

Verifikasi Metode Walkley Black Uji Penetapan Unsur Karbon Organik Pada Pupuk Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit

Verification of the Walkley Black Method Test for Determination of Organic Carbon Elements in Palm Oil Empty Fruit Bunch Waste Fertilizer

Wakhid Khoirul Umar^{a*}, Fandika Agustiyar^b, Aulia Rahma^c

^aTeknik Kimia, Fakultas Industri, UPN Veteran Yogyakarta

^b Teknik Lingkungan, Fakultas Teknologi Mineral, UPN Veteran Yogyakarta

^c PT. Astra Agro Lestari Tbk

Artikel histori :

Diterima 21 Juni 2022
Diterima dalam revisi 12 Juli 2022
Diterima 18 Juli 2022
Online 15 November 2022

ABSTRAK: Tandan Kosong merupakan limbah padat banyak dari pengolahan kelapa sawit yang jumlahnya sangat banyak, namun masih terbatas dalam pemanfaatannya. Salah satu pemanfaatan Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS) adalah sebagai pupuk organik. Verifikasi metode karbon organik dilakukan pada pupuk organik dari limbah TKKS menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan Panjang gelombang 651 nm. Preparasi sampel menggunakan destruksi basah dengan pelarut asam sulfat p.a 98%. Penelitian bertujuan melakukan verifikasi metode pengujian karbon organik pada pupuk TKKS. Penentuan kandungan karbon pada pupuk TKKS ini mengacu pada Association of Analytical Communities (AOAC) dengan metode Walkley Black. Hasil pengujian karbon organik pada pupuk TKKS menunjukkan nilai *correlation coefficient* (r) yang diperoleh sebesar 100% dan untuk nilai % *relative standard deviation* (RSD) sebesar 0,40% berarti nilainya dibawah dari 2/3 CV Horwitz sebesar 4,72. Nilai akurasi dengan nilai 106,99%. Diperoleh *limit of detection* (LOD) sebesar 2,45 dan *limit of quantitation* (LOQ) sebesar 8,17. Nilai limit instrumen diperoleh nilai *limit of detection* (LOD) sebesar 2,49 dan *limit of quantitation* (LOQ) sebesar 8,32, hasil pengujian yang diperoleh menunjukkan bahwa telah sesuai syarat dengan kebetriimaan. Hasil pengujian penentuan karbon organik pada pupuk TKKS menggunakan metode Walkley Black menunjukkan hasil yang valid sehingga metode dapat digunakan untuk pengujian kadar carbon organik pada pupuk TKKS.

Kata Kunci: Karbon Organik, Verifikasi Metode, Tandan Kosong Kelapa Sawit, Walkley Black

ABSTRACT: Many solid wastes from palm oil processing are empty fruit bunches, but their utilization is still limited. one of the uses of Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEFB) is organic fertilizer. The organic carbon method was verified on organic fertilizer from OPEFB waste using a UV-Vis Spectrophotometer. This study aims to verify the method of testing organic carbon on OPEFB fertilizer. Determination of carbon content in OPEFB fertilizer refers to the Association of Analytical Communities (AOAC) with the Walkley Black method. The results of the organic carbon test on OPEFB fertilizer show that the correlation coefficient (r) obtained is 100% , and the % RSD value of 0.40% means that the value is below 2/3 CV Horwitz of 4.72. accuracy with a value of 106.99%. The LOD is 2.45, and the LOQ is 8.17. Therefore, the limit value of the instrument is obtained by the LOD value of 2.49 and the LOQ of 8.32; the test results obtained indicate that it has complied with the conditions with acceptance. The test results for determining organic carbon in OPEFB fertilizer using the Walkley Black method showed valid results, so the method can be used to test organic carbon levels in OPEFB fertilizer.

Keywords: Organic Carbon, Method Verification, Oil Palm Empty Fruit Bunches, Walkley Black

*Corresponding Author: +12-2345678; fax : +2345 678910
Email: wakhidk2@mail.com

1. Pendahuluan

Kelapa sawit (*Elaeis guineensis Jacq*) saat ini memiliki prospek perkembangan yang pesat, seiring dengan meningkatnya luas areal dan produksi kelapa sawit. Hal ini terjadi karena kebutuhan masyarakat yang semakin meningkat. Selama lima tahun dari 2014 hingga 2018, pengembangan kawasan perkebunan kelapa sawit cenderung tumbuh dengan laju pertumbuhan rata-rata 7,89% (Ditjenbun, 2019).

Pada tahun 2018, luas perkebunan kelapa sawit di Indonesia mencapai 14.326.350 hektar, dan total luas perkebunan kelapa sawit terbesar berada di Pulau Sumatera yaitu mencapai 8.047.920 hektar. Indonesia adalah produsen dan peringkat nomor satu di antara eksportir minyak sawit terbesar di dunia. Volume ekspor minyak sawit tahun 2017 sebesar 29.135.179 ton, dan nilai ekspornya sebesar US\$ 20.802.708 (Ditjenbun, 2019).

Menurut Ditjenbun (2019) potensi hasil produksi *Crude Palm Oil* (CPO) di Indonesia sangat besar karena digunakan sebagai bahan baku produk-produk minyak baik untuk makanan mau-pun non makanan. Meningkatnya kebutuhan masyarakat akan kebutuhan produk kelapa sawit mengakibatkan peningkatan pada jumlah produksi kelapa sawit di Indo-nesia dari tahun ke tahun. Perkembangan produksi kelapa sawit dalam bentuk CPO di Indonesia terus mengalami peningkatan sejak tahun 1980, dengan rata-rata pertum-buhan sebesar 11,48% per tahun. Dari ta-hun 2015 produksi CPO Indonesia men-galami peningkatan selama kurun waktu 4 (empat) tahun dari 31 juta ton menjadi 42,9 juta ton pada tahun 2018.

Potensi hasil produksi CPO di Indonesia yang terus mengalami peningkatan berbanding lurus dengan meningkatnya produksi pada tandan buah segar (TBS). Setiap 1 ton TBS yang diolah akan menghasilkan limbah tandan kosong kelapa sawit (TKKS) sebesar 22-23% atau sebanyak 220-230 kg (Lukas et al., 2018). Sehingga dalam kurun waktu 1 jam operasi sebuah pabrik dengan kapasitas pengolahan 100 ton/jam, dapat menghasilkan limbah TKKS sebanyak 22-23 ton (Rahmadi et al., 2014).

Jumlah limbah TKKS yang sangat berlimpah dari setiap proses pengolahan TBS akan menjadi masalah Jika tidak dimanfaatkan dan diolah lebih lanjut. Pengelolaan serta pemanfaatan limbah TKKS masih belum dilakukan secara optimal. Selama ini pemanfaatannya sangat terbatas yaitu dibakar dalam incinerator. Abu dari pembakaran pada proses incinerator dimanfaatkan dalam pembuatan pupuk kalium karena mengandung 30% K₂O. Proses pembakaran TKKS dalam incinerator dapat mengakibatkan pencemaran polusi udara karena menghasilkan abu terbang (*fly ash*) (Rahmadi et al., 2014). Untuk mengurangi pencemaran lingkungan perlu dilakukan penanganan TKKS, salah satunya adalah diolah menjadi pupuk organik tanpa dilakukan pembakaran.

Tandan kosong kelapa sawit memiliki kandungan unsur hara yang dibutuhkan oleh tanaman dan tanah dapat dimanfaatkan sebagai sumber pupuk organik. Jumlah Tandan kosong kelapa sawit yang mencapai 23%

pemanfaatan limbah kelapa sawit tersebut selain digunakan sebagai pupuk organik juga akan memberikan manfaat lain dari sisi ekonomi. Keunggulan pupuk tandan kosong kelapa sawit yaitu: mengandung kalium yang tinggi, tanpa penambahan bahan kimia dan starter, memperkaya unsur hara yang ada di dalam tanah, serta mampu memperbaiki sifat kima, biologi dan fisik. Kadar hara pada pupuk tandan kosong kelapa sawit mengandung C-Organik (51,23%),C/N ratio 26,82 %, K (1,51%), P (0,54 %), N total (1,91%), Ca (0,83 %), Mg (0,09%), dan pH 7,13. Hasil analisis unsur hara pada pupuk tandan kosong kelapa sawit yang dilakukan dalam penelitian ini adalah N (3,62%), P (0,94%), dan K (0,62%) (Hayat & Andayani, 2015).

Karbon organik mempunyai peran yang cukup penting dalam mendukung per-tanian berkelanjutan terutama sebagai in-dikator basis kesuburan tanah, menjaga ketersediaan unsur hara.perbaikan sifat fisik tanah, serta menjaga kelangsungan hidup mikroorganisme tanah (ketersediaan unsur hara esensial bagi pertumbuhan tanaman seperti Ca, N, S, P, Mg, Fe dan Zn juga memiliki keterkaitan dengan kan-dungan karbon menjadi reservoir hara dari akibat dekomposisi bahan organik (Banwart et al., 2014; Farrasati dan Rahutomo, 2020; Hairiah et al., 2011). Selain mempunyai peran dalam menaikkan KTK melalui aktivasi gugus karboksil, karbon juga merupakan sumber energi bagi organ-isme tanah dalam membentuk proses biol-ogis yang menjadi faktor penentu untuk proses transformasi hara (Mccauley, 2009 Banwart et al., 2014). Tanah yang telah digunakan untuk budidaya pertanian cenderung memiliki nilai karbon yang lebih rendah akibat dari penggunaan pupuk anorganik, pengolahan tanah, pestisida yang berlebihan, serta kehilangan biomassa karena terangkut panen (Don et al., 2011; Guillaume et al., 2016).

Pemeriksaan karbon organik dalam pupuk TKKS diperlukan untuk mengetahui kadar yang karbon organik yang ada dalam pupuk TKKS, hasil dari penentuan tersebut bisa digunakan untuk mengestimasi berapa jumlah pupuk yang harus ditambahkan pa-da setiap tanaman kelapa sawit sehingga tidak mengalami kelebihan maupun keku-rangan karbon organik.

Metode analisis yang diterapkan dan dilakukan dalam penelitian ini merupakan metode baku dari Association of Analytical Communities yang telah mengalami perubahan pada prosedur metode unjuk kerja yang digunakan (Chemists, 2002). Metode yang digunakan pada penelitian ini menggunakan metode *Walkey Black*, metode ini sering digunakan untuk menguji kandungan karbon pada pupuk, tetapi belum ada penelitian yang menguji kandungan karbon organik pada pupuk limbah TKKS. Metode pengujian pupuk TKKS perlu diverifikasi terlebih dahulu untuk menentukan dapat atau tidaknya metode tersebut digunakan dalam menangani masalah pengujian yang dihadapi sehingga dapat didapatkan hasil yang valid serta data kinerja yang baik. Hasil verifikasi ini bergantung pada kondi-si dan kompetensi personil serta kemam-puan peralatan yang berbeda-beda. Parameter yang ditentukan dalam verifikasi metode yakni linearitas, presisi, akurasi,

limit of detection (LOD), dan *limit of quantification* (LOQ).

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan terdiri dari Sampel Pupuk Organik dan Bahan Kimia yang digunakan terdiri dari larutan 5000 ppm D (+) Glukosa p.a , Sulphuric Acid p.a 98%, Kalium Dikromat ($K_2Cr_2O_7$) p.a.

2.2 Alat

Peralatan yang digunakan adalah Neraca Analitik, Labu Ukur, Dispenset, Pipet Ukur, Gelas Ukur dan Spektrofotometer *Agilent technology Carry 100 UV-Vis* buatan United States.

2.3 Prosedur Kerja

2.3.1 Persiapan Sampel

Contoh Uji diambil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit yang sudah kering yang contoh uji selanjutnya digiling menggunakan penggiling dengan ukuran 2 milimeter. Ditimbang dengan teliti sebanyak 0,05 gram, selanjutnya memasukkan contoh uji ke dalam labu ukur 100 ml. Ditambahkan 5 ml $K_2Cr_2O_7$ pada contoh uji. Selanjutnya contoh uji didestruksi dengan menggunakan H_2SO_4 p.a 98% dengan volume 7,5 ml. Setelah itu didiamkan selama 30 menit lalu ditera menggunakan aquades sampai tanda batas dan didiamkan semalam.

2.3.2 Pembuatan larutan Stok Standar 5000 ppm D (+) Glukosa

Glukosa p.a ditimbang sebanyak 12,51 gram dan selanjutnya memasukkan glukosa dalam labu ukur 1000 mL lalu diencerkan dengan air bebas ion sampai tanda garis dan dikocok sampai homogen. Larutan ini harus disimpan pada suhu 4 °C dan stabil 1 bulan.

2.3.3 Penentuan Konsentrasi Karbon Organik pada Pupuk Tandan Kosong

Contoh uji yang telah dihomogenkan dan didiamkan selama semalam, kemudian dilakukan pembacaan absorbansi dan pengukuran kadar sampel menggunakan *Spektrofotometer UV Visible Agilent technology Carry 100 UV-Vis* buatan United States dengan panjang gelombang 651 nm, karena larutan standar kalium dikromat pada konsentrasi 0 – 250 ppm dapat menyerap panjang gelombang optimum pada nilai tersebut. Selanjutnya, menghitung nilai linieritas, presisi, akurasi, MDL, IDL secara komputersasi menggunakan *software* Microsoft Excel.

2.4 Metode Verifikasi

2.4.1 Linearitas

Linearitas dalam uji kimia secara umum dapat diperoleh dari hasil hubungan antara konsentrasi analit pada sumbu x dan sinyal analitik atau respon pada sumbu y pada kurva kalibrasi. Hubungan linier antara kedua sumbu tersebut

digambarkan dengan besarnya koefisien korelasi (r) dalam persamaan regresi linier yaitu $Y = ax \pm b$. Hubungan linier yang ideal adalah ketika nilai koefisien korelasi mendekati satu atau nilai b (*intercept*) adalah nol. Nilai a (kemiringan) menunjukkan kepekaan atau kepekaan alat analisis yang digunakan dalam analisis. Linearitas adalah fungsi dari metode analisis yang dapat memberikan respon langsung dan sesuai terhadap konsentrasi analit yang digunakan pada sampel. Linearitas digunakan sebagai *range* kerja atau batas saat mengukur analit menurut konsentrasi analit yang diberikan (Harmita, 2004).

Dibuat larutan deret standar Kalium Dikromat dengan konsentrasi 0; 50; 100; 150; 200; dan 250 ppm dan diukur dengan Spektrofotometri UV-Vis, kemudian dibuat grafik hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi untuk mencari linieritasnya, sehingga dapat dihitung koefisien korelasinya.

2.4.2 Akurasi

Akurasi (kecermatan) adalah nilai hasil pengukuran yang memperlihatkan seberapa dekat hasil dari pengujian terhadap nilai kandungan analit sebenarnya (Harmita, 2004). Ketepatan hasil analisis merupakan faktor penting dalam menentukan kesalahan sistematik dalam pengujian (Gandjar, 2007). Presisi dapat ditentukan dengan membandingkan dengan metode lain, menggunakan *certified reference material* (CRM) atau penambahan standar. Persen perolehan kembali (% *recovery*) yang berasal dari analit yang ditambahkan menunjukkan nilai ketepatan. Sedangkan hasil perbandingan antara nilai perolehan dengan nilai sebenarnya merupakan nilai hasil persentase pemulihan. Berikut merupakan rumus menghitung % *recovery* (Riyanto, 2014) :

$$\% \text{ recovery} = \frac{\text{kosentrasi sampel} + \text{spike} - \text{kosentrasi sampel}}{\text{kosentrasi spike}} \times 100\% \quad (1)$$

Tabel 1. Nilai % *recovery* berdasarkan kosentrasi sampel (Riyanto, 2014).

Analit pada matriks sampel	<i>Recovery</i> yang diterima (%)
10 < A ≤ 100 (%)	98 – 102
1 < A ≤ 10 (%)	97 – 103
0,1 < A ≤ 1 (%)	95 – 105
0,1 x 10 ⁻² < A ≤ 0,1 (%)	90 – 107
100 ppb < A ≤ 1 ppm	80 - 110
10 ppb < A ≤ 100 ppb	60 – 115
1 ppb < A ≤ 10 ppb	40 – 120

Uji akurasi dilakukan dengan menetapkan terlebih dahulu kadar karbon organik pada contoh standar Pupuk Tandan Kosong Kelapa Sawit sebanyak 3 kali ulangan. Spike dilakukan dengan standar 5000 ppm D (+) Glukosa, untuk 1 jenis spike dilakukan dengan kosentrasi 30,0 ppm sebanyak 7 kali ulangan dan untuk variasi spike dilakukan dengan kosentrasi 20; 25; 30; 35; 40 ppm sebanyak 3 kali ulangan, kemudian mengukur menggunakan

Spektrofotometri UV-Vis dengan nilai panjang gelombang 651 nm.

2.4.3 Presisi

Presisi (keseksamaan) merupakan nilai derajat kesesuaian antara hasil yang diuji dengan hasil nilai rata – rata perulangan menggunakan metode tersebut. Percobaan ini setidaknya dilakukan pada enam replica sampel (Harmita, 2004).

Presisi biasanya ditunjukkan dari nilai standar deviasi (SD) dan nilai koefisien variasi (CV) dari pengukuran (Borman dan Elder, 2017). Standar Deviasi digunakan untuk mendeskripsikan pola distribusi data yang ada, sedangkan koefisien variasi digunakan untuk mengetahui perbedaan nilai pengujian yang diperoleh setiap kali pengulangan atau pemeriksaan terhadap sampel yang sama. Selain itu koefisien variasi dipergunakan untuk mengkomparasi kinerja metode yang digunakan, alat, serta pemeriksaan yang berbeda (Sukorini et al., 2010).

Untuk mengetahui presisi dapat dilakukan dengan membandingkan nilai %RSD pengujian dengan %RSD pada ketetapan atau acuan metode yang digunakan (Ulfiati et al., 2017). Apabila tidak memiliki %RSD, maka sebagai alternatif %RSD pengujian dapat dibandingkan dengan nilai %RSD Hortwitz (nilainya harus < 2/3 %RSD Horwitz) (Hafsah et al., 2021). Apabila nilai selisih antara %RSD pengujian dengan nilai 2/3 %RSD Horwitz semakin besar maka menunjukkan hasil yang semakin presisi (Rizalina et al., 2018).

Uji presisi (repeatabilitas) ini dilakukan dengan mengukur sampel standar dan larutan standar induk Karbon Organik 30,0 ppm sebanyak tujuh kali ulangan. Pengulangan dilakukan oleh analis yang sama dan dalam waktu yang tidak berjauhan (dalam hari yang sama). Ripitabilitas diperoleh dengan mencari nilai rata-rata, simpangan baku (standar sehingga dapat dihitung simpangan baku relatif deviasi). Hasil yang diperoleh kemudian diolah untuk menentukan % RSD yang kemudian dibandingkan dengan nilai CV Horwitz. Berikut persamaan 4 dan 5 penentuan nilai presisi :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100\% \quad (3)$$

$$CV \text{ Horwitz} = 2^{1-0,5 \log C} \quad (4)$$

Keterangan :

X_i	= pengukuran contoh uji
\bar{X}	= rata-rata
n	= jumlah pengukuran
SD	= standar deviasi
C	= fraksi konsentrasi
%RSD	= <i>percent relative standard deviation</i>
CV Horwitz	= <i>coefficient variance Horwitz</i>

2.4.4 LOD (Limit of Detection) dan LOQ (Limit of Quantity)

Uji limit deteksi dilakukan untuk mengukur seberapa kecil sebuah konsentrasi yang dapat diukur oleh sebuah

instrumen ataupun untuk mengetahui kecanggihan instrumen terhadap metode analisa yang digunakan.

Pengujian dilakukan dengan mengukur sebanyak 10 larutan standar dengan nilai konsentrasi terendah. Hasil pengukuran harus sama terhadap nilai b pada persamaan garis linear.

Hasil yang diperoleh kemudian diolah untuk mendapatkan rata-rata dan Standar Deviasi (SD). Hasil tersebut dihitung nilai LOD dan LOQ. Penentuan LOD dan LOQ dapat ditentukan dengan persamaan 7 dan 8 berikut :

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_c)^2}{n-2}} \quad (5)$$

$$LOD = \frac{3 \times S_{y/x}}{\text{slope}} \quad (6)$$

$$LOQ = \frac{10 \times S_{y/x}}{\text{slope}} \quad (7)$$

Keterangan :

y_i	= Absorbansi standar yang terukur
y_c	= Absorbansi standar teoritis
n	= Jumlah standar
$slope$	= Nilai kemiringan kurva
$S_{y/x}$	= Selisih taksir standar
LOD	= <i>Limit of Detection</i> (ppm)
LOQ	= <i>Limit of Quantition</i> (ppm)

2.4.5 Instrument Detection Limit (IDL) dan Method Detection Limit (MDL)

Limit deteksi metode dihasilkan dengan mengolah data dari pengukuran blanko. Pengukuran blanko dilakukan sebanyak minimal 7 kali ulangan dengan menggunakan Spektrofotometri UV-Vis, sehingga dapat dihitung nilai konsentrasi limit deteksi metode dari untuk penetapan Karbon Organik Pupuk Organik.

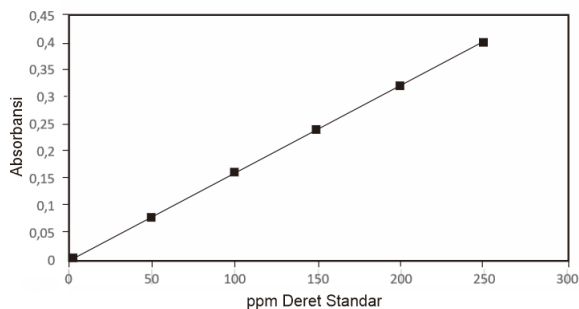
Limit deteksi instrumen dihasilkan dengan mengolah data dari pengukuran standar nol. Pengukuran standar nol dilakukan minimal 7 kali ulangan dengan menggunakan Spektrofotometri UV-Vis , sehingga dapat dihitung nilai konsentrasi limit deteksi instrumen dari penetapan karbon organik pupuk TKKS.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Linearitas

Pengujian linearitas Karbon Organik dilakukan dengan cara mengukur deret standar karbon organik TKKS menggunakan Spektrofotometer UV-Vis Cary 100 dengan nilai panjanggelombang 651 nm. Deret standar kalibrasi dibaca dari satu deret standar, sedangkan dibaca dari tiga deret standar yang diperoleh hasil pengujian.

Dari hasil pengukuran diperoleh slope deret standar sebesar 0,07, nilai *intercept* 0,16, dan nilai *correlation coefficient* didapat sebesar 0,99. Selain itu, diketahui nilai *slope* deret standar sebagai sampel sebesar 0,72, nilai *intercept* yang diperoleh sebesar 0,01 dan nilai *correlation coefficient* (r^2) diperoleh 100% sehingga metode analisis ini dapat digunakan dan sesuai karena menunjukkan nilai *correlation coefficient* > 99 % .



Gambar 1. Kurva Linearitas Karbon Organik

3.2 Akurasi

Dalam pengujian akurasi dilakukan dengan pengukuran sampel standar yang didestruksi dengan larutan H₂SO₄ 98%. Selanjutnya larutan induk 50 ppm ditambahkan untuk *spiking*.

Tabel 2. Hasil penetapan akurasi (% *recovery*) menggunakan larutan *spike*. Kt= Kepekatan Standar (Spike) yang ditambahkan (ppm), Abs= Absorbansi sample+Spike dari kurva baku, Ka= Konsentrasi sample+Spike dari kurva baku (ppm).

Sample	Volume (ml)	Kt	Abs	Ka	(%) Recovery
Spike 1	2,00	60	0,3217	71,80	119,67
Spike 1	2,00	60	0,3064	62,20	103,67
Spike 1	2,00	60	0,3076	62,90	104,83
Spike 2	2,50	75	0,3379	82,00	109,33
Spike 2	2,50	75	0,3443	86,00	114,67
Spike 2	2,50	75	0,3403	83,50	111,33
Spike 3	3,00	90	0,3689	101,50	112,78
Spike 3	3,00	90	0,3750	105,40	117,11
Spike 3	3,00	90	0,3718	103,40	114,89
Spike 4	3,50	105	0,3913	115,60	110,10
Spike 4	3,50	105	0,3531	91,60	87,24
Spike 4	3,50	105	0,3934	117,00	111,43
Spike 5	4,00	120	0,3863	112,50	93,75
Spike 5	4,00	120	0,3913	115,60	96,33
Spike 5	4,00	120	0,3937	117,20	97,67
Rata-rata					106,99

Pengujian akurasi dilakukan dengan 5 variasi spike, pada masing – masing *spike* repliasi dilakukan sebanyak 5 kali dan untuk *spike* ke 3 replikasi dilakukan sebanyak 10 kali. Penambahan *spike* yang terhitung dilakukan dengan teliti. Masing – masing variasi percobaan selanjutnya diambil 3 data yang akan diolah dalam perhitungan persen perolehan kembali (% *recovery*). Tabel 2. Menunjukkan hasil penetapan akurasi (% *recovery*) menggunakan variasi larutan *spike*.

Nilai % *recovery* rerata yang didapat dari hasil pengujian sebesar 106,99 %, nilai % *recovery* melebihi nilai 100 diakibatkan karena kurang ketelitian dalam analisis. Berdasarkan nilai % *recovery* yang didapatkan,

menunjukkan % *recovery* yang baik sehingga telah memenuhi persyaratan yaitu pada range 80 – 120 % (Reich et al., 2007). Tetapi dalam pengukuran juga dijumpai beberapa nilai % *recovery* yang tidak memenuhi persyaratan, hal ini disebabkan oleh ketidak telitian dalam proses *spiking*, kurang maksimal dalam destruksi sampel, dan pengenceran sampel.

3.3 Presisi

Berdasarkan hasil penujian presisi larutan Tabel 4. diperoleh nilai %RSD sebesar 0,4023 . Persyaratan %RSD pengujian RSD < 2/3 CV Horwitz, melalui perhitungan diperoleh nilai 2/3 CV Horwitz sebesar 4,72. Berdasarkan nilai yang diperoleh maka % RSD pengujian (0,40) lebih kecil dari CV Horwitz (4,72) sehingga menunjukkan metode ini memiliki presisi yang baik.

Tabel 4. Hasil Uji Presisi Larutan Standar Karbon Organik Pupuk Tandan Kosong

Kode Sampel	Absorbansi + Spike dari kurva baku	Konsentrasi sampel + spike dari kurva baku (ppm)
Sampel + Spike 1	36,42 x 10 ⁻²	225,6
Sampel + Spike 2	36,23 x 10 ⁻²	224,5
Sampel + Spike 3	36,02 x 10 ⁻²	223,2
Sampel + Spike 4	36,21 x 10 ⁻²	224,3
Sampel + Spike 5	36,23 x 10 ⁻²	224,5
Sampel + Spike 6	36,22 x 10 ⁻²	224,4
Sampel + Spike 7	36,98 x 10 ⁻²	222,9
Rata - rata		224,20
Simpangan Baku (standar Deviasi atau SD)		90,18 x 10 ⁻²
Variansi		81,33 x 10 ⁻²
Simpangan baku relative (RSD)		0,4 x 10 ⁻²
Koefisien variansi (CV dalam % atau % RSD)		40,23 x 10 ⁻²
Konsentrasi		224,20
CV Horwitz <i>Reproducibility</i>		7,08
CV Hortwitz <i>Repeatability</i> (%) – 2/3 CV		4,72

3.4 Limit Deteksi dan Limit Kuantitasi

Method Detection Limit pada pengujian disini bermaksud untuk menguji limit deteksi yang mampu dilihat oleh metode ini sendiri.

Tabel 5. Data Hasil Uji Metode Limit Deteksi

No.	Konsentrasi Std. Nol dari kurva baku (ppm)	Absorban Std. Nol dari kurva baku (Y)	Y hitung	(Y hitung - Y _i) ²
1	-0,20	-0,1 x 10 ⁻²	-0,12 x 10 ⁻²	1,28E-06
2	-0,20	-0,1 x 10 ⁻²	-0,12 x 10 ⁻²	1,28E-06
3	-0,20	-0,1 x 10 ⁻²	-0,12 x 10 ⁻²	1,28E-06
4	-0,20	-0,2 x 10 ⁻²	-0,12 x 10 ⁻²	1,06E-06
5	-0,30	-0,2 x 10 ⁻²	-0,14 x 10 ⁻²	1,42E-06
6	-0,30	-0,2 x 10 ⁻²	-0,14 x 10 ⁻²	1,42E-06
7	-0,30	-0,3 x 10 ⁻²	-0,14 x 10 ⁻²	1,19E-06
Jumlah (Y _{hit} -Y _i) ²				8,92E-06
Jumlah (Y _{hit} -Y _i) ² /(n-2)				1,78E-06
s(y/x) ²				0,13 x 10 ⁻²
sy/x				0,83
LOD 3 xSD (IDL)				2,49
LOQ 10 xSD (IDL)				8,32

Pengujian ini menggunakan 7 sampel blanko yang diberi perlakuan seperti destruksi dan pengenceran sama seperti sample yang lainya kemudian sample ini diukur dengan Spektrofotometri UV-Vis Carry 100 dan hasilnya dibandingkan dengan *Instrument Detection Limit*.

Nilai limit deteksi metode tersebut menunjukkan konsentrasi terkecil dari analit yang dapat ditentukan dengan tingkat presisi dan akurasi sesuai dengan *range* nilai yang ditetapkan pada metode yang disepakati atau ditetapkan . Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai Limit Deteksi Metoda (LOD) sebesar 2,49 dan Limit Kuantitasi (LOQ) sebesar 8,32.

Instrument Detection Limit adalah pengujian yang dilakukan untuk menguji limit deteksi yang bisa diukur oleh instrumen tersebut. Pengujian ini dilakukan dengan menguji sample standar 0, sample standar 0 adalah standar yang digunakan untuk menentukan titik 0 atau konsentrasi awal pada instrumen Spektrofotometri UV-Vis Carry 100. Dilakukan sebanyak 7 kali dengan Spektrofotometri UV-Vis Carry 100, hasilnya dibandingkan dengan Method Detection Limit.

Tabel 6. Data Hasil Uji Limit Deteksi Instrumen

No.	Konsentrasi Blanko Sampel (ppm)	Absorban Blanko Sampel (Y)	Y hitung	(Y hitung - Y _i) ²
1	-0,20	-0,0001	0,0012	1,28E-06
2	-0,20	-0,0001	0,0012	1,28E-06
3	-0,20	-0,0001	0,0012	1,28E-06
4	-0,20	-0,0001	0,0012	1,28E-06
5	-0,10	0,0000	0,0011	1,14E-06
6	-0,20	-0,0002	0,0012	1,06E-06
7	-0,20	-0,0001	0,0012	1,28E-06
Jumlah (Y _{hit} -Y _i) ²				8,59E-06
Jumlah (Y _{hit} -Y _i) ² /(n-2)				1,72E-06
s(y/x) ²				0,13 x 10 ⁻²
sy/x				0,81
LOD 3 xSD (IDL)				2,45
LOQ 10 xSD (IDL)				8,17

Nilai Limit Deteksi Instrumen tersebut menunjukkan konsentrasi terkecil yang dapat terukur oleh instrumen dari sampel yang diuji dengan metode ini. Jika konsentrasi yang terukur di bawah nilai tersebut, tidak dapat dipercaya sebagai analit yang terukur. Nilai limit kuantitasi menunjukkan nilai yang dipercaya menunjukkan konsentrasi analit yang terkuantitasi yang dapat terukur oleh alat. Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai *Limit of Detection* (LOD) sebesar 2,45 dan *Limit of Quantitation* (LOQ) sebesar 8,17.

3.5 Hasil Kesesuaian Metode

Hasil dari parameter verifikasi metode walkley black uji penetapan unsur karbon organik pada pupuk limbah tandan kosong kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Hasil verifikasi metode walkley black uji penetapan karbon organik pada TKKS

Parameter	Standar Keberterimaan	Hasil	Kesesuaian
Linearitas	> 0,9900	1,0000	Sesuai
Akurasi	% recovey (80-120)%	108,98	Sesuai
Akurasi Variasi Spike	% recovey (80-120)%	106,99	Sesuai
Presisi	% RSD < 2/3 CV Horwitz	0,40 < 4,72	Sesuai

Berdasarkan hasil validasi pada Tabel 7 menunjukkan bahwa verifikasi metode walkley black uji penetapan unsur karbon organik pada pupuk limbah tandan kosong kelapa sawit memberikan hasil yang baik, dikarenakan semua parameter yang diujikan pada proses verifikasi memberikan nilai yang memenuhi syarat keberterimaan dari masing-masing komponen.

4. Kesimpulan

Berdasarkan verifikasi metoda penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penetapan unsur karbon organik dalam pupuk tandan kosong kelapa sawit dapat dilakukan metode walkley black, ditunjukkan dari nilai parameter kinerja analitik seperti nilai koefisien korelasi (r) 100%, *repeatability* sebagai (% RSD) adalah 0,4023 % dengan nilai 2/3 % CV Horwitz adalah 0,40 %, akurasi (% recovery) variasi Spike 106,99%. Nilai limit metode diperoleh (LOD) sebesar 2,45 dan nilai limit kuantitasi (LOQ) sebesar 8,17. Nilai limit instrumen diperoleh (LOD) sebesar 2,49 dan nilai limit kuantitasi (LOQ) sebesar 8,32, hasil ini memenuhi syarat keberterimaan, sehingga verifikasi metode walkley black uji penetapan unsur karbon organik dalam pupuk tandan kosong kelapa sawit dinyatakan valid.

Daftar Pustaka

- Banwart, S. A., Noellemeyer, E., & Milne, E. (2014). *Soil carbon: Science, management and policy for multiple benefits* (Vol. 71). CABI.
- Borman, P., & Elder, D. (2017). Q2 (R1) validation of analytical procedures. *ICH Quality Guidelines*, 5, 127–166.
- Chemists, A. O. A. (2002). *Official methods of analysis of the AOAC International*. Arlington.
- Ditjenbun (Direktorat Jenderal Perkebunan). (2019). *Statistik Perkebunan Indonesia 2018 - 2020*. Kementrian Pertanian.
- Farrasati, R., & Rahutomo, S. (2020). *C-organik Tanah di Perkebunan Kelapa Sawit Sumatera Utara: Status dan Hubungan dengan Beberapa Sifat Kimia Tanah Substitusi pupuk MoP View project Remote sensing and precision practices in oil palm plantation View project*. <https://doi.org/10.21082/jti.v43n2.2019.157-165>
- Gandjar, I. G. R. A. (2007). *Kimia Farmasi Analisis*. http://library.fmipa.uny.ac.id/opac/index.php?p=show_detail&id=4406&keywords=
- Hafsah, H., Juniar, E., & Lismawati, L. (2021). Estimasi Ketidakpastian Pengukuran Pada Metode Analisa

- Proksimat di Laboratorium Kimia Hasil Pertanian Universitas Sriwijaya. *Jurnal Penelitian Sains*, 23(2), 61–66. <https://doi.org/10.56064/jps.v23i2.616>
- Hairiah, K., Dewi, S., Agus, F., Velarde, S., Ekadinata, A., Rahayu, S., & Van Noordwijk, M. (2011). *MEASURING CARBON STOCKS Across Land Use Systems A Manual*. www.worldagroforestrycentre.org
- Harmita. (2004). Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode Dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, 1(3), 1. <https://doi.org/10.7454/psr.v1i3.3375>
- Lukas, A., Ngudiwaluyo, S., Mulyono, H., Rosyadi, I., Noor, I. M., & La Teng, P. N. (2018). Analisis Finansial Pemanfaatan Limbah Tandan Kosong Kelapa Sawit Menjadi Biokar Untuk Media Tanam. *Jurnal Industri Hasil Perkebunan*, 13(1), 37. <https://doi.org/10.33104/jihp.v13i1.3733>
- Reich, E., Blatter, A., Jorns, R., Kreuter, M., & Thiekötter, K. (2007). An AOAC peer-verified method for identification of Echinacea species by HPTLC. *JPC - Journal of Planar Chromatography - Modern TLC*, 15(4), 244–251. <https://doi.org/10.1556/JPC.15.2002.4.1>
- Riyanto, P. D. (2014). *Validasi & Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*. DEEPUBLISH.
- Rizalina, H., Cahyono, E., Mursiti, S., Nurcahyo, B., & Supartono, S. (2018). Optimasi Penentuan Kadar Metanol dalam Darah Menggunakan Gas Chromatography. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 7(3), 254–261. <https://doi.org/10.15294/IJCS.V7I3.26299>
- Sukorini, U., N., D. K., M., R., & J, B. H. P. (2010). *Pemantapan Mutu Internal Laboratorium Klinik*. Alfa Media.
- Ulfiati, R., Purnami, T., & Karina, R. M. (2017). Faktor Yang Mempengaruhi Presisi Dan Akurasi Data Hasil Uji Dalam Menentukan Kompetensi Laboratorium (The Factor that Affect the Precision and Accuracy of Test Result Data within Determine the Laboratory Competency Level). *Lembaran Publikasi Minyak Dan Gas Bumi*, 51(1), 49–63.