Bengal, India. Communications in Soil Science and Plant Analysis